

THESE

Préparée dans le cadre d'une cotutelle de thèse Tlemcen-Dunkerque
Pour l'obtention du Grade de
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE
TLEMCEN**

Faculté des Sciences

et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU LITTORAL CÔTE D'OPALE
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Présentée par :

M^{elle} Zohra BAILICHE

**Synthèse de nanoparticules d'or supportées sur oxydes
mésoporeux. Application à l'oxydation de composés
organiques volatils modèles**

Soutenue le : /...../ 2013 devant le jury composé de :

Président : Mr. Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM Professeur à l'Université A.B. de
Tlemcen

Examineurs :

Mr. Abdelkader BENGUEDDACH Professeur à l'Université d'Es-Sénia d'Oran

Mme. Sophie FOURMENTIN Professeur à l'ULCO (Dunkerque)

Mr. Renaud COUSIN Maitre de Conférences à l'ULCO (Dunkerque)

Directeurs de Thèse :

Mme Leïla CHERIF Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Mr. Stéphane SIFFERT Professeur à l'ULCO (Dunkerque)

« Tout ce long tâtonnement, c'est la science. La science est l'asymptote de la vérité. Elle approche sans cesse et ne touche jamais »

Victor Hugo

La science ? Après tout, qu'est-elle, sinon une longue et systématique curiosité ?

André Maurois in La Terre Promise

DEDICACES

À la mémoire de mon père et de mon grand père

À ma très chère mère et ma très chère grand-mère

À mes chers frères et oncles

À ma chère sœur et à mes chères tantes

À mes chères amis Rokja, Nawel, Driss, Amina, Ouahiba, Mamia,

À tous ceux qui me sont chers

À tous ceux qui m'ont encouragée et soutenue durant ce travail

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen et au sein de l'Unité de chimie environnementale et interactions sur le vivant (UCEIV), de l'Université du Littoral-Côte d'Opale.

*Je tiens à remercier vivement le Professeur **Redouane Bachir** pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

Mes remerciements les plus vifs vont au Professeur Pirouz Shirali, Directeur de l'UCEIV pour m'avoir accueillie au sein de son Unité.

*Je tiens à remercier Mme **Leïla.Chérif**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir acceptée au sein de son équipe, pour m'avoir encadrée, dans d'excellentes conditions, durant ces trois années de thèse. Je la remercie pour la formation scientifique et technique qu'elle m'a apportée et pour ses qualités humaines; son soutien et sa confiance ont permis de mener à bien et à terme ce travail. Je suis sincèrement très heureuse de l'avoir eue comme Directrice de thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr **Stéphane Siffert**, Professeur à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, pour m'avoir acceptée au sein de son équipe, pour tout ce qu'il m'a apporté durant mon séjour au laboratoire; son intérêt et son soutien envers ce travail et surtout la confiance et la gentillesse qu'il m'a manifestées pendant ma formation au laboratoire.*

*Je remercie très chaleureusement Mme **Sophie Fourmentin**, Professeur à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, pour ses conseils avisés, son soutien, sa gentillesse et sa précieuse aide lors des tests de photodégradation du phénol et pour l'intérêt qu'elle a porté aux résultats de ces expériences.*

*Je suis extrêmement honorée que Mr **Abderrahim Choukchou-Braham**, Professeur à l'université de Tlemcen ait accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Mr **Abdelkader Bengueddach**, Professeur à l'Université d'Es-Sénia d'Oran, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et également pour toute l'aide qu'il m'a apportée.*

*Je remercie vivement Mme **Sophie Fourmentin**, Professeur à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Mr **Renaud Cousin**, Maître de Conférences à l'Université du Littoral-Côte d'Opale, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.*

Sommaire

Introduction générale	1
Références.....	5
I. Rappel bibliographique	6
I.1. Les composés organiques volatils	7
I.1.1. Généralités sur les composés organiques volatils	7
I.1.2. Sources d'émission des COV.....	7
I.1.3. Les effets des émissions de COV.....	11
I.1.4. Les traitements.....	14
I.1.5. Le choix d'une technique de traitement.....	15
I.2. Oxydation catalytique de mélanges de COV	16
I.2.1. Effet de mélange	16
I.2.2. Effet de l'eau.....	18
I.2.3. Effet de la structure du COV.....	19
I.3. Les catalyseurs d'oxydation	20
I.3.1. Métaux nobles.....	20
I.3.2. Oxyde de métaux	21
I.4. La Catalyse par l'or	22
I.4.1. Propriétés physiques et chimiques de l'or.....	22
I.4.2. Méthodes de préparation.....	24
I.4.2.1. Dépôt-précipitation.....	26
I.4.2.2. Coprécipitation	26
I.4.2.3. Adsorption ionique.....	27
I.4.2.4. Voie colloïdale	28
I.4.2.5. Autres méthodes.....	28
I.5. Spéciation de l'acide tétrachloroaurique	29
I.6. Stabilité des catalyseurs or supportés	30
I.7. Le choix du support	31
I.8. Références	32
II. Techniques expérimentales	37
II.1. Introduction	38
II.2. Diffraction des Rayons (DRX)	38
II.2.1. Principe	38
II.3. Mesure des surfaces spécifiques et volumes poreux (BET)	39
II.3.1. Principe	40
II.4. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)	43
II.5. Spectroscopie UV-Visible	44
II.6. Réduction en Température Programmée (RTP)	44
II.7. Microscopie Electronique à Transmission (MET)	44
II.8. Test d'oxydation du toluène	45
III. Synthèse et caractérisation des oxydes mésoporeux et des catalyseurs Au/oxyde mésoporeux	48
III.1. Rappel bibliographique sur les matériaux mésoporeux	49
III.2. Matériaux mésoporeux du type SBA-15	49
III.2.1. Procédé général de synthèse:.....	49
III.2.2. Méthodes d'élimination de l'agent structurant:.....	50
III.2.3. Stabilité hydrothermale	51
III.3. Mésophases non siliciques :	52

III.4. Synthèse et caractérisation des oxydes mésoporeux	57
III.4.1. Préparation des oxydes (CeO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂).....	57
III.4.1.1. Synthèse de la SBA-15.....	57
III.4.1.2. Synthèse des oxydes mésoporeux réductibles CeO ₂ , Fe ₂ O ₃	58
III.4.1.3. Synthèse de l'oxyde mésoporeux réductible TiO ₂	58
III.4.2. Résultats:.....	58
III.4.2.1. Diffraction des rayons X:.....	58
III.4.2.2. Etude par adsorption d'azote:.....	59
III.4.2.3. Réduction en Température Programmée (H ₂ -RTP).....	61
III.5. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde mésoporeux	62
III.5.1. Préparation des catalyseurs:.....	62
III.5.2. Caractérisation des catalyseurs.....	63
III.5.2.1. Catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de cérium (Au/CeO ₂).....	63
Influence du temps de maturation.....	63
Influence de la concentration initiale de HAuCl ₄	68
Influence de la température de calcination.....	72
Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH).....	76
Influence de la teneur en or.....	80
III.5.2.2. Catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de Titane (Au/TiO ₂).....	85
Influence du temps de maturation.....	85
Influence de la concentration initiale de HAuCl ₄	90
Influence de la température de calcination.....	94
Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH).....	98
Influence de la teneur en or.....	101
III.5.2.3. Catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de Fer (Au/Fe ₂ O ₃).....	106
Influence du temps de maturation.....	106
Influence de la concentration initiale de HAuCl ₄	110
Influence de la température de calcination.....	114
Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH).....	116
Influence de la teneur en or.....	121
III.6. CONCLUSION :	126
IV. Applications catalytiques : oxydation du toluène et oxydation du phénol.....	130
IV.1. Oxydation du toluène en phase gazeuse	134
IV.1.1. Introduction.....	134
IV.1.2. Oxydation du toluène sur oxyde mésoporeux.....	134
IV.1.3. Oxydation du toluène sur les catalyseurs Au/ oxyde mésoporeux.....	136
IV.1.4. Stabilité du catalyseur 1%Au/CeO ₂	149
IV.1.5. Références.....	151
IV.2. Oxydation du phénol.....	152
IV.2.1. Introduction.....	152
IV.2.2. Les procédés d'oxydation avancés.....	152
IV.2.2.1. Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	153
IV.2.2.2. Effet du pH.....	154
IV.2.2.3. Influence du rapport de concentration des réactifs $r = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$	154
IV.2.2.4. Influence de la concentration du catalyseur.....	155
IV.2.3. Procédé photo-Fenton :.....	155
IV.2.3.1. Photolyse des complexes de Fe(III) avec les composés organiques.....	156
IV.2.4. Applications des procédés Fenton et photo-Fenton.....	156
IV.2.4.1. Les limitations des procédés Fenton.....	157
IV.2.4.2. Les Procédés Fenton hétérogènes.....	158
IV.2.5. Préparation des matériaux mésoporeux de type FeSBA-15.....	158
IV.2.5.1. Préparation du matériau mésoporeux SBA-15.....	159
IV.2.5.2. Préparation des matériaux mésoporeux à base de fer:.....	159
IV.2.6. Caractérisations :.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.6.1. Etude par diffraction des rayons X.....	161
IV.2.6.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	163
IV.2.6.3. Etude par adsorption d'azote:.....	164
IV.2.6.4. Caractérisation par spectroscopie UV visible.....	165

IV.2.7.	Oxydation du phénol par les procédés Fenton et photo-Fenton	168
IV.2.7.1.	Mode opératoire	168
IV.2.7.2.	Oxydation du phénol par procédé Fenton.....	169
IV.2.7.3.	Stabilité des catalyseurs aux cours des tests catalytiques successifs	173
IV.3.	Conclusion :	174
IV.4.	References	178
	<i>Conclusion générale</i>	<i>181</i>

Introduction générale

Les composés organiques volatils (COV) forment une classe de polluants atmosphériques très importante à cause de leur pouvoir de destruction de la couche d'ozone. De plus, certains de ces composés peuvent avoir une toxicité directe aigue ou chronique sur la santé.

L'oxydation catalytique est une technique prometteuse pour l'élimination des COV car elle permet d'abaisser la température de traitement utilisée dans la combustion thermique des COV (habituellement utilisée) et également d'opérer sur des faibles quantités de COV qui ne peuvent pas être traitées facilement par combustion thermique.

Les catalyseurs à base d'or se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques hétérogènes : Oxydation du monoxyde de carbone, Synthèse du méthanol, Réduction des oxydes d'azote, Oxydation du méthane, Oxydation des composés organiques volatils.....

L'immense intérêt pour les propriétés catalytiques de l'or et le nombre sans cesse croissant de publications permettent d'envisager des applications potentielles dans l'industrie chimique, le contrôle de la pollution ou dans les piles à combustibles.

L'obtention de nanoparticules d'or très bien dispersées est cruciale pour la production de catalyseurs performants à l'or. L'obtention de nanoparticules d'or nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.

Pour cela, le choix du support est très important car il ne permet pas seulement de stabiliser les nanoparticules d'or métallique mais également de fournir, par l'interaction métal –support, des sites actifs participant à la réaction.

Dans cette optique, le premier volet de la thèse concerne la préparation contrôlée des catalyseurs à base d'or supporté sur différents oxydes mésoporeux. Créer de la porosité dans des oxydes de métaux de transition est depuis longtemps un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides. Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique qui conduit souvent à une activité plus importante grâce à une dispersion accrue des sites actifs, des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille ou de forme à la réaction. La découverte des Matériaux aux Tensioactifs Structurants (MTS) par les chercheurs de Mobil en 1992 [1, 2] a suscité dans la communauté scientifique un énorme intérêt à cause de leurs surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 1,5 à 10 nm. Rapidement, conscients du potentiel de pouvoir mésostructurer la matière afin d'obtenir des surfaces spécifiques élevées et un contrôle sur l'organisation, la taille et la distribution des mésopores, les chercheurs ont adapté le schéma de synthèse des MTS siliciques à de nombreux autres oxydes. De par la taille de leurs pores, les matériaux mésoporeux présentent les propriétés

remarquables liées à l'échelle nanométrique tout en complétant le domaine d'application des zéolithes.

Le premier objectif de ce premier volet concerne la synthèse de TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 mésoporeux via deux stratégies de synthèse Soft et hard template en utilisant respectivement comme agents structurants le tribloc copolymère (Pluronic 123) et la silice mésoporeuse SBA-15. TiO_2 est l'un des supports les plus fréquemment utilisés pour les catalyseurs à base d'or. L'oxyde de cérium est quant à lui sélectionné pour sa capacité à améliorer le transfert de l'oxygène vers la phase active et à induire de fortes interactions métal/support permettant de stabiliser la phase active. Ces propriétés sont bien connues dans le cas des réactions d'oxydation en phase gaz et sont déjà mises à profit industriellement dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz d'échappement automobile. L'oxyde de fer est utilisé industriellement depuis l'origine de la catalyse à la fin du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle ; l'oxyde de fer est -comme CeO_2 et TiO_2 - un oxyde réductible ; les métaux supportés sur les oxydes réductibles montrent des interactions fortes [3-5] ce qui explique le choix de ces oxydes. Notons que l'utilisation des oxydes mésoporeux permet d'allier d'une part les propriétés spécifiques de chacun des oxydes et d'autre part les avantages d'une mésostructure.

Le deuxième objectif de ce premier volet est d'étudier l'influence de divers paramètres sur l'état final des catalyseurs Au/ oxyde mésoporeux.

Le deuxième volet de cette étude concerne les applications catalytiques des matériaux nanostructurés, ce volet étant divisé en deux parties :

La première partie concerne l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène, sur les catalyseurs Au/oxydes mésoporeux. Nous avons étudié l'influence des paramètres liés aux caractéristiques des catalyseurs, sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs préparés.

La deuxième partie de ce deuxième volet concerne l'application des matériaux nanostructurés à base de fer dans l'oxydation d'une molécule organique modèle, le phénol, par des réactions de type Fenton et photo Fenton. Nous avons étudié l'influence des paramètres liés aux caractéristiques des catalyseurs, sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs préparés. Dans les réactions d'oxydation, les catalyseurs homogènes posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Ces dernières années, l'attention a été axée sur le développement de catalyseurs hétérogènes de type Fenton; c'est dans cette optique que s'inscrit la deuxième partie des applications catalytiques.

Ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les composés organiques volatils et la catalyse par l'or. Le chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre concerne la préparation et la caractérisation des oxydes mésoporeux et des catalyseurs Au/oxyde mésoporeux. Le chapitre IV concerne les applications catalytiques, d'une part de Au/oxyde mésoporeux dans la réaction d'oxydation du toluène en phase gazeuse et, d'autre part des matériaux mésoporeux à base de fer dans la dégradation du phénol par le procédé Fenton et Photo-Fenton.

Références

- [1] C.T.Kresge , M .E.Leonowickz ,W. J. Roth , J.C. Vartuli and J.S.Beck, *Nature*, 359 (1992)710.
- [2] J.S.Beck , J.C. Vartuli , W. J. Roth , M .E.Leonowickz , C.T.Kresge , K.D .Schmitt, C.T.W.Chu , D.H.Olson ,E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B. Higgins, J.Lshlenker, *J.Am.Chem.Soc*, 114 (1992)1834.
- [3] G. C.Bond, in *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, B. Imelik et al. (Editors), (1982)1.
- [4] M. Haruta, *CATTECH*,6(2002) 102.
- [5] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 172.

I. Rappel bibliographique

I.1. Les composés organiques volatils

I.1.1. Généralités sur les composés organiques volatils

Les COV sont des substances organiques formées essentiellement de carbone (C) et d'hydrogène (H) et accessoirement des éléments O, S, P, N, Cl. Ils passent facilement à l'état de gaz en raison de leurs pressions de vapeur assez importantes [1]. Le méthane (CH₄), le CO, le CO₂ et les carbonates ne sont pas repris dans la définition de ces substances. Le méthane est un composé organique naturellement présent dans l'air ambiant, c'est pourquoi on le distingue des composés organiques volatils dits « non méthaniques » (COVNM) [2].

Toutefois, il n'y a pas d'accord international sur une définition exacte des COV.

La plupart des définitions reposent sur les propriétés physiques et chimiques de ces composés : le point d'ébullition, l'équilibre gaz/liquide ou la tension de vapeur.

La propriété qui est généralement prise en compte est la pression de vapeur saturante.

En Europe, la Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999, définit les COV comme des produits chimiques organiques dont la pression de vapeur est au-dessus de 10 Pa à 20°C [3]. Aux Etats-Unis, sous l'influence des problèmes environnementaux, on appelle COV l'ensemble des composés organiques qui contribuent à la création de l'ozone photochimique et dont la pression de vapeur est au-dessus de 13,3 Pa à 25°C [4].

Il est difficile de dresser une liste exhaustive des COV à cause des divergences existant au niveau de la définition de ces composés.

I.1.2. Sources d'émission des COV

Les COV sont largement utilisés dans l'industrie pour leur capacité à s'évaporer après utilisation à des fins de nettoyage, d'application de pigments et de solvant [5]. On retrouve souvent les mêmes familles de COV selon les applications (Tableau I-1). Les concentrations rencontrées sont très variables selon les domaines, évoluant dans une large gamme de quelques centaines de milligrammes par mètre cube à plusieurs grammes par mètre cube d'air. Des concentrations de 5 à 10 g.m⁻³ sont classiquement mesurées lors du dégraissage de pièces métalliques alors que pour l'application de peinture en cabine, les valeurs varient de 20 à 500 mg.m⁻³ [6]. Les sources d'émission de COV sont donc nombreuses (Figure I-1) et les secteurs d'activités correspondant peuvent être recensés par année [7].

Tableau I-1: Familles de COV et secteurs d'activité [5]

Secteurs d'activité	Familles de solvant
Traitement de surface : (aéronautique, automobile, mobilier)	
Dégraissage	Composés chlorés
Peinture	Aliphatiques, aromatiques, alcools,
Imprimerie de labeur :	Toluène
Impression	
Chimie, pharmacien pétrochimie :	
Extraction	Chlorés (dichlorométhane)
Séchage	Cétones, alcools
Stockage de produits	Divers
Fabrication peintures, encres, colles :	
Extraction	Aromatiques, esters
Malaxage	
Industrie du caoutchouc, pneumatiques, joints :	
Extraction des malaxeurs	Chlorés (trichlorométhane)
Collage, vulcanisation	Aliphatiques
Textile :	
Nettoyage à sec	Chlorés (perchloroéthylène)
Enduction	Aliphatiques, aromatiques, plastifiants
Impression	Aromatiques, cétones, alcools,
Agroalimentaire :	
Séchage	Chlorés (dichlorométhane)
Malaxage de produit	Alcools
Extraction	Amines

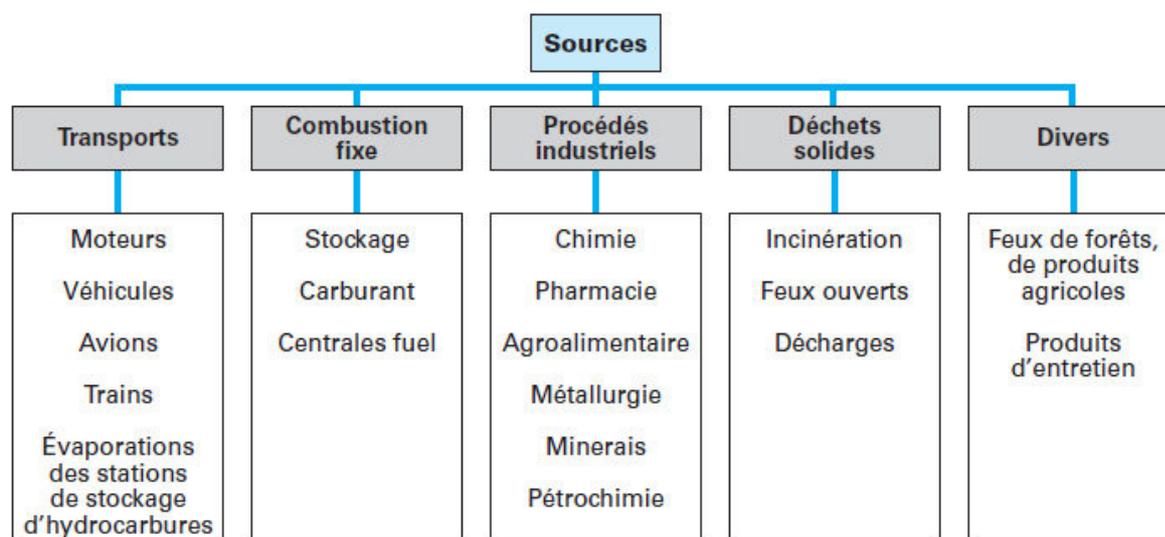


Figure I-1 : Inventaire de quelques sources d'émissions de COV [6]

Les émissions de COVNM de la France métropolitaine atteignent en 2011 les 734 kt ; ce niveau a légèrement baissé en 2012 (figure I.2). Ces émissions ont fortement baissé depuis 1988 (-1 927 kt soit une diminution de 72% sur la période). La répartition des émissions par secteur d'activité a également fortement évolué entre 1988 et 2011. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec 42% des émissions totales alors qu'en 2010, celui-ci (dont les voitures particulières essence catalysées) ne représente plus que 13% des émissions totales (3^{ème} position).

En 2011, le résidentiel/tertiaire est le premier secteur avec 38% des émissions totales. L'utilisation de solvants à usage domestique ou dans le bâtiment (peintures, colles, etc.) est la principale source de ces émissions. La combustion du bois dans les petits équipements domestiques contribue également significativement.

L'industrie manufacturière (dont le sous-secteur de la construction et divers industries manufacturières) occupe la seconde position avec 36% des émissions en 2011, essentiellement du fait de l'utilisation de peintures.

Les autres secteurs sont les autres transports (5%) puis la transformation de l'énergie (5%) et enfin l'agriculture/sylviculture (4%).

Toutes les émissions des sources biotiques de l'agriculture et des forêts sont présentées hors total national conformément aux règles de comptabilisation de la CEE-NU/NEC (de 1 263 à 1 707 kt/an sur la période).

Ces émissions "hors bilan" contribuent cependant, comme les précédentes, aux réactions photochimiques dans l'atmosphère qui conduisent en particulier, à la formation d'ozone troposphérique. La combustion des énergies fossiles dans les installations de combustion fixes est une faible source d'émission de COVNM alors que la biomasse consommée dans les petites installations de combustion domestiques est une source plus importante.

La baisse des émissions entre 1988 et 2010 se décline ainsi par secteur d'activité :

- -92% (-1 069 kt) dans le transport routier, suite principalement à l'équipement des véhicules essence en pots catalytiques depuis 1993 qui deviennent de plus en plus performants mais aussi à la part croissante de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM,
- -81% (-169 kt) dans la transformation d'énergie suite aux progrès obtenus dans le stockage et la distribution des hydrocarbures,

- -54% (-309 kt) dans l'industrie manufacturière suite, d'une part, aux progrès réalisés dans de nombreux secteurs pour réduire les émissions de solvants à la source et, d'autre part, à la mise en œuvre de techniques de réduction sur certains procédés,
- -57% (-367 kt) dans le résidentiel/tertiaire, suite à la substitution des produits contenant des solvants par des produits à plus faible teneur ou sans solvant et aux progrès accomplis dans le domaine de la combustion de la biomasse du fait du renouvellement du parc par des appareils plus performants et moins émetteurs.

Le niveau d'émission de 2010 (852 kt) est largement en-dessous du plafond fixé pour les COVNM pour la France par la directive plafonds d'émission nationaux, à savoir 1 050 kt.

Le Protocole de Göteborg amendé (adopté en mai 2012) fixe un engagement de réduction des émissions de NH₃ de 43% en 2020 par rapport aux émissions de 2005 [7].

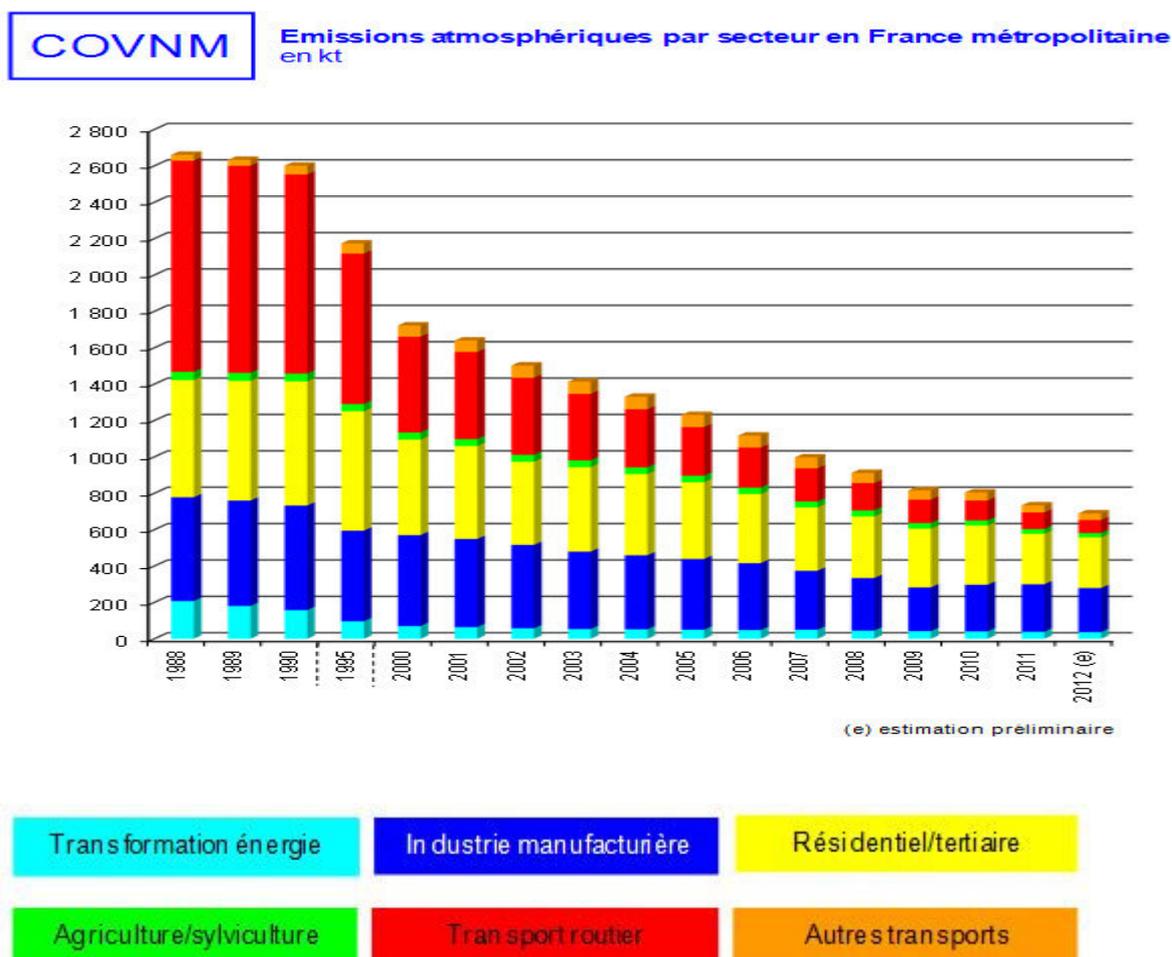


Figure I-2 : Évolution temporelle et sectorielle des émissions des COVNM en France métropolitaine [7]

1.1.3. Les effets des émissions de COV

1.1.3.1. Effets directs

En général les émissions de COV ont un impact direct et important sur l'homme du fait de leur toxicité (Tableau I-1). A chaque COV correspond une toxicité différente même si des similitudes, telles que les propriétés irritantes, sont observées. Les COV peuvent donc entraîner des troubles digestifs, hépatiques et parfois rénaux ; ils peuvent être neurotoxiques, irritants pour les yeux ou les muqueuses, mutagènes, cancérigènes...

Parmi les COV les plus dangereux, nous pouvons citer le benzène reconnu responsable de la contraction de leucémies.

1.1.3.2. Effets indirects

Sous l'effet du rayonnement solaire, les COV peuvent libérer des espèces oxydantes influant sur notre climat [1]. En effet, le cycle de Chapman est modifié par les espèces oxydantes provenant de la dégradation de COV (Figure I-3). Naturellement, l'ozone troposphérique provient de l'oxygène présent dans l'air et d'un atome d'oxygène issu de la dissociation du dioxyde d'azote sous l'effet du rayonnement solaire. Cet ozone réagit ensuite avec le monoxyde d'azote formé pour reformer le dioxyde d'azote complétant ainsi le cycle de Chapman en éliminant l'ozone. (Fig I.3)

Tableau I-2 : Caractéristiques toxicologique de quelques solvants.

Composé	Volatilité	Pénétration	Pouvoir irritant	Pouvoir d'ébriété/narcotique	Toxicité spécifique	VME(1) VLE(2) (ppm)
<i>Acétate d'éthyle</i>	+++	+	++	+	-	400 -
<i>Acétone</i>	+++	+	+	++		750 -
<i>Benzène</i>	+++	++	+	++	Moelle osseuse cancérogène	5 25
<i>Dichloro-méthane</i>	+++	+	+++	++		50 100
<i>Ethers de glycol à chaîne courte</i>	+	++	+	+	Moelle osseuse testicule téatogène	5 5
<i>Ehylène glycol</i>	+	0	++	+	Rein (en aigu)	- 50
<i>n Hexane</i>	++	++	+	++	Nerf périphérique	50 -
<i>Isopropanol</i>	++	0	+	++	-	- 400
<i>Méthanol</i>	++	++	+	+	Nerf optique (en aigu)	200 1000
<i>Méthyl butyl cétone (MBK)</i>	+	+	+	++	Nerfs périphériques	5 8
<i>Méthyl éthyl cétone (MEK)</i>	+++	+	+	++		200 -
<i>Méthyl isobutyl cétone (MIBK)</i>	+	+	+	++		50 -
<i>Perchloroéthylène</i>	++	+	++	+	Cancérogène?	50 -
<i>Styrène</i>	+++	++	++	++	Moelle osseuse Foie cancérogène?	
<i>Tetrahydrofurane</i>	+++	++	+++	+	Foie, nerfs	200

						-
<i>Toluène</i>	++	+	+	++	Tératogène	100
						150
<i>Trichloroéthylène</i>	++	++	++	++	Coeur cancérogène	75
						200
<i>Xylène</i>	+	++	+	++		100
						150

(1) VME : Valeur moyenne d'exposition. Les VME et VLE sont des valeurs données pour l'hygiène du travail (exposition 8h/j et pour 40h/semaine. Par ailleurs, des valeurs d'exposition sont aussi publiées par l'OMS pour l'air ambiant
 (2) VLE : Valeur limite d'exposition.

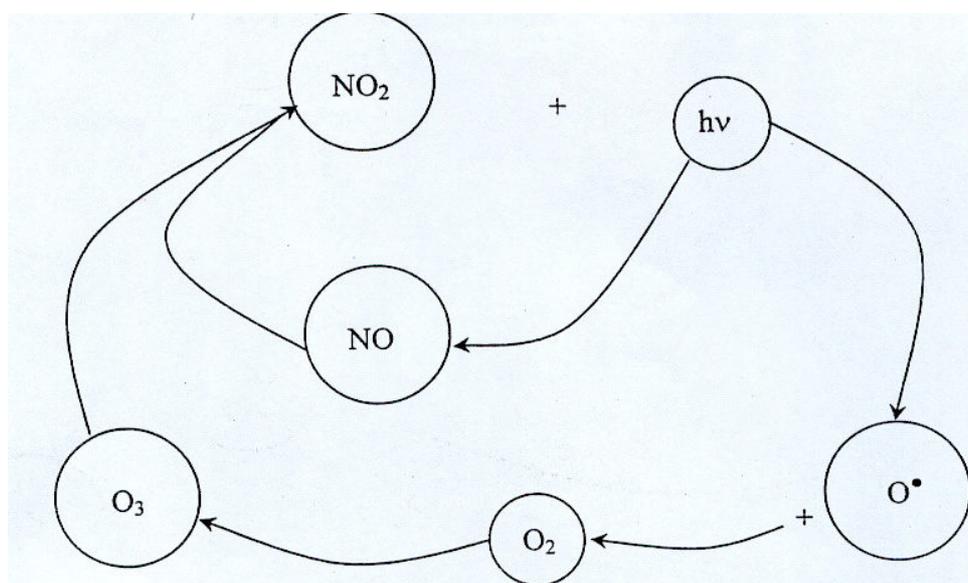


Figure I-3: Cycle de Chapman.

En revanche, les radicaux générés par la présence de COV induisent un déséquilibre dans le cycle de Chapman (Figure I-3). Effectivement, le monoxyde d'azote réagit alors avec les radicaux pour former du dioxyde d'azote entraînant ainsi une baisse de la consommation de monoxyde d'azote par l'ozone qui s'accumule alors dans l'atmosphère.

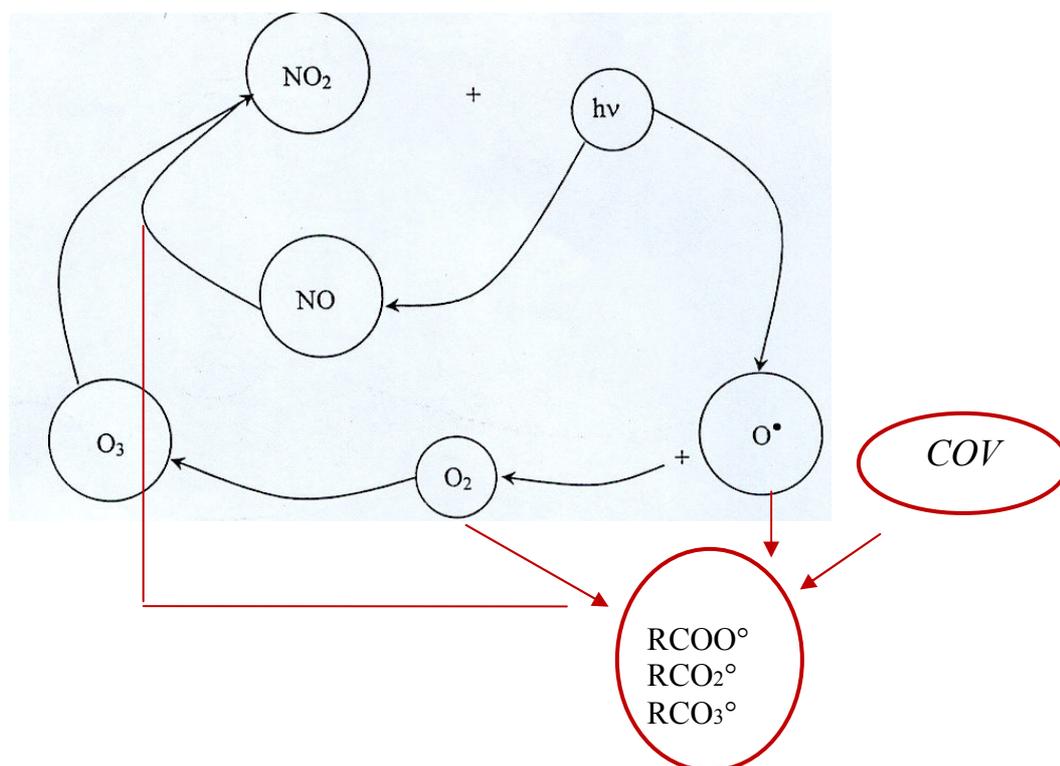


Figure I-4 : Cycle de Chapman modifié par la présence de COV.

L'ozone troposphérique ainsi formé est un gaz à effet de serre puisqu'il absorbe dans l'infrarouge 2000 fois plus que le CO₂. Il est ainsi responsable à hauteur de 18 % de l'effet de serre mondiale [1].

De plus, l'ozone troposphérique a un effet sur la santé et l'environnement puisqu'il endommage les arbres et les cultures, irrite les yeux et engendre des maladies respiratoires.

1.1.4. Les traitements

Les technologies actuelles ne permettent pas, dans tous les cas, le passage à des procédés totalement propres (chimie verte) et nécessitent donc l'apport de méthodes curatives. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories bien distinctes :

- les méthodes de récupération
- les méthodes de destruction

Les techniques de récupération sont la condensation qui est utilisable pour de faibles débits et pour des concentrations en COV fortes (> 5000 ppm), l'adsorption sur charbon actif et zéolithes qui est applicable pour de faibles concentrations en COV (de 20 à 5000 ppm) et les techniques membranaires nécessitant le plus souvent un couplage avec les techniques de récupération citées précédemment.

Les méthodes de destruction sont surtout utilisées pour des mélanges de COV.

Récemment, le marché des procédés de traitement a vu apparaître les méthodes de biofiltration utilisant la capacité des micro-organismes (bactérie, levures...) à dégrader les composés organiques. Cependant, les cinétiques de dégradation sont généralement lentes et demandent donc de grandes surfaces filtrantes. A cela, nous pouvons ajouter le traitement au plasma qui présente l'avantage d'oxyder les COV à température ambiante. Cependant, cette technique donne souvent lieu à la formation de NOx, d'ozone et sous-produits.

Les méthodes de destruction par voie thermique sont les plus couramment utilisées.

L'incinération thermique permet de traiter de faibles comme de fortes concentrations en COV à haute température. L'oxydation catalytique, basée sur le même principe, fait intervenir des températures de destruction beaucoup plus faibles (entre 200 et 400°C) entraînant ainsi des économies d'énergie et l'absence de NOx en tant que sous produits. En effet, à faible température, il n'y a pas de formation de NOx contrairement à l'incinération thermique qui se réalise à haute température. Elle permet également le traitement de faibles concentrations en COV (entre 100 et 2000 ppm). Toutefois, il y a le problème de coût du catalyseur et sa durée de vie.

1.1.5. Le choix d'une technique de traitement

Aujourd'hui, il n'existe pas de technique universelle pouvant s'adapter à tout type de rejet gazeux à traiter. Chaque procédé a son domaine de faisabilité et doit être choisi principalement selon les critères suivants. En premier lieu, on peut citer la qualité de l'air à traiter (quels types de COV, humidité, poussières, autres...). En effet, l'humidité peut être un facteur déterminant puisque, par exemple, dans le cas de l'adsorption, de fortes compétitions peuvent être observées empêchant le piégeage des molécules.

La présence d'un mélange de COV peut être également contraignante et on préférera une méthode destructive plutôt que récupérative. Il faut également tenir compte des débits, des concentrations, des paramètres physiques et des paramètres de sécurité (explosivité, réactivité, corrosivité...). La destruction par voie thermique est de nos jours la méthode la plus utilisée. En effet, malgré des températures de destruction totale beaucoup plus faibles par voie oxydocatalytique, les industriels restent prudents sur l'emploi de cette méthode destructive probablement du fait de la crainte liée à l'empoisonnement du catalyseur. Dans ces deux cas, les systèmes peuvent être équipés d'échangeurs pouvant permettre, notamment grâce à la chaleur dégagée par la combustion des COV, l'autothermie du système et par conséquent une diminution du coût de fonctionnement.

I.2. Oxydation catalytique de mélanges de COV

I.2.1. Effet de mélange

Si l'oxydation catalytique des COV a largement été étudiée, il existe en revanche très peu d'articles sur le traitement de mélanges de COV. Pourtant, les polluants organiques sont principalement émis sous cette forme. Les différentes études s'accordent à dire que l'oxydation catalytique d'un COV en mélange diffère de son oxydation simple et souvent un effet inhibiteur est observé [8-12].

Les études effectuées sur ces mélanges ont mis en évidence des phénomènes de compétition sur les sites actifs du catalyseur (compétition à l'adsorption, compétition de réaction avec l'oxygène chimisorbé...). En effet, les différentes polarités des COV conduisent à des interactions plus ou moins fortes avec la surface du catalyseur donnant lieu à des compétitions d'adsorption. Suivant la nature des COV, certains pourront réagir directement en phase gaz avec l'oxygène chimisorbé sur la surface du catalyseur tandis que d'autres devront impérativement être adsorbés sur la surface du catalyseur afin d'être oxydés. L'adsorption des molécules à la surface du catalyseur tend à favoriser les phénomènes de compétition. En effet, la plus grande mobilité des molécules réagissant directement en phase gaz conduit à une baisse de conversion des molécules nécessitant l'adsorption à la surface du catalyseur avant l'oxydation. Un exemple d'étude mené par Nerea Burgos et al. [8] permet de bien visualiser le phénomène. Ils ont ainsi étudié la combustion de mélanges binaires et ternaires sur un catalyseur au platine supporté par un monolithe de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ impliquant les COV suivants : le MEK (méthyléthylcétone), l'isopropanol et le toluène.

En mélange binaire, il a été montré que la conversion de l'isopropanol était affectée par la présence de toluène alors que la destruction du toluène n'était pas influencée par l'isopropanol. Une explication faisant intervenir la polarité des COV a été proposée suite à ces expériences. L'oxydation de l'isopropanol se fait via la formation d'acétone à la surface du catalyseur par un mécanisme à 2 centres impliquant l'alcool chimisorbé sur Al_2O_3 et l'oxygène chimisorbé sur Pt, produisant une déshydrogénation oxydante. Du fait de sa haute polarité, l'isopropanol déplace le toluène et le MEK de la surface du catalyseur. Cependant ces deux COV ne sont pas affectés puisqu'ils ne semblent pas réagir lorsqu'ils sont adsorbés mais sont oxydés directement en phase gaz par l'atome d'oxygène chimisorbé sur le platine (le même que celui utilisé par l'isopropanol adsorbé). En conséquence, le toluène réagit plus vite entraînant une diminution de la conversion en isopropanol pour une température donnée.

En mélange ternaire (MEK - isopropanol - toluène), un effet similaire est observé puisque la conversion totale de l'isopropanol se fait à plus haute température tandis qu'aucun changement n'intervient pour la conversion du toluène et de la MEK.

Une autre étude entreprise par J. Tsou et al. [10] montre que l'effet inhibiteur de l'oxylène sur la MIBK (Méthylisobutylcétone) doit être dû à la compétition des deux composés sur les sites actifs ; l'adsorption de l'*o*-xylène sur les sites métalliques par les électrons Π de l'aromatique étant certainement favorisée par rapport à la cétone. Comme en oxydation simple, l'utilisation de différents catalyseurs mène à différentes conversions en COV. Ainsi, P. Papaefthimiou et al. [12] ont remarqué que sur des catalyseurs tels que Pt/ γ -Al₂O₃ et Pd/ γ -Al₂O₃, Au cours de l'oxydation de mélanges benzène-butanol, l'oxydation du benzène a été complètement stoppée dans la mesure où le butanol est présent dans le mélange réactionnel ; les auteurs ont également remarqué que l'utilisation de Pd/ γ -Al₂O₃ a un effet promoteur sur la conversion en butanol. Même si les études rapportées dans la littérature ont plutôt tendance à étudier l'inhibition de conversion sur les différents COV d'un mélange, il existe des exemples d'effets promoteurs. Ainsi, l'ajout d'un composé non chloré à un composé chloré augmenterait la conversion d'un composé chloré seul. En effet, la présence d'hydrocarbures dans le mélange réactionnel peut engendrer le déplacement du chlore présent à la surface du catalyseur et est susceptible d'empêcher l'adsorption d'oxygène impliqué dans le mécanisme d'oxydation [13]. La combustion catalytique du chlorobenzène a été étudiée sur Pt/ γ -Al₂O₃ en mélange avec de l'heptane [14]. Les résultats obtenus par R.W. van den Brink et al. ont montré que l'ajout d'heptane éliminait la formation de produits secondaires de l'oxydation et provoquait une nette diminution de la température de conversion (T50% diminue de 305°C à 225°C) tandis que la température de conversion de l'heptane augmente. Cependant la différence de température entre l'oxydation simple et l'oxydation en mélange est beaucoup plus importante pour le composé chloré. Leurs recherches se sont ensuite portées sur le chlorobenzène [13] en mélange avec du toluène, benzène, cyclohexane, cyclohexène, 2-butène et éthylène. Leurs résultats ont montré que l'ajout en excès ou non de ces composés augmentait le taux de conversion en chlorobenzène. En outre, le 2-butène, le toluène et l'éthylène sont très réactifs. Le 2-butène, par exemple, étant plus réactif en excès, tandis que les aromatiques tel que le benzène, (ainsi que le cyclohexane, le cyclohexène et le 1,4 cyclohexadiène convertis en benzène pendant la réaction) sont moins réactifs de par la chloration des noyaux aromatiques. L'effet promoteur de ces réactions s'explique principalement par l'élimination du chlore à la surface du catalyseur par les alcanes, alcènes. L'augmentation de la température produite par la combustion des hydrocarbures et la présence de vapeur d'eau ne paraissent pas dans ce cas suffire à expliquer la baisse de la température de conversion T50%.

Un exemple similaire peut être donné où A. Gervasini et al. [15] ont démontré que l'oxydation de CCl_4 sur du Cu-Cr et Mn supporté par de l'alumine était améliorée en présence de n-hexane et/ou de toluène (entre 100 et 500 ppm), ceci pouvant être expliqué par la capacité de ces espèces à donner de l'hydrogène. La concentration des COV est également un paramètre très important puisque en présence d'une grande quantité de toluène ou de n-hexane la conversion en CCl_4 diminue. Il y a alors compétition entre les COV sur les sites actifs entraînant une inhibition.

L'oxydation de COV en mélange peut également supprimer la formation de produits secondaires chlorés et par conséquent augmenter la sélectivité envers la formation d'HCl. Ruben Lopez-Fonseca et al. [16] ont ainsi démontré un effet promoteur sur la sélectivité en CO_2 des mélanges binaires (1,2 dichlorométhane-dichlorométhane ou dichlorométhane-trichloroéthylène ou 1,2 dichlorométhane-trichloroéthylène) sur zéolithes acides H-ZSM-5, H-MOR, H-Y par rapport à leurs oxydations simples. Cependant, une inhibition de l'oxydation de chacun des composés chlorés apparaît en présence des autres. L'augmentation de la température de conversion totale variant d'un composé à l'autre, l'effet d'inhibition est alors sûrement dû à la compétition d'adsorption sur les sites.

Un COV peut être oxydé à plus basse température en mélange qu'en oxydation simple du fait de l'exothermicité provoquée à la surface du catalyseur par l'oxydation d'un ou plusieurs autres COV. C'est le cas de l'acétone (produit de l'oxydation de l'isopropanol) qui est oxydé à plus basse température en présence de méthyléthylcétone, de toluène et d'isopropanol que lors de son oxydation seule [8]. L'effet du mélange est par conséquent très difficile à prédire [9]. Typiquement, l'efficacité d'un catalyseur sur la destruction de COV est déterminée par l'activité en oxydation du composé organique le plus récalcitrant [9], spécialement quand le composé agit comme un inhibiteur de l'oxydation d'un mélange. La présence de produits secondaires formés dans la plupart des réactions d'oxydation catalytique vient compliquer la compréhension des résultats. Certains travaux montrent la formation significative de sous produits, et seule l'oxydation des alcanes ne conduirait pas à la formation de sous-produits [17].

1.2.2. Effet de l'eau

L'eau est un produit de la combustion qui se trouve donc naturellement dans le mélange en cours de réaction. Cependant, afin de mener les expériences dans les conditions réelles de traitement, il est intéressant d'ajouter de l'eau au mélange initial de COV, puisque l'air à épurer est généralement humide et avec une teneur en eau bien supérieure à celle qui serait obtenue par le seul fait de l'oxydation.

L'eau agit habituellement comme un inhibiteur [9] de la réaction d'oxydation mais son effet est plus ou moins prononcé suivant la nature des COV à traiter. Par exemple, dans le cas des travaux entrepris par P. Papaefthimiou et al. Sur $\text{PtTiO}_2 (\text{w}^{6+})$ [9], l'eau n'agit pas de la même façon sur les deux COV (benzène et acétate d'éthyle) composant le mélange. En effet, en mélange, l'eau se conduit en réel inhibiteur pour la conversion de l'acétate d'éthyle en CO_2 , tandis qu'il n'y a pratiquement pas d'effet sur la conversion du benzène. L'inhibition de la conversion du benzène en CO_2 engendré par l'acétate d'éthyle, est en effet plus prononcée que celle de l'eau. En revanche, il est important de signaler que l'eau agit comme un inhibiteur dans le cas de l'oxydation simple du benzène et de l'éthylacétate (augmentation de 20°C dans le cas du benzène pour une conversion en CO_2 égal à 90% et augmentation de 45°C pour l'acétate d'éthyle).

Par ailleurs, dans le cas de l'oxydation du chlorobenzène, l'ajout d'eau améliore sa destruction et diminue la formation de sous-produits [14]. L'effet de l'eau sur l'oxydation de COV dépend aussi de la température de réaction et du catalyseur. Ainsi, J. Tsou et al [10] ont montré que l'eau influait sur la conversion en CO_2 de la MIBK suivant la température sur un catalyseur au platine (0.16Pt/HFAU) tandis qu'aucun effet n'était observé sur un catalyseur au palladium. En outre, plus le rapport Si/Al est élevé, moins il y a d'effet de l'eau sur la réaction.

Enfin, il est important d'ajouter que des zéolithes très désaluminées ou acides sont hydrophobes. Par conséquent, l'eau agit très faiblement sur la réaction [18]. En revanche, sur les zéolithes basiques telles que NaX qui sont hydrophiles, l'eau peut avoir un rôle prononcé.

1.2.3. Effet de la structure du COV

Les travaux de Sokolovskii et Schwartz et al. montrent l'importance de la force de la plus faible liaison C-H d'un composé organique volatil pour son oxydation totale [19-22]. En effet, plus la force de la liaison (l'énergie de dissociation) est faible plus l'oxydation du COV est facile. Ainsi, A. O'Malley et B.K. Hodnett [23] ont étudié l'oxydation de différents composés sur une zéolithe β échangée au platine (Figure I-5).

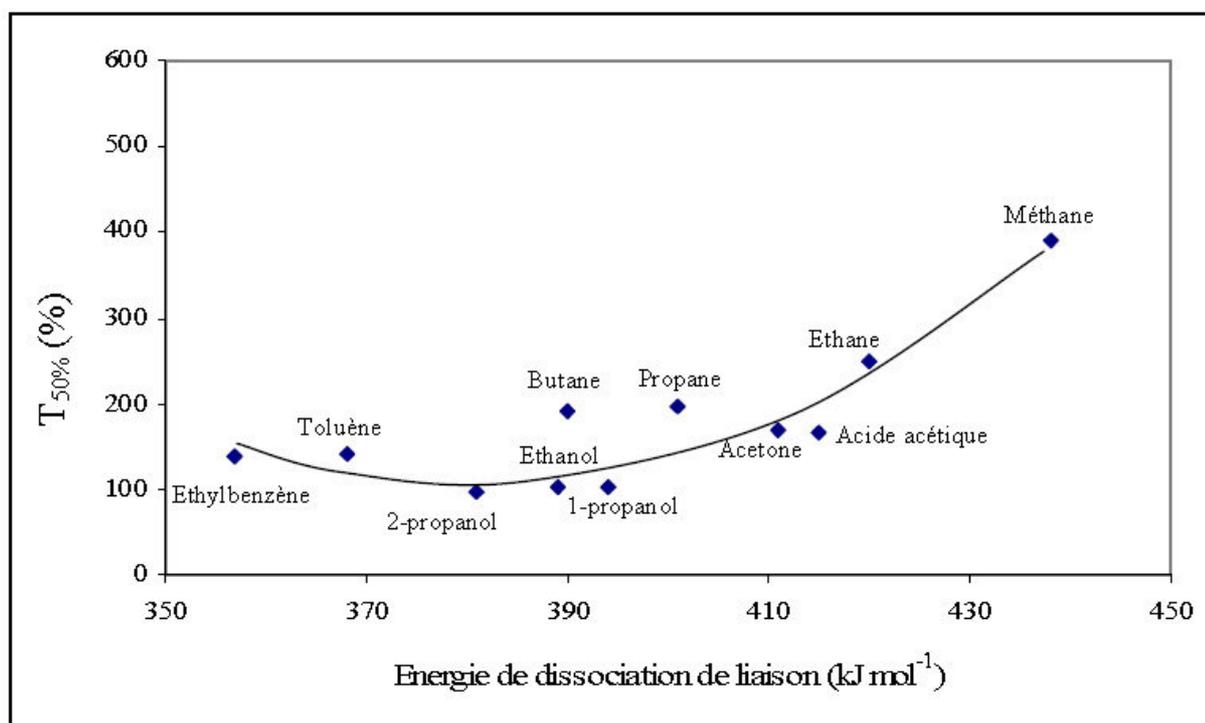


Figure I-5 : Relation entre l'énergie de dissociation de la plus faible liaison C-H et la température requise pour atteindre 50% de conversion du COV correspondant. ($P_{cov} = 1000$ ppm, $P_{oxygène} = 12$ vol%, $W/F = 0,12$ g/mL, $catalyst = 0,5$ % Pt/Beta) [21].

Il faut toutefois signaler que cet ordre correspond à celui de la première étape de l'oxydation totale. Les alcools qui en s'oxydant en aldéhydes puis en acides carboxyliques donnent des espèces plus stables sont donc plus difficiles à oxyder.

I.3. Les catalyseurs d'oxydation

I.3.1. Métaux nobles

Du fait de leur fort pouvoir oxydant, les métaux nobles (PGM : Platinum Group Metals) sont très couramment utilisés pour l'oxydation totale. Dans cette catégorie, deux métaux sont principalement utilisés : le platine (généralement plus actif) et le palladium. De nombreuses publications montrent la supériorité du platine pour l'oxydation catalytique de COV, notamment pour les alcènes [24,25], les alcanes autres que le méthane [17,25], les composés oxygénés [26,27] et les aromatiques [18, 24, 27].

Moro-oka et Ozaki comparent les activités du platine, du palladium et d'une série d'oxydes en oxydation totale du propène [28], de l'isobutène, de l'acétylène, de l'éthylène et du propane [29]. Le platine est toujours le plus actif alors que dans certains cas le palladium est moins actif que certains oxydes. L'association des deux métaux pour des catalyseurs bimétalliques peut être aussi envisagée.

En effet, Hyoung Sik Kim et al [30] montre que pour une petite quantité de Pt ajouté au catalyseur Pd/ γ Al₂O₃, celui-ci est plus actif que les catalyseurs monométalliques Pt/ γ Al₂O₃ ou Pd/ γ Al₂O₃. Ajoutons que l'étude de Skoglunk et al. [24] mentionne un effet promoteur du platine sur le palladium pour l'oxydation des hydrocarbures alors que l'inverse n'est pas vérifié. C'est sous leur forme réduite (Pt⁰ et Pd⁰) que ces deux métaux nobles sont les plus actifs. La plus grande activité des catalyseurs à base de platine peut être reliée à une quantité plus importante d'espèce réduite Pt⁰, plus facilement formée que Pd⁰ par auto-réduction pendant la calcination du précurseur du métal (Pd ou Pt(NH₃)₄Cl₂) [18].

1.3.2. Oxyde de métaux

L'oxydation catalytique sur les oxydes de métaux (BMO : Based Metal Oxide) a largement été étudiée [19, 31, 32, 33]. Les oxydes de métaux sont formés à partir des éléments des groupes VIB et IIB de la classification périodique. Ces catalyseurs sont généralement moins actifs et moins sélectifs en CO₂ que les métaux nobles. Cependant, ils sont moins chers et résistent souvent mieux à l'empoisonnement. Les oxydes métalliques les plus actifs en oxydation totale sont les semi-conducteurs de type P. La conduction se faisant à partir des trous positifs dans ce type de semi-conducteur, les électrons sont très mobiles et permettent d'adsorber facilement l'oxygène en surface sous forme anionique telle que O⁻ [34]. Les oxydes de chrome [35], cobalt, cuivre [36], nickel et manganèse [37] sont les plus couramment utilisés. L'ajout d'un métal noble peut augmenter l'activité de ces catalyseurs.

Ainsi, il a été montré que les catalyseurs Au/Fe₂O₃ étaient très actifs pour l'oxydation des COV [38]. L'explication résiderait dans la plus grande mobilité de l'oxygène du réseau de l'oxyde de fer (celui-ci étant impliqué dans un mécanisme de Mars Van Krevelen) qui serait augmentée par la présence d'or. Effectivement, la force des liaisons Fe-O situées à côté des atomes d'or est diminuée. D'autre part, certains oxydes de métaux ont de meilleures performances que les métaux nobles. Ainsi, C. Lahousse et al. [39] ont montré que MnO₂ était plus performant que Pt/TiO₂ pour l'oxydation de l'acétate d'éthyle, du benzène et du n-hexane. De plus, lorsque les COV sont en mélange, les interférences entre les composés rencontrés lors de la réaction d'oxydation sont moins importantes avec MnO₂ qu'avec Pt/TiO₂ et la température de conversion totale pour chaque COV reste la même en mélange et en oxydation simple. L'effet inhibiteur de la vapeur d'eau dans l'oxydation de ces COV est moins important en présence de MnO₂.

I.4. La Catalyse par l'or

I.4.1. Propriétés physiques et chimiques de l'or

L'or est de tous les métaux celui qui a le plus fasciné l'homme par son aspect jaune et brillant, sa rareté et son inaltérabilité. A l'état brut, il se trouve sous forme de poudre (sables aurifères) ou de grains plus ou moins gros (les pépites). Il existe aussi, plus rarement, sous forme de minerais (calavérite ou krennérite AuTe_2). Ses propriétés les plus utilisées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et ses bonnes conductivités thermique et électrique. Quelques-unes de ses propriétés physiques sont rassemblées dans le Tableau I-3 ci-dessous.

Tableau I-3 : Propriétés physiques de l'or

Numéro atomique	79
Masse atomique (u.m.a)	196,9665
Configuration électronique	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Structure cristalline	Cfc
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm^{-3})	19,32
Température de Tamman ($^{\circ}\text{C}$)	420
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1064
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2808
Enthalpie de sublimation (kJ mol^{-1})	343 ± 11
Première énergie d'ionisation (kJ mol^{-1})	890

Chimiquement, l'or massif est très peu réactif. Il appartient à la catégorie des métaux nobles qui comprend aussi l'argent et le platine. L'or est le plus électronégatif des métaux. Il possède une très grande affinité électronique, supérieure à celle de l'oxygène.

Ses états d'oxydation sont +1 et +3 et permettent l'obtention de complexes où il est tétra coordonné.

On observe aussi des états d'oxydation moins communs :

-1 dans le cas de CsAu, RbAu, KAu et $(\text{CH}_3)_4\text{NAu}$; +2 dans le cas de $[\text{AuXe}_4](\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ ou encore +5 dans $[\text{AuF}_6]^-$. Ses composés les plus stables sont les chlorures. C'est le seul métal d qui n'a pas d'oxyde stable.

Dans les années 70, Bond et Sermon [40,41] ont découvert que, sous la forme de petites particules nanométriques dispersées sur un support de SiO_2 ou de Al_2O_3 , l'or pourrait catalyser la réaction d'hydrogénation des alcènes linéaires à des températures modérées. Toujours à la même époque, Parravano et al. [42,43] ont constaté que les nanoparticules d'or dispersées sur MgO et Al_2O_3 sont actives pour les réactions de transfert d'hydrogène et d'oxygène. Cependant, les activités catalytiques mesurées pour ces réactions d'hydrogénation et d'oxydation étaient très en dessous de celles obtenues avec d'autres métaux nobles, c'est pourquoi les études sur l'or restaient peu nombreuses dans le domaine de la recherche en catalyse. Cette situation a changé lorsque Haruta [44, 45] a démontré que les nanoparticules d'or supportées sur des oxydes métalliques étaient, en fait, des catalyseurs très actifs pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Les nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm, supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3), sont si actives qu'elles peuvent catalyser la réaction d'oxydation du CO même au-dessous de la température ambiante (à 200 K). Son activité est meilleure que celle du platine pour l'oxydation du CO [46] et sa variation en fonction de la taille est très différente. En effet, le TOF (Turn Over Frequency), qui mesure la vitesse de conversion du CO en CO_2 par seconde et par atomes de surface, est stable pour le platine, voire diminue quand la taille des nanoparticules décroît.

En revanche, pour les nanoparticules d'or, la diminution du diamètre au-dessous de 5 nm entraîne une forte augmentation du TOF. Depuis lors, une activité et une sélectivité inhabituelle des nanoparticules d'or supportées ont été rapportées pour diverses réactions notamment la synthèse du méthanol à partir de CO_2 [47], la réduction du NO par H_2 , la réaction de « water gas shift » [48], l'époxydation du propène [49], l'hydrogénation du CO et du CO_2 [50], l'oxydation du méthane [51] ou des composés organiques volatils [52], des réactions impliquant les halogènes [53,54] ainsi que d'autres réactions [55,56,57,58] .

Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle. Beaucoup de méthodes proposées dans la littérature sont basées essentiellement sur la précipitation du précurseur d'or à pH basique sur un oxyde minéral. L'obtention de nanoparticules n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter. La préparation de catalyseurs performants nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.

I.4.2. Méthodes de préparation

Il est difficile de déposer l'or sous forme de nanoparticules sur des oxydes métalliques par les méthodes classiques d'imprégnation. La raison principale réside dans le bas point de fusion de l'or, celui-ci est donc plus mobile et le phénomène de coalescence en est facilité (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Températures de fusion

Métal	Température de fusion (°C) [59]
<i>Or</i>	1064
<i>Platine</i>	1768
<i>Palladium</i>	1555

D'autre part, l'or se caractérise par une plus faible affinité pour les oxydes métalliques que le platine et le palladium qui sont les métaux les plus utilisés en catalyse de dépollution. Une autre raison provient du précurseur d'or qui est dans la grande majorité des cas l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4). Lors de la calcination, les ions chlorures favorisent le frittage des particules d'or, conduisant ainsi à la formation de particules supérieures à 10 nm et dès lors inactives. Néanmoins, à l'aide de l'hydrolyse de l'acide tétrachloroaurique et de rinçages successifs, il est possible de diminuer suffisamment la concentration en chlorure.

Haruta [60] classe en quatre catégories, présentées dans le tableau ci-dessous, les techniques capables de produire des catalyseurs contenant des nanoparticules d'or. Le choix du support influence fortement le type de techniques utilisables.

Tableau I-5 : Techniques de préparations de catalyseurs à nanoparticules d'or [60]

Catégories	Techniques de préparation	Support	Références
<i>Préparation de précurseurs mixtes d'or et du métal composant le support</i>	Coprécipitation	Be(OH) ₂ , TiO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂	45, 62, 63
	Alliage amorphe	ZrO ₂	64
	Copulvérisation (Cosputtering) en présence de O ₂	Co ₃ O ₄	65
<i>Forte Interaction entre le précurseur d'or et le support</i>	Précipitation-déposition (HAuCl ₄ en solution aqueuse)	Mg(OH) ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZnO, ZrO ₂ , CeO ₂ , Ti-SiO ₂	66
	Greffage en phase liquide (complexe organo-aurique en solvant organique)	TiO ₂ , MnOx, Fe ₂ O ₃	67,68
	Greffage en phase gazeuse (complexe organo aurique)	Tout type, incluant SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , et charbon actif	69,70
<i>Mélange d'or colloïdal avec le support</i>		TiO ₂ , charbon actif	71
<i>Catalyseurs modèles sur supports monocristaux</i>	Déposition sous vide (à basses températures)	MgO, SiO ₂ , TiO ₂	72-74

I.4.2.1 Imprégnation

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur d'or. 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.

Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) [41, 75]. Les autres précurseurs d'or utilisés sont le chlorure d'or (AuCl₃) [76], l'acétate d'or (Au(OAc)₃) [70], l'aurocyanure de potassium (KAu(CN)₂) [43, 78], le complexe chlorure d'éthylènediamine d'or (Au(en)₂Cl₃) [43, 79] et le 2-éthyl hexanoate d'or (Au(C₈H₁₅O₂)₃) [80].

Les supports utilisés pour le dépôt des particules d'or sont le plus souvent des oxydes métalliques comme la silice (SiO_2), l'alumine γ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), l'oxyde de magnésium (MgO) [43], l'oxyde de titane (TiO_2) [73], l'oxyde de titane mésoporeux [81], l'alumine α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [82] et alumine mésoporeuse[83], l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) [84]. Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédant en général de faibles activités catalytiques.

I.4.2.1. Dépôt-précipitation

Cette méthode de préparation est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en variant le pH [85]. La surface du support joue le rôle d'agent nucléique en stabilisant le précurseur déposé. Dans ce cas l'or n'est pas enterré dans la structure du support et la phase active bien dispersée reste à la surface du support. Pour les catalyseurs à base d'or, la méthode a été mise au point par Haruta et al. [86]. Elle peut être décrite par le schéma suivant :

Une solution aqueuse d' HAuCl_4 est préparée (de la concentration $\approx 10^{-3}\text{M}$). Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH ...) avant ou après l'ajout du support à la solution. Le mélange support/précurseur est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution. Puis, le solide récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné et/ou réduit.

Plusieurs paramètres influencent la formation des nanoparticules: l'ajout du support avant ou après l'ajustement du pH de la solution du précurseur ; la valeur du pH ; la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur ; le temps de contact...

Cette méthode peut être appliquée pour des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) supérieur à 5 comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 . Elle est inefficace dans le cas de SiO_2 ($\text{pH}_{\text{PCN}}=2$) ou des charbons actifs [61].

I.4.2.2. Coprécipitation

L'utilisation de la méthode de coprécipitation pour préparer des catalyseurs à base d'or a été initiée par Haruta et al. [87, 45]. Cette méthode consiste à faire coprécipiter le mélange des précurseurs d'or-support par l'action d'un agent de précipitation. Le précipité est récupéré, lavé, séché et prétraité thermiquement. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4). Les précurseurs du support sont souvent des nitrates.

Le carbonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ou le bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 sont souvent utilisés comme agents de précipitation. Ces derniers se décomposent facilement en NH_3 et CO_2 lors du prétraitement thermique. Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) est aussi couramment utilisé, bien que les ions Na^+ , tout comme les ions Cl^- lors de l'utilisation de précurseurs chlorés, soient connus comme des poisons pour les catalyseurs [87].

Après calcination, la taille des particules d'or obtenues est souvent inférieure à 10 nm. Cette méthode est simple mais une partie de l'or peut ne pas être directement accessible aux réactifs [88]. De plus, cette méthode n'est efficace que pour un certain nombre de supports oxyde. Les vitesses respectives de précipitation du précurseur d'or et du précurseur d'oxyde métallique ainsi que leur affinité réciproques sont des paramètres clés qui déterminent la taille des particules d'or obtenues [61].

I.4.2.3. Adsorption ionique

i. Adsorption cationique

Dans ce cas, le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or. Le précurseur d'or, s'il est sous forme d'un complexe chargé positivement, peut interagir avec les groupements chargés négativement à la surface du support et s'adsorber. Le pH de la solution doit pour cela être supérieur au pH_{PCN} du support. C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [89], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active.

Le complexe éthylènediamine d'or $([\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+})$ est utilisé pour l'échange cationique [90] alors que $[\text{AuCl}_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique [91]. Cette méthode est cependant peu utilisée.

ii. Adsorption anionique

Cette méthode est analogue à l'adsorption cationique. Cette fois-ci, le précurseur d'or sous la forme d'un complexe chargé négativement peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au pH_{PCN} du support. Au final, le solide est séparé de la solution, lavé et séché avant traitement thermique.

iii. Echange cationique

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface du solide par des espèces cationiques du précurseur d'or. Le solide est ensuite récupéré puis prétraité. Le complexe cationique ($[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$) a été utilisé pour préparer des catalyseurs or sur mordenite (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 15 et 206) [92].

I.4.2.4. Voie colloïdale

Cette méthode consiste à déposer sur le support des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale. Généralement, les colloïdes d'or sont préparés par réduction d'un précurseur d'or en solution en présence d'un stabilisant pour protéger les particules d'or formées. Le stabilisant peut être un polymère comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) ou un copolymère tribloc (polyéthylène-polypropylène-polyéthylène) [93]. Le réducteur peut être l'hydrogène gazeux, le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4). Porta et coll. ont utilisé cette méthode pour préparer des catalyseurs d'or supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 et charbon actif [94].

I.4.2.5. Autres méthodes

Au-delà des méthodes les plus utilisées présentées ci-dessus, il existe d'autres méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or plus rarement décrites dans la bibliographie.

a. Dépôt photochimique

La méthode a été mise au point par Bamwenda et al. [95]. La suspension or – support à pH basique dans une phase eau - méthanol est irradiée par un rayonnement UV afin de déposer le métal photochimiquement.

b. Dépôt chimique en phase vapeur

Dans ce cas, le support est préalablement traité pour éliminer l'eau et les résidus organiques adsorbés à la surface du support. Le diméthyl acétylacétonate d'or est le seul précurseur qui puisse être utilisé pour cette méthode de préparation. Il est évaporé sous pression réduite (environ 10^{-3} Torr) à température ambiante puis déposé à la surface du support. Au final le solide est calciné pour éliminer les ligands organiques.

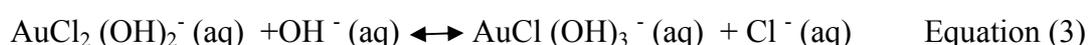
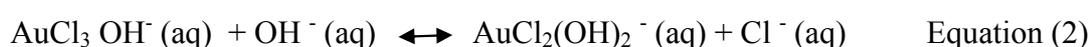
c. Dépôt d'un complexe phosphine d'or

Le support est ajouté à une solution de $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ ou $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ dans un solvant organique comme l'acétone, le dichlorométhane... Les complexes d'or sont alors greffés à la surface du support par des liaisons ioniques ou covalentes. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation et le solide est finalement calciné. Plusieurs catalyseurs or supportés sur des oxydes métalliques (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...) ou des hydroxydes métalliques fraîchement précipités ($\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$...) ont ainsi été préparés [67,96-98]. L'utilisation des hydroxydes métalliques fraîchement précipités conduit à la formation de particules d'or plus petites du fait de la présence d'un nombre plus important de groupements hydroxyles et de défauts à la surface, facilitant le greffage des complexes d'or. Pendant le prétraitement, le précurseur d'or et les groupements hydroxyles se décomposent simultanément.

I.5. Spéciation de l'acide tétrachloroaurique

Lorsque HAuCl_4 est dissous dans l'eau, l'anion tétrachloroaurate est hydrolysé et forme des complexes anioniques hydroxy-chloro-or $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$. La couleur de la solution change en fonction du pH, de jaune orangée à pH faible à incolore à pH élevé.

Ce changement de couleur indique une différence dans le degré d'hydrolyse de l'anion chloroaurate. La spéciation de l'or a été étudiée par spectroscopie Raman par Murphy et Lagrange [101]. Le degré d'hydrolyse augmente avec le pH selon la séquence suivante:



Le pH auquel chaque équilibre intervient est dépendant de la concentration en or et de la concentration en chlore. Un point important à retenir est que lors de cette étude, les auteurs n'ont jamais pu observer de forme neutre. Dans la suite de leurs travaux, ces auteurs ont également montré un effet de la température [102] sur ces équilibres en milieu basique. A pH 8 entre 75°C et 100°C, la forme tri-hydroxylée est prédominante.

I.6. Stabilité des catalyseurs or supportés

La désactivation des catalyseurs pendant la réaction est un aspect très important. Elle se traduit par une perte d'activité et/ou de sélectivité en cours de réaction. Cette partie donne un aperçu des phénomènes de désactivation observés dans le cas des catalyseurs or supportés. En général, les raisons principales de la désactivation des catalyseurs hétérogènes sont [103] :

- La formation d'espèces carbonées, qui bloquent l'accessibilité des sites actifs. Cette désactivation est généralement réversible. L'élimination de ces espèces peut se faire par lavage ou calcination et permet de retrouver l'activité et la sélectivité initiales du catalyseur.
- Le changement de degré d'oxydation du métal actif. Ce type de désactivation est souvent rencontré en milieu oxydant, conduisant à une oxydation superficielle des particules qui sont alors moins actives et/ou sélectives qu'à l'état métallique. Le catalyseur peut retrouver son état d'oxydation initial après une re-réduction.
- L'agglomération des particules (frittage) et une perte de surface active. Cette désactivation est dans la très grande majorité des cas irréversible.
- La lixiviation du métal actif et/ou support. En phase liquide, le catalyseur peut être lixivié sous l'effet d'une attaque acide (pH acide) ou par complexation du métal actif par les réactifs et/ou produits. Cette désactivation est totalement irréversible.
- Le dépôt de métaux et/ou d'espèces minérales non actifs. Si le milieu réactionnel contient des métaux solubles et/ou des minéraux (sels), le catalyseur peut être désactivé par dépôt de ceux-ci par blocage des sites actifs. Les métaux peuvent provenir de la corrosion du réacteur pendant la réaction. Ce type de désactivation est rarement décrit dans la bibliographie.

Pour étudier la stabilité d'un catalyseur, il faut que la conversion initiale ne soit pas totale. Ma et al. ont étudié l'oxydation de CO sur Au/ZnO/TiO₂ [104]. Ce catalyseur a été prétraité sous 5%O₂/He à 500°C pendant 2,5 h. Le test a été effectué pendant 120 h avec trois masses différentes de catalyseur (50, 100 et 200 mg) en gardant inchangées les autres conditions. Avec 50 ou 100 mg de catalyseur, la conversion initiale de CO est de 100% et baisse progressivement pour atteindre à l'équilibre environ 30 et 60%, respectivement. Dans ces deux cas, la désactivation est observée.

Avec 200 mg de catalyseur, la conversion reste totale, ce qui ne permet pas de visualiser la désactivation du catalyseur. Dans certains autres travaux [44, 105-107] sur les catalyseurs or supportés, les conditions réactionnelles ont été choisies de telle façon que la conversion reste totale pendant une longue période de test.

I.7. Le choix du support

La structure du support est un facteur très important pour la stabilisation des particules d'or et permet d'avoir une très bonne dispersion du métal. Il assure une bonne interaction métal – support et fournit des sites actifs particuliers [109,110]. De nombreux supports ont été testés pour la catalyse par l'or comme indiqué dans le Tableau I-5.

Un rappel bibliographique détaillé concernant les catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde mésoporeux est développé au chapitre II dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous intéresser à ce type de catalyseurs.

I.8. CONCLUSION :

Il ressort de cette étude bibliographique que l'obtention de nanoparticules d'or très bien dispersées est souvent cruciale pour la production de catalyseurs performants à base d'or. L'obtention de nanoparticules d'or nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support. Pour cela, le choix du support est très important car il ne permet pas seulement de stabiliser les nanoparticules d'or métallique mais également de fournir, par l'interaction métal – support, des sites actifs participant à la réaction. Ce travail concerne la préparation contrôlée des catalyseurs à base d'or supportés sur différents oxydes mésoporeux (CeO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3). Les catalyseurs Au/oxyde mésoporeux sont testés dans l'oxydation du toluène (COV modèle).

I.8. Références

- [1] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils dans l'environnement, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris (1998)
- [2] Journal Officiel de la République Française, art.27, 1er mars (1993)
- [3] Journal Officiel des Communautés Européennes (1999)
- [4] J. Dewulf, H. V. Langenhove, G. Wittmann, Trends Anal. Chem. 21 (2002) 637
- [5] N. Soltys : Procédés de traitement des composés organiques volatils, 3928. Techniques de l'Ingénieur, (1998)
- [6] P. LE Cloirec : COV (composés organiques volatils), G 1835. Techniques de l'Ingénieur, (2004)
- [7] CITEPA, Coralie format SECTEN (2013), site internet
« http://www.citepa.org/emissions/natioanale/Aep/aep_covnm.htm »
- [8] N. Burgos, María Paulis, M. Mirari Antxustegi and M. Montes, Appl. Catal. B, 38 (2002) 251-258
- [9] P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X. E. Verykios, Appl. Catal. B, 15 (1998) 75-92
- [10] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J.J.M. Órfão and J.L. Figueiredo, Appl. Catal. B, 57 (2005) 117-123
- [11] I. Mazzarino and A. A. Baresi, Catal. Today, 17 (1993) 335-347
- [12] P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X. E. Verykios, Appl. Catal. B, 13 (1997) 175-184
- [13] R. W. van den Brink, R. Louw and P. Mulder, Appl. Catal. B, 25 (2000) 229-237
- [14] R. W. van den Brink, P. Mulder and R. Louw, Catal. Today, 54 (1999) 101-106
- [15] A. Gervasini, Carlo Pirola and V. Ragaini, Appl. Catal. B, 38 (2002) 17-28
- [16] R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez, J. L. Ayastui, M. A. Gutiérrez-ortiz and J. R. Gonzálezvelasco, Appl. Catal., 45 (2003) 13-21
- [17] Y.F.Y. Yao, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (1980) 293
- [18] P. Dégé, L. Pinard, P. Magnoux and M. Guisnet, C.R. Acad. Sci., Serie IIC, Chemistry 4 (2001) 41
- [19] V. D. Sokolovskii, Catal. Rev. Sci. Eng., 32 (1990) 1
- [20] A. Schawrtz, L. L. Holbrook and H. Wise, J. Catal., 21 (1971) 199
- [21] M. A. Palazzolo and B. A. Tichenor, Environm. Prog., 6 (1987) 172
- [22] J. Hermia and S. Vigneron, Catal. Today, 17 (1993) 349
- [23] A. O'Malley and B. K. Hodnett, Catalysis Today, 54 (1999) 31-38
- [24] M. Skoglundh, L.O. Löwendahl and J.E. Ottersted, Appl. Catal., 77 (1991) 9
- [25] H. Shinjoh, H. Muraki and Y. Fujitani, Appl. Catal., 49 (1989) 195
-

-
- [26] Y.F.Y. Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23 (1984) 60
- [27] P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X.E. Verykios, *Appl. Therm. Eng.*, 18 (1998) 1005
- [28] Y.Moro-Oka and A. Osaki, *J. Catal.*, 5 (1966) 116
- [29] Y.Moro-Oka, Y. Morikawa and A. Ozaki, *J. Catal.*, 7 (1967) 23
- [30] H. Sik Kim, T. Won Kim, H. Lim Koh, S. Ho Lee and B. Ryul Min, *Appl. Catal.*, 280 (2005) 125-131
- [31] S.C. Kim, W. G. Shim, *Appl. Catal. B*, 98, Issues 3-4(2010) 180-185
- [32] S.M. Saqer, D.I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal. B*, 103, Issues 3-4(2011) 275-286
- [33] S. Azalim, R. Brahmī, M. Agunaou, A. Beaurain, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, *Chemical Engineering Journal*, 223(2013) 536-546
- [34] J.J Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2165
- [35] S. Vigneron, P. Deprelle and J. Hermia, *Catal. Today*, 27 (1996) 229
- [36] E.M. Cordi, P.J. O'Neill and J.L. Falconer, *Appl. Catal.*, 14 (1997) 23-26
- [37] L.M. Gandía, M.A. Vicente and A. Gil, *Appl. Catal.*, 38 (2002) 295-307
- [38] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore and S. Galvagno, *Appl. Catal.*, 28 (2000) 245-251
- [39] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides and X.E. Verykios, *J. Catal.*, 178 (1998) 214-225
- [40] Bond, G.C., P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, and P.B. Wells. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13 (1973) 444
- [41] Sermon, P.A., G.C. Bond, and P.B. Wells. *J. Chem. Soc. Farady Trans. I*, 75(1979) 385
- [42] Cha, D.Y., and G. Parravano. *J. Catal.* 18(1979) 200
- [43] Galvano, S., and G. Parravano. *J. Catal.* 55(1978) 178
- [44] Haruta, M., T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada. *Chem. Lett.* 2(1987)404
- [45] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima. *J.Catal.* 115(1989)301
- [46] Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catal. Lett.* 44(1997) 83.
- [47] Sakurai, H., and M. Haruta. *Catal. Today*, 29(1996) 361
- [48] Sakurai, H., A. Ueda, T. Kobayashi, and M. Haruta. *Chem. Commun.* 3(1997) 271
- [49] Hayashi, T., K. Tanaka, and M. Haruta. *J. Catal.* 178(1998)566
- [50] Hiroaki Sakurai, Susumu Tsubota and Masatake Haruta; *Appl. Catal:A*, 102(1993) 125
- [51] R.J.H. Grisel, P.G.Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 191(2000) 430
- [52] R. Bonelli, C. Lucarelli, T. Pasinia, L.F. Liotta, S. Zacchinie, S. Albonetti, *Appl. Catal: A*, 400 (2011) 54
- [53] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41(1999) 319
- [54] M. Haruta, "Catalysis and Electrocatalysis on Nanoparticles", A.Wieckowski, E.R.
-

-
- Savinova, C.G. Vayenas, eds., Marcel Dekker, New York (2003)645
- [55] Y.-J. Huang, K. Lun Ng, H.-Y. Huang, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 23(2011) 15203-15211
- [56] J. Fang, S.-W. Cao, Z. Wang, M.M. Shahjamali, S. C. Joachim Loo, J. Barber, C. Xue, *International Journal of Hydrogen Energy* 37(2012) 17853
- [57] L.-F. Gutiérrez, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *Appl. Catal. A*, 425-426 (2012) 213-223
- [58] H. Wang, W. Fan, Y. He, J. Wang, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 299 (2013) 10-19
- [59] *Handbook of Chemistry and Physics* 87th Edition, CRC Press, 2006-2007
- [60] M. Haruta, *Gold Bulletin*, 37(2004) 27
- [61] G. C. Bond, C. Louis, and D. T. Thompson, 'Catalysis by Gold', ed. G. J. Hutchings, Imperial College Press (2006)
- [62] R. M. Torres Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, and M. Haruta, *J. Catal.*, 168(1997) 125
- [63] H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, and M. Haruta, *Physica B: Condensed Matter*, 158(1989)183
- [64] M. Shibata, N. Kuwata, T. Matsumoto, H. Kimura, *Chem Lett*, 11(1985)1605
- [65] T. Kobayashi, M. Haruta, S. Tsubota, H. Sano, and B. Delmon, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 1(1990) 222
- [66] W. Vogel, D. A. H. Cunningham, K. Tanaka, and M. Haruta, *Catal. Lett.*, 40(1996)175
- [67] Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 170(1997) 191
- [68] M. Okumura and M. Haruta, *Chem. Lett.*, 29(2000)396
- [69] M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, and M. Haruta, *Chem. Lett.*, 27(1997)315
- [70] M. Okumura, K. Tanaka, A. Ueda, and M. Haruta, *Solid State Ionics*, 95(1997)143
- [71] J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wogerbauer, and A. Baiker, *J. Catal.*, 181(1999) 223
- [72] W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 104(2000)10964
- [73] K. Kishi, M. Date, and M. Haruta, *Surf. Sci.*, 486(2001)475
- [74] M. Valden, S. Pak, X. Lai, and D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, 56(1998) 7
- [75] N. J. Ossipoff and N. W. Cant, *Top. Catal.*, 8 (1999) 161
- [76] S. D. Lin, M. Bollinger and M. A. Vannice, *Catal. Lett.*, 17 (1993) 245
- [77] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung and M. C. Kung, *J. Catal.*, 210 (2002) 375-386
- [78] W. N. Delgass, M. Boudart and G. Parravano, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 3563-3567
- [79] J. Y. Lee and J. Schwank, *J. Catal.* 102 (1986) 207-215
- [80] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B*, 8 (1996) 417-443
- [81] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.-Y. Yuan, B.-L. Sub, *Appl. Catal. A*, 270 (2004) 135-141
-

- [82] N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2914-2921
- [83] Donghong Yin, Liangsheng Qin, Jianfu Liu, Chengyong Li, Yong Jin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240, Issues 1-2(2005) 40-48
- [84] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J.Catal*, 144 (1993) 175-192
- [85] M. Che, L. Bonneviot, in T. Inui (Editor), *Successful Design of Catalysts*(1988) Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 147
- [86] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, in *Preparation of catalysts V*, Poncelet et al. (Editors) 1991, 695
- [87] M. Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153-166
- [88] A.M. Venezia, G. Pantaleo, A Longo, G.D. Carlo, M.P. Casaletto, F.L. Liotta and G. Deganello, *J. Phy. Chem. B* 109 (2005) 2821-2827
- [89] V. Ponec, G. C. Bond, in *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam (1996)
- [90] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catal.Today*, 72(2002) 115
- [91] Y.-M. Kang, B.-Z. Wan, *Appl.Catal: A*, 128(1995) 53
- [92] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H.Farías, *Chem. Phys*, 338 (2007) 23-32
- [93] J.Hu, T .Wu , G .Zhang , S.Liu , *J Am Chem Soc.*; 134(2012)7624
- [94] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catal. Today* 61 (2000) 165-172
- [95] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photoch . Photobio: A*, 89(1995) 177
- [96] A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Catal: A*, 182 (1999) 9-28
- [97] Y. Yuan, K. Asakura, A. P. Kozlova, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *Catal. Today* ,44 (1998)333-342
- [98] H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *J. Catal*,185 (1999) 252-264
- [99] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 108 (2005) 768-777
- [100] F. Moreau, G. C. Bond, *Appl. Catal: A*, 302 (2006) 110-117
- [101] P. J. Murphy and M. S. LaGrange, *Geochim. Cosmochim. Ac*,62(1998)3515
- [102] G.H.Takaoka, T. Hamano, K. Fukushima, J. Matsuo, I. Yamada,*Nucl.Instrum.Methods: B*, 121(1997)503
- [103] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 81 (2003) 547-559
- [104] Z. Ma, S. H. Overbury, S. Dai, *J. Mol. Catal: A-Chem*, 273 (2007) 186-197
- [105] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett*, 2 (1987) 405-408

- [106] G. Wang, W. Zhang, H. Lian, Q. Liu, D. Jiang and T. Wu, *React.Kinet.Catal.Lett.* 75
(2002)343-351
- [107] G. Y. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Appl.Catal: A*, 239
(2003)1-10
- [108] B. Qiao, Y. Deng, *Appl. Catal : B*, 66 (2006) 241-248
- [109] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Appl.Catal:A*,
232(2002)159
- [110] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bulletin*, 33(2000) 41

II. Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Diffraction des Rayons X (DRX).
- Détermination de la porosité par chimisorption de N₂ (surface spécifique S_{BET}, volume poreux, dimension des pores).
- Détermination du pourcentage métallique par ICP-OES.
- Caractérisation par la spectroscopie Ultra-Violette.
- Caractérisation par la Réduction en Température Programmée
- Caractérisation par la Microscopie Electronique à Transmission (MET).
- Test d'oxydation du toluène

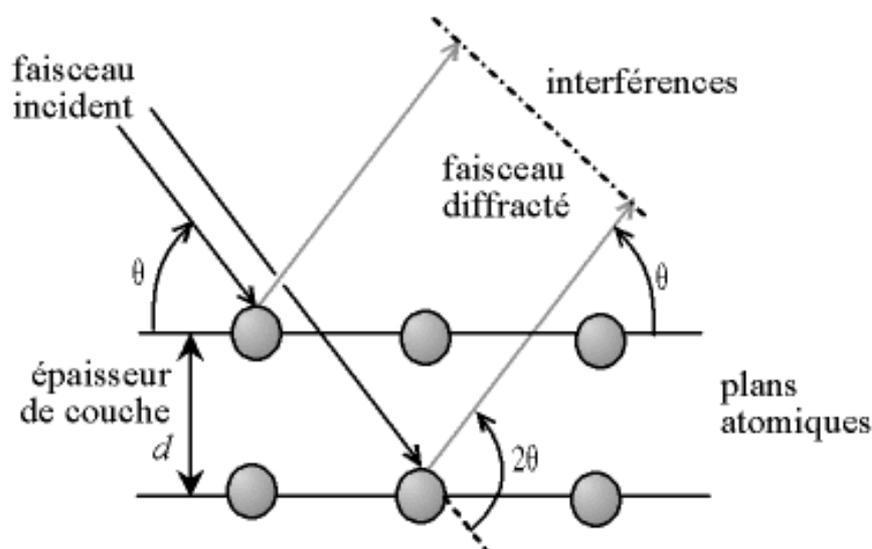
II.2. Diffraction des Rayons (DRX)

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion élastique», ou la «diffusion de Rayleigh».

II.2.1. Principe

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructrices dans certaines directions (c-à-d les ondes s'additionnent), et sont destructrices dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes et si l'on appelle d la distance entre ces plans «distance interréticulaire», alors les interférences sont constructrices si $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$ où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons sur un rayonnement monochromatique). C'est la loi de Brag (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Figure II.1 : Loi de Bragg donnant les d

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).



Figure II.2 : photo de diffractomètre D5005 (Bruker)

II.3. Mesure des surfaces spécifiques et volumes poreux (BET)

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produit pharmaceutique, charbon actif. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de la réaction varie avec l'état de division des matériaux.

II.3.1. Principe

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer la surface totale de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'air massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- La mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (force de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET), plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

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 donnant la transformée linéaire de la théorie BET et faisant intervenir la notion de volume de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche est :

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s}$$

V_a = Volume de molécules adsorbées à la pression P .

P_s = Pression saturante du gaz à la température d'adsorption.

V_m = Quantité adsorbée correspondant à la formation de la monocouche

La surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs préparés ont été déterminés à partir d'isothermes de physisorption de diazote à la température d'ébullition de l'adsorbat à l'aide d'un

appareil Micrometrics Tristar 3000 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**II.5). La surface spécifique des échantillons a été déterminée par la méthode de BET. Cette méthode, repose sur l'adsorption physique de couche multiple des molécules de diazote à 77 K (température d'ébullition de l'azote liquide) sur la surface de l'échantillon. La quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. A l'aide de l'isotherme d'adsorption, la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche peut être déterminée. Ensuite, connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote, la surface spécifique de l'échantillon peut être déduite à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m \times N_a \times s}{V_M \times m}$$

S = surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

V_m = volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3)

N_a = nombre d'Avogadro (mol^{-1})

s = surface occupée par une molécule de gaz soit $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour une molécule d'azote

V_M = volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

m = masse de l'échantillon (g)

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores le plus petits, puis dans les pores plus grands. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permet d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption et de désorption.

Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression « P » d'équilibre du gaz au-dessus du solide.

En pratique, on utilise la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77\text{K}$ dans le cas d'azote). Les isothermes peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC. La figure II.3 représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées:

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares: elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles,

est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible: on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

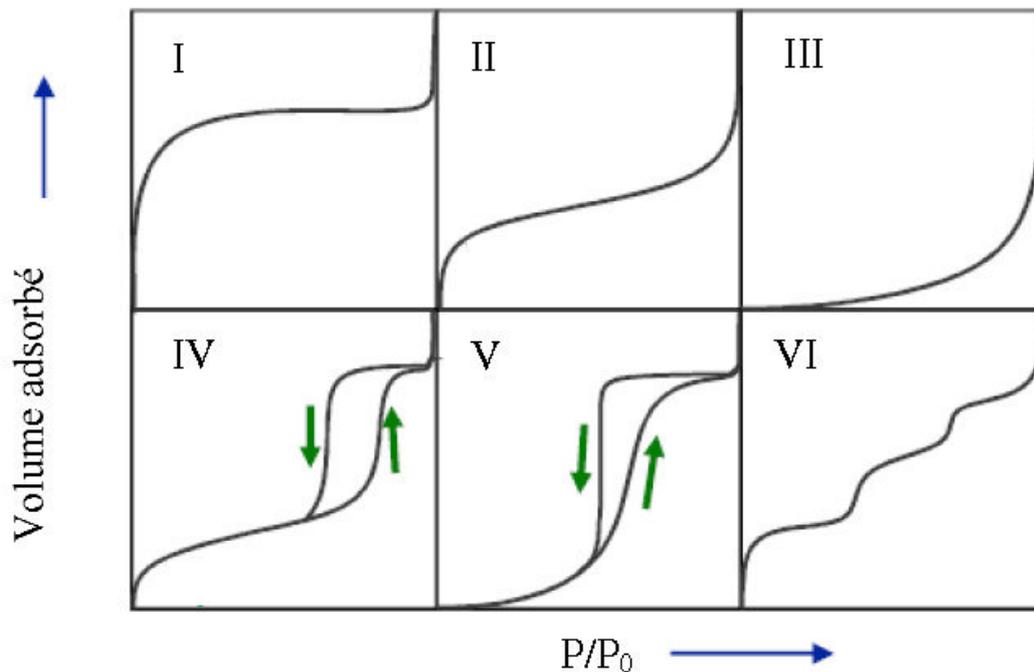


Figure II.3 : les différentes courbes d'isothermes d'adsorption

Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure II.4). Différentes formes de pores leur sont associées. La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Quand la distribution des pores et des tailles de particules est moins bien définie, la porosité intergranulaire est caractérisée par l'hystérésis de type H2. Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.

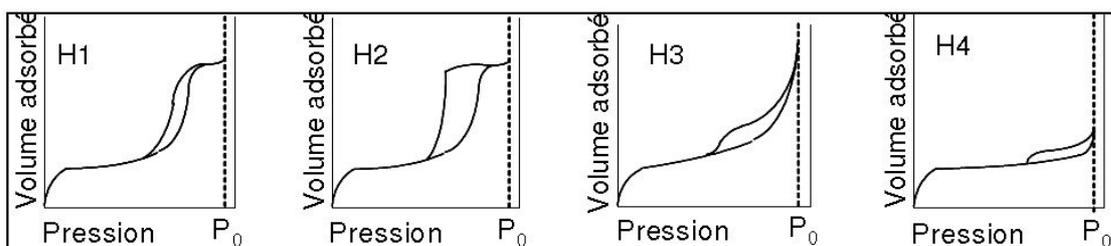


Figure II.4 : les 4 types de boucles d'hystérésis



Figure II.5 : Photo de l'appareil Micromeritics Tristar 3000

II.4. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique. Lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond. Les limites de détection réelles de travail dépendent du type d'instrumentation, du dispositif de détection et du système d'introduction des échantillons utilisés, ainsi que de la matrice de l'échantillon. Par conséquent, les limites de détection peuvent varier entre différents instruments. Pour préparer les échantillons, la digestion des échantillons est effectuée dans un four à micro-ondes. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Optima 2000 DV (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**6).

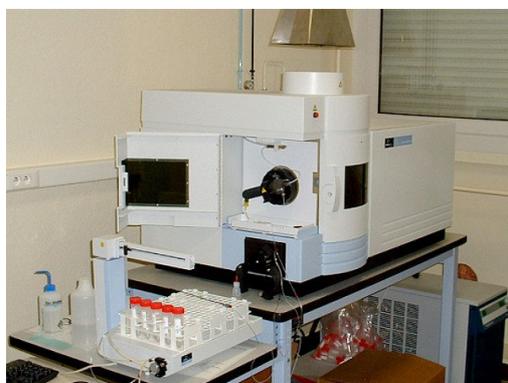


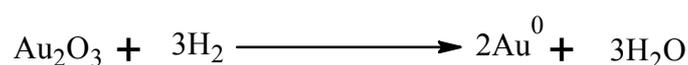
Figure II.6 : Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

II.5. Spectroscopie UV-Visible

L'adsorption des molécules dans les régions UV (190-400 nm) ou visible (400-800 nm) permet d'obtenir des informations sur leur structure électronique. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre. La technique de réflexion diffuse a été appliquée aux échantillons puisque les grains diffusent le rayonnement incident dans tout l'espace. Les spectres UV-Vis en réflexion diffuse (UV-Vis-RD) avec une application à l'analyse in situ ont été effectués avec un spectromètre VARIAN Cary 5000.

II.6. Réduction en Température Programmée (RTP)

La réductibilité des particules d'or est une propriété très importante car elle permet de vérifier s'il y a présence de différentes espèces réductibles et le degré d'oxydation des métaux. D'après la littérature, les consommations d'hydrogène sur les catalyseurs à base d'or sont déterminées selon la réaction:



Mais il faut savoir qu'il est possible qu'une quantité d'hydrogène consommé correspond à la réduction des espèces oxygène adsorbées sous forme de AuO_x et, dans ce cas, les valeurs théoriques calculées ne seront pas en accord avec la réalité. De plus, les espèces d'or déposées sur des supports ont souvent tendance à se réduire même en milieu oxydant.

La Réduction en Température Programmée est composée de trois parties. La première partie consiste en la calibration de la consommation d'hydrogène. La deuxième partie est un prétraitement de l'échantillon sous argon, de la température ambiante jusqu'à 250°C afin d'activer le catalyseur en éliminant l'eau et les impuretés déposées à la surface. Enfin, dans une troisième partie, la réduction en température programmée s'effectue en utilisant l'hydrogène dilué dans l'argon (5% Vol. H_2) à raison de 30mL.min⁻¹.

II.7. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Ce faisceau peut être partiellement arrêté et partiellement dévié par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins grande de ces électrons, ainsi que ceux qui n'ont pas subi de déviation, peuvent être recombinaés afin de former une image. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission est basée sur le contrôle des électrons qui participent à la formation de l'image.

Le MET fournit donc une image de l'échantillon qui dépend des interactions électron-matière. Les micrographies par microscopie électronique à transmission ont été réalisées à l'aide d'un appareil « TEM/STEM JEOL 2100 UHR », de résolution 0.19 nm, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDAX, d'un détecteur champ sombre annulaire grand angle HAADF, et d'une caméra CCD Gatan avec possibilité d'utiliser un porte-objet chauffant.



Figure II.7 : Photo de l'appareil TEM/STEM JEOL 2100 UHR

II.8. Test d'oxydation du toluène

Le montage catalytique permet d'étudier l'activité des différents catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène. Les tests catalytiques ont été exécutés à pression atmosphérique et sous flux. Le micro-pilote est entièrement en acier inoxydable à l'exception du réacteur qui est en verre Pyrex. Le test catalytique se déroule en trois étapes: deux étapes d'activation suivies de la réaction catalytique proprement dite.

Au cours du test, un mélange gazeux constitué de COV et d'air dans des proportions définies traverse le catalyseur. L'oxydation du COV est suivie en fonction de la température de la réaction. Le test catalytique se déroule dans un micro pilote (figure II.9) développé au laboratoire. Cet appareillage permet l'activation du catalyseur sous air et le test sous flux contrôlé du mélange COV + air. Ce montage comporte trois parties: préparation du mélange COV + air, réaction catalytique et analyse des gaz.

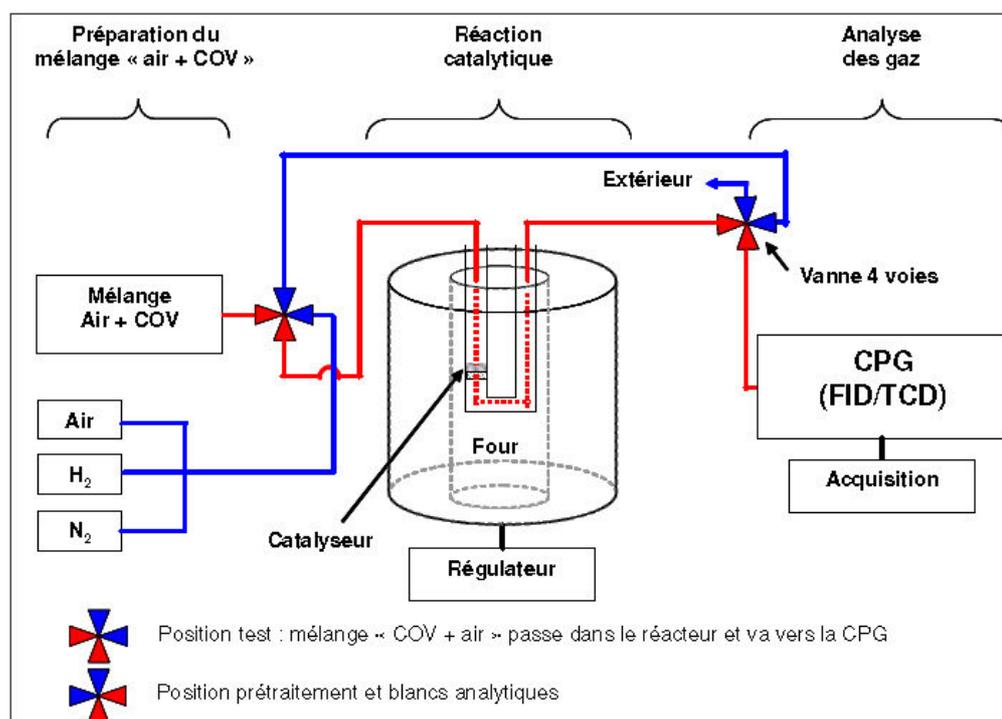


Figure II.8: Schéma du montage expérimental du test catalytique

Dans la première partie s'effectue le mélange « air + COV ». Pour le test d'oxydation du toluène (COV liquide dans les conditions normales de pression et de température). Dans un souci de travailler dans des conditions proches de la réalité c'est-à-dire à des faibles concentrations en COV et à un débit relativement élevé, un système d'injection basé sur le principe du saturateur a été utilisé. Un container rempli de COV liquide pur est maintenu à température et à pression constantes. A la différence d'un saturateur classique, le tube est surmonté d'une plaque trouée qui permet la diffusion contrôlée en continu d'une plus faible quantité de COV. Le produit diffusé est mélangé à une source de gaz porteur (air) avec un débit de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Une source parallèle d'air régulée par un débitmètre massique permet d'augmenter le débit du gaz porteur et de diminuer la concentration en COV. La régulation du débit total est assurée par une buse sonique (orifice calibré de quelques centièmes de millimètre au travers duquel on applique une différence de pression supérieure au double de la pression en aval). Le saturateur se trouve dans un four, permettant de contrôler la quantité de COV liquide diffusé. Une augmentation de la température entraîne une plus grande tension de vapeur du COV liquide et par suite une plus grande quantité de produit diffusé. Une calibration préalable pour le toluène a été effectuée afin de déterminer en fonction de la température du saturateur la quantité de COV liquide diffusée par unité de temps. Pour cela, le débit, exprimé en nanogramme de COV par minute est mesuré à différentes températures. La courbe obtenue par extrapolation exponentielle de ces mesures permet de suivre l'évolution du débit en fonction de la température, et donc de déduire pour chaque température du saturateur la masse de COV liquide diffusée par minute.

Dans la deuxième partie de ce montage, s'effectue la réaction catalytique. Le catalyseur est placé dans un réacteur en U lui-même introduit dans un four tubulaire dont on peut réguler la température (figure II-9). Deux thermocouples (type K) sont utilisés. Le premier est placé dans le four et relié à un régulateur. Il permet de mesurer la température du four et la vitesse de la montée en température. Le deuxième est introduit dans le puits thermométrique du réacteur en quartz et est relié à un afficheur permettant le suivi de la température du lit catalytique avec précision.

Dans la troisième partie s'effectue l'analyse des gaz en sortie. Celle-ci s'effectue à l'aide d'une Chromatographie en Phase Gazeuse (microGC) VARIAN CP-4900. La micro GC VARIAN CP-4900 est constituée de trois modules distincts. Chaque module peut être assimilé à un chromatographe fonctionnant séparément. Un module est constitué d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur. Le premier module permet de séparer le CO₂ et les hydrocarbures légers (jusqu'à 3 atomes de carbones). Il est équipé d'une colonne Hayesep A et d'un TCD. Le second module est équipé d'une colonne CP-wax 52CB et d'un TCD. Il permet de séparer les BTEX (benzène, toluène, éthyl benzène, ortho-xylène, méta-xylène et para-xylène). Le troisième module permet la séparation de CO et du CO₂ à l'aide d'une colonne CP-COx et d'un TCD.

*III. Synthèse et
caractérisation des oxydes
mésoporeux et des
catalyseurs Au/oxyde
mésoporeux*

III.1. Rappel bibliographique sur les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. En effet des structures possédant des ouvertures plus larges que les zéolithes peuvent être préparées par simple polymérisation d'espèces majoritairement silicatées en condition hydrothermale (procédé sol gel par exemple). Néanmoins ces composés ne possèdent pas les propriétés remarquables des zéolithes à savoir une grande surface spécifique, une structure régulière et des tailles de pores uniformes. Toutes ces propriétés sont capitales pour des applications catalytiques.

Il est connu que les surfactants, molécules amphiphiles peuvent s'agglomérer sous forme d'assemblages supramoléculaires (micelles) dont la taille se situe dans la gamme mésométrique. L'idée est d'utiliser ces micelles pour diriger la formation d'un réseau inorganique mésoporeux. Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux. Toutes ces publications ont pour objectif :

- D'étudier les mécanismes de formation des matériaux,
- D'orienter la structure (hexagonale, cubique, lamellaire),
- D'ajuster et d'uniformiser la taille des ouvertures,
- De contrôler la morphologie (sphère, cylindre),
- De moduler la composition,
- De tester leur stabilité thermique et hydrothermique.

III.2. Matériaux mésoporeux du type SBA-15

En 1998 [1], un groupe des chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale : Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide.

III.2.1. Procédé général de synthèse:

Dans une préparation typique, le tribloc copolymère est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au-dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné. Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante.

L'échantillon subit ensuite une calcination à 500°C sous un flux continu d'air. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que $Si-OH_2^+$; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type (S^0H^+) (XT^+) (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-).

Les matériaux mésoporeux SBA-15 sont décrits par une structure hexagonale et présentent des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur allant de 31 à 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériaux MCM-41 ce qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique [1].

III.2.2. Méthodes d'élimination de l'agent structurant:

La séparation entre les espèces organiques (surfactant) et les espèces inorganiques est une étape nécessaire pour réaliser des structures poreuses.

La calcination (773K sous débit d'air, de N_2 , ou de O_2) est la méthode conventionnelle pour éliminer l'agent structurant et libérer la porosité. En utilisant l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermogravimétrique dérivée, Zhao et al. [1] ont montré que la décomposition du tribloc se fait à 145°C ; la température à laquelle le tribloc copolymère est décomposé est plus faible que celle de décomposition du tribloc copolymère pur et qui est de 250°C. L'origine de la faible température de décomposition du tribloc copolymère dans le matériau SBA-15 provient du fait que le matériau SBA-15 catalyse cette décomposition [2].

Les espèces carbonées résiduelles sont éliminées de la charpente à des températures élevées allant de 300°C à 550°C [2]. La calcination du matériau mésoporeux SBA-15 entraîne la contraction de la maille hexagonale conséquence de la condensation des groupes silanols [2]. La diminution des groupes silanols entraîne une diminution de la capacité d'échange d'ions. L'élimination du tribloc est également possible par des simples méthodes d'extraction en utilisant l'éthanol comme solvant [3]. L'extraction par solvant n'est cependant pas totale [3]. Afin de libérer complètement la porosité du matériau, une calcination subséquente est donc nécessaire. Bien qu'elles ne conduisent pas au retrait total de l'agent structurant, les méthodes d'extraction sont très attrayantes :

- une partie de l'agent structurant n'est pas détruite et peut être recyclée.
- le traitement est moins nocif pour l'environnement.
- une grande capacité d'échange d'ions [3].

L'agent structurant peut également être éliminé sous micro-ondes [4]. Cette méthode présente beaucoup d'avantages :

- la rapidité de l'opération.
- la concentration en groupes silanol élevée.
- la contraction de la maille est minimale.
- la surface spécifique et le volume poreux sont importants.

III.2.3. Stabilité hydrothermale

Le matériau SBA-15 calciné est stable après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante (figure III.1.C). À l'inverse, le matériau MCM-41 calciné (figure III.1.A) est complètement détruit après 6h dans les mêmes conditions (figure III.1, B) [1]. Les matériaux du type SBA-15 possèdent des épaisseurs de mur comprises entre 31 et 64 Å ; celles des matériaux du type MCM-41 sont comprises entre 8 et 10 Å. L'épaisseur de mur plus importante du matériau SBA-15 lui confère une meilleure stabilité hydrothermique comparativement à celle du matériau MCM-41.

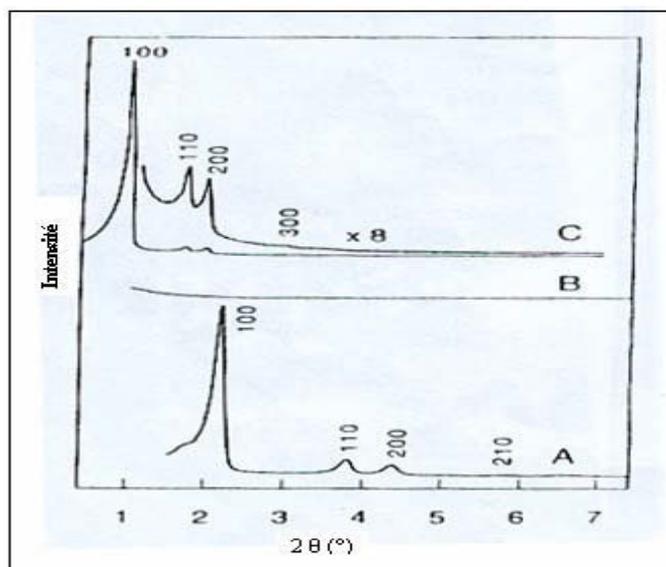


Figure III.1 : Spectres de diffraction des rayons X des matériaux [1] : A : MCM-41 calciné ; B : MCM-41 calciné après 6h de chauffage dans l'eau bouillante, C : SBA-15 calciné après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante.

III.3. Mésophases non siliciques :

La synthèse des oxydes inorganiques mésoporeux avec une surface spécifique élevée conduit généralement à une meilleure activité catalytique. En effet, dans les réactions de combustion catalytique de COV une augmentation de la surface spécifique a conduit à une meilleure activité catalytique [5]. Stucky et son équipe [6,7] ont généré de nombreuses mésophases d'oxydes métalliques à partir des mécanismes de structuration des matériaux à savoir S^+I^- , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$ et $S^-M^+I^-$ (avec S : surfactant, I : espèces inorganiques, X^- : Cl^- ou Br^- et M^+ : Na^+ ou K^+). D'après les auteurs, la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [8] :

- ❖ Le précurseur inorganique doit avoir le pouvoir de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaison multidentates avec le surfactant.
- ❖ Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.
- ❖ L'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Ces mésophases sont généralement décrites par une structure lamellaire, il était donc prévisible que celles-ci ne soient pas stables lors du traitement thermique; il en est de même pour les phases hexagonales d'oxyde de tungstène, de plomb et d'antimoine ainsi que de la phase cubique d'oxyde d'antimoine [6]. Afin d'éviter la dégradation de la structure des mésophases, d'autres méthodes d'extraction de l'agent structurant ont été réalisées telle que l'extraction par solvants mais sans succès [9].

Il est connu que la présence d'acétylacétonates, ligand chélatant, permet le contrôle des réactions d'hydrolyse des alcoolates métalliques employés habituellement en chimie Sol-Gel en diminuant la réactivité de ces derniers [10]. En se basant sur ces considérations, Antonelli et Ying. [11] ont pu réaliser en 1995 la synthèse d'un oxyde de titane mésoporeux, à partir d'isopropoxyde du titane comme sel précurseur, et d'acétylacétonates et de tétradécylphosphates pour ce qui est de l'agent structurant, les matériaux résultants ont une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et sont stables même après calcination à 500°C .

En 1996, la synthèse de l'oxophosphate du zirconium poreux a été rapportée [12] ; le matériau obtenu a une surface spécifique supérieure à celle de l'oxyde de titane. Il est à noter que la présence de groupes phosphate peut altérer la stabilité du matériau.

La synthèse de l'oxyde de vanadium mésoporeux a été réalisée par Luca et al. [13] en utilisant comme agent structurant le céthyltriméthylammonium et une solution de vanadate d'ammonium comme source de vanadium.

Antonelli et Ying ont rapporté une nouvelle voie pour la synthèse des oxydes mésoporeux de niobium [14] et de tantale [15] notés respectivement Nb-TMS1 et Ta-TMS1; ici la molécule de surfactant (une amine) est chimiquement liée au précurseur métallique grâce à une liaison M-N covalente (avec M= Nb ou Ta).

En 1996, la synthèse d'un matériau mésoporeux purement aluminique stable a été rapportée par Bagshaw et Pinnavaia. [16]. Ce solide est synthétisé via le mécanisme N^0T^0 , en présence de polyoxydes d'éthylène non ioniques et est stable même après traitement thermique prolongé à hautes températures.

En utilisant l'agent structurant P123 (copolymère tribloc), une large variété d'oxydes mésoporeux thermodynamiquement stables a été réalisée ; le diamètre poreux des oxydes synthétisés est compris entre 35-60 Å, bien plus petit que celui de l'oxyde d'aluminium et de la silice qui ont un diamètre poreux de 130Å. La surface spécifique des oxydes mésoporeux synthétisés est de l'ordre de 900 m²/cm³ [17].

Une autre méthode de synthèse des oxydes métalliques poreux a été également développée, celle-ci consiste à utiliser les matériaux siliciques eux même comme agent structurant ; cette méthode est nommée " Hard-Template". Des oxydes mésoporeux tels que, Cr₂O₃; Co₃O₄; NiO sont synthétisés par l'utilisation des matériaux SBA-15 et Kit-6 comme agent structurant (hard Template) [18]. Yue [18] a synthétisé les oxydes mésoporeux Co₃O₄, NiO, CeO₂ et Cr₂O₃ par la méthode hard template en utilisant la SBA-15 comme agent structurant via une nouvelle approche ; la méthode consiste à mélanger à l'état sec la SBA-15 et le sel précurseur du métal sous forme de nitrate et à calciner à 500°C ; après lavage avec NaOH pour détruire la matrice silicatée, l'oxyde métallique mésoporeux est obtenu.

La littérature rapporte peu d'articles mentionnant les oxydes mésoporeux non siliciques comme supports des catalyseurs à base d'or, mais l'intérêt vers ce type de support se renforce ces dernières années [19-21]. La structure du support est un facteur très important pour la stabilisation des particules d'or et permet d'avoir une très bonne dispersion du métal. Il assure une bonne interaction métal – support et fournit des sites actifs particuliers [22,23].

L'oxyde de cérium est connu pour sa capacité à améliorer le transfert de l'oxygène vers la phase active et à induire de fortes interactions métal/support permettant de stabiliser la phase active et une aptitude à se déplacer facilement entre sa forme réduite et oxydée ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). Ces propriétés sont bien connues dans le cas des réactions d'oxydation en phase gaz et sont déjà mises à profit industriellement dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz d'échappement automobile. Des études ont montré que l'oxyde de cérium (CeO_2) est très actif en oxydation totale des COV chlorés [24]. L'activité catalytique de CeO_2 est différente selon le composé à oxyder et suit cet ordre : Dichlorométhane > 1,2 dichloroéthane > tétrachlorure de carbone > trichloroéthylène > tétrachloroéthylène. Le T90% (la température à laquelle on obtient 90% de destruction des COV chlorés) est de 260°C pour le tétrachloroéthylène et de seulement 160°C pour le dichlorométhane. En revanche, la présence d'eau (30000 ppm) inhibe la destruction du trichloroéthylène. L'activité catalytique de l'oxyde de cérium en oxydation totale a également été montrée sur le naphthalène (HAP) par T. García et al. [25].

Les propriétés catalytiques de Au/CeO_2 dépendent étroitement de la taille et de la morphologie des particules de la cérine [26]. On a montré que CeO_2 sous forme de particules nanocristallines est le facteur clé pour atteindre une activité élevée pour l'oxydation complète du CO et des COV [27]; la synthèse de cérine nanostructurée, particulièrement avec une structure mésoporeuse a été explorée [18,20, 28-32]. Li Xiazhang et al. [28] ont synthétisé une cérine mésoporeuse en utilisant le bromure d'hexadecyl triméthyl ammonium comme agent structurant et l'acide citrique comme agent complexant ; ce dernier supprime non seulement l'hydrolyse des ions cérium mais exalte aussi la condensation des Ce–O–Ce. La cérine mésoporeuse obtenue possède une surface spécifique de l'ordre de 205m²/g, une distribution poreuse étroite centrée à 3,5nm et s'est révélée plus active qu'une cérine conventionnelle dans l'oxydation de CO.

Ying et al. [20] ont montré que les catalyseurs à base d'or supporté sur cérine mésoporeuse sont très actifs et très stables dans l'oxydation totale du benzène ; en effet la conversion totale du benzène en CO_2 et H_2O est atteinte à 200°C et le catalyseur reste stable après 50h de réaction ; à l'inverse, le catalyseur à base d'or supporté sur une cérine conventionnelle subit une désactivation sévère due au frittage des particules d'or.

Des films mésoporeux de CeO_2 ont été synthétisés par calcination de la solution de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dans un liquide ionique (chlorure 1-allyl-3-méthylimidazolium) ; les catalyseurs Au/film mésoporeux de CeO_2 ont montré une bonne activité catalytique dans l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique [33].

J. Roggenbuck et al. ont synthétisé une cérine mésoporeuse par réplique du carbone mésoporeux CMK-3; la cérine mésoporeuse obtenue s'est révélée beaucoup plus active qu'une cérine non poreuse dans la décomposition du méthanol [34].

Des travaux ont été reportés sur la synthèse d'oxyde de fer supporté par le matériau mésoporeux SBA-15 [35-39]. Y.Sun et al. [39] ont reporté que l'oxyde de fer est présent sous forme de nanoclusters hautement dispersés dans le matériau SBA15, ces auteurs ont trouvé que les nanoclusters d'oxyde de fer supportés par le matériau SBA-15 sont très actifs dans la benzylation du benzène par le chlorure de benzyle et ceci même à une faible température (313K°) ; il est connu que les catalyseurs solides à base de fer ne peuvent initier la réaction à une température aussi basse [40] ce qui indique que les nanoclusters d'oxyde de fer sont très actifs dans cette réaction .

L'oxyde de fer mésoporeux synthétisé par réplique de la SBA-15 via la méthode d'évaporation a été synthétisée par Tian et al. [41]; l'oxyde de fer mésoporeux obtenu présente une faible cristallinité. La présence simultanée de Fe_2O_3 mésoporeux monocristallin et Fe_2O_3 mésoporeux désordonné a été observée par Jiao et al. [42] en utilisant la KIT-6 comme agent structurant via la méthode d'évaporation. Le même groupe a synthétisé des oxydes de fer poreux cristallins avec différents états d'oxydation Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [43].

Très récemment Ahmmad et al. [44] synthétisé des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mésoporeux hautement cristallin en utilisant comme agent structurant l'extrait des feuilles de thé vert, ces nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont une activité photocatalytique deux fois plus élevée que celle des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ commercial.

Les catalyseurs à base d'or supporté sur oxyde de fer sont très actifs dans l'oxydation du toluène ; l'activité dépend du degré d'interaction or-nanoclusters de fer supportés sur oxyde de titane [5,45-48]. Les propriétés catalytiques des catalyseurs Au/oxyde de fer ont été expliquées par la capacité des petites particules d'or d'augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau [18]. Il est à noter qu'aucune étude concernant le dépôt de l'or sur l'oxyde de fer mésoporeux n'a été reportée dans la littérature.

Les catalyseurs d'or supportés sur l'oxyde de titane sont les catalyseurs les plus fréquemment étudiés. Ce sont les premiers catalyseurs faits à grande échelle pour une éventuelle utilisation industrielle [49]. L'oxyde de titane TiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique.

Les chercheurs se sont donc orientés vers la synthèse de matériaux alliant les propriétés structurales et texturales des MTS (Mésoporeux aux Tensioactifs Structurants) et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane.

Stucky et al. [7] furent les premiers à décrire la synthèse de MTS à base d'oxyde de titane avec un tensioactif non ionique le tri-bloc copolymère le P123 (PO₂₀EO₇₀PO₂₀) en 1998 [50] ; l'utilisation de TiCl₄ comme précurseur en milieu alcoolique acide forme un gel. Après une période de maturation à 40°C, une calcination à 400°C pendant 5h engendre la formation d'un oxyde de titane mésoporeux de 205 m²/g de surface spécifique comportant la phase anatase. En utilisant le tensioactif P123 en milieu alcoolique avec Ti(OiPr)₄, Yu et al. [51] obtiennent des oxydes de titane mésoporeux. En fonction de la température de calcination (400, 500 et 600°C pendant 3h), ils observent une décroissance de la surface spécifique de 137 à 54 m²/g ainsi qu'une augmentation de la taille des grains (9 à 21 nm). Si les solides sont traités avec H₃PO₄, la surface spécifique passe de 301 à 168 m²/g, le volume poreux de 0,58 à 0,47 mL/g et la taille des grains reste sensiblement la même (6,5 nm).

Comme pour les MTS siliciques de type SBA-15, l'utilisation de tensioactif tri-bloc copolymère permet de contrôler la taille des pores en fonction de la température de synthèse ; il en est de même avec les MTS à base de TiO₂ [52]. Sanchez et al. [53, 54] ont utilisé divers alcoxydes de titane en présence de nombreux tensioactifs non-ioniques en milieu alcoolique acide. Les matériaux obtenus n'excédant pas 250 m²/g de surface spécifique et présentent une mésophase de type vermiculaire. Les différentes caractéristiques des MTS à base de TiO₂ synthétisés en présence de tensioactifs non-ioniques tels que le P123 et le P103 sont représentées dans le Tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III.1 : Les différents oxydes de titane synthétisés avec des agents structurants non-ioniques

Précurseur	Tensioactif	Traitement Hydrothermal	Libération porosité	S _{BET} m ² /g	V poreux mL/g	D pore nm	Phase	Ref.
TiCl ₄	P123	Non	400°C/5H	205	0,18	6,5	Hex	[55]
Ti(BuO) ₄	P103	50°C/7j	500°C/1H	603	~ 1,0	6,9	Hex	[56]
Ti(EtO) ₄	P123	80-180°C/1j	350°C/4H	204-159	0,31-0,36	5,5-7,0	Verm	[57]
Ti(EtO) ₄	P123	80-180°C/1j	500°C/4H	157-134	0,30-0,33	6,2-8,0	Verm	[57]

Li Zhao et al. [58] ont synthétisé le TiO₂ mésoporeux en utilisant la SBA-15 comme agent structurant, cette méthode a conduit à la formation des nanoparticules de titane bien dispersées. L'oxyde de titane mésoporeux est un catalyseur potentiel dans les réactions photocatalytiques et dans l'oxydation des hydrocarbures [59-61].

L'interaction métal-support est un phénomène observé sur les catalyseurs à base d'oxyde métallique réductible (CeO_2 , ZrO_2 et TiO_2 ...) imprégné par un métal noble. Cette interaction a un effet remarquable sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Il a été observé que le TiO_2 a une propriété unique comme support concernant la dispersion et la stabilisation des particules des métaux nobles tels que le Pd et l' Au sur la surface du solide [62, 63]. Lorsque le support possède une grande surface spécifique tel est le cas des oxydes métalliques mésoporeux, il est rare qu'il n'y ait aucune interaction entre le support et la phase active.

Au cours de ce rappel bibliographique, nous avons vu que les oxydes mésoporeux non siliciques de type SBA-15 présentent d'importantes surfaces spécifiques, de plus il est important de noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites ; les supports peuvent, d'une part être à l'origine de réactions secondaires lors de l'application catalytique et d'autre part rendre inaccessible une partie des sites actifs aux réactifs. La synthèse d'oxydes mésoporeux TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 permettra d'allier les propriétés structurales et texturales des Mésoporeux et les propriétés physico-chimiques spécifiques à chacun des oxydes.

La première partie de ce chapitre concerne la synthèse de TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 mésoporeux via deux stratégies de synthèse Soft et Hard template. La deuxième partie de ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation des catalyseurs Au/oxydes mésoporeux préparés.

III.4. Synthèse et caractérisation des oxydes mésoporeux

III.4.1. Préparation des oxydes (CeO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2)

III.4.1.1. Synthèse de la SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé comme suit : Une quantité du tribloc copolymère (Pluronic 123) est additionnée à une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} = 0,83$. Ce mélange est mis sous agitation à une température de 40°C . Une fois la température est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C . Le solide est ensuite filtré et séché sous air à température ambiante. Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

III.4.1.2. Synthèse des oxydes mésoporeux réductibles CeO_2 , Fe_2O_3

La synthèse des oxydes mésoporeux réductibles CeO_2 , Fe_2O_3 par la méthode Hard template en utilisant la SBA-15 comme agent structurant se fait selon le protocole suivant [66]:

Une millimole de nitrate de cérium ou de nitrate de fer est ajoutée à 0,15g de SBA-15 calcinée ; Après calcination sous air à 500°C et lavage avec NaOH (2M), on récupère CeO_2 ou Fe_2O_3 . Le lavage avec NaOH (2M) sert à détruire la SBA-15.

III.4.1.3. Synthèse de l'oxyde mésoporeux réductible TiO_2

La Synthèse de l'oxyde mésoporeux réductible TiO_2 par la méthode Soft template se fait selon le protocole suivant [67] :

5g d'isopropoxyde de titane sont ajoutés goutte à goutte à 30ml d'acide acétique, on obtient la solution A. 3g du tribloc copolymère (Pluronic 123) sont additionnés à 20mL d'éthanol absolu (solution B). On ajoute lentement la Solution B à la solution A. On laisse sous Agitation pendant 24h, le mélange est ensuite transféré dans des autoclaves, on laisse à 100°C pendant 48h. Après filtration et séchage à 80°C pendant une nuit et calcination sous air à 500°C , on récupère TiO_2 .

III.4.2. Résultats:

III.4.2.1. Diffraction des rayons X:

Aux petits angles, le diffractogramme du matériau méoporeux SBA-15 calciné à 500°C (figure III.2A) montre trois pics indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale. Par contre, les diffractogrammes de CeO_2 , Fe_2O_3 et TiO_2 calcinés à 500°C (figure III.2. A) ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont absentes ; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée. Toutefois, Pinnavaia et al. [64] ont montré que la présence d'un seul pic peut être reliée soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique.

Les diffractogrammes aux grands angles de CeO_2 , Fe_2O_3 et TiO_2 calcinés à 500°C sont représentés sur la (figure III.2. B). Le diffractogramme de CeO_2 montre les raies de diffraction à $2\theta = 28.75, 32.5, 7, 55.65, 57.85, 68.45, 76, 78$ caractéristiques de la structure fluorite (fiche JCPDSn°340394).

Le diffractogramme de l'oxyde de fer présente une structure moins bien ordonnée que celles de la cérine et de l'oxyde de titane, les raies de diffraction ($2\theta = 32.8, 35.2, 38, 39.4, 48.65, 53.65, 61.7, 62.25$) sont caractéristiques de la phase hématite (α - Fe_2O_3) (JCPDS Data file 33-664). La raie à 35° est attribuée à la magnétite.

Le diffractogramme de TiO_2 présente une structure relativement cristalline avec des raies de diffraction ($2\theta = 25.15, 37.75, 43.93, 47.7, 53.85, 53.9, 62.4, 63.4, 68.25, 69.05, 74.85, 76.3$) qui sont caractéristiques de la phase anatase (JCPDS card N°. 83-2243).

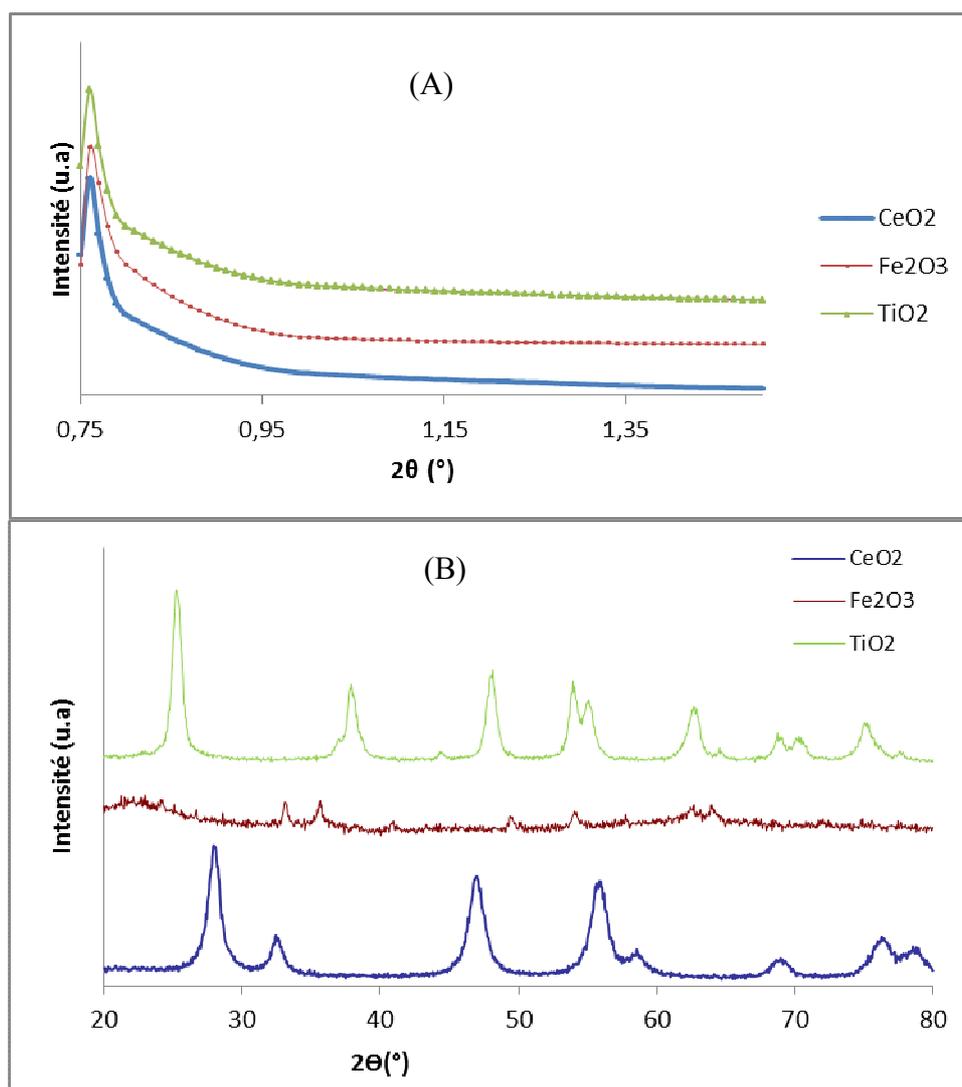


Figure III.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X des oxydes mésoporeux

III.4.2.2. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 sont représentées dans la figure III.3. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [65] ces isothermes d'adsorption et désorption sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité des oxydes synthétisés.

D'autre part la figure III.3 montre que pour TiO_2 synthétisé par la méthode soft template, le saut de condensation capillaire est très abrupt, signifiant des tailles de pores très homogènes ce qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores (Figure III.4). Par contre pour CeO_2 et Fe_2O_3 synthétisés par la méthode hard template le saut de condensation capillaire n'est plus aussi prononcé (Figure III.4) indiquant des tailles de pores moins homogènes ; les distributions poreuses de ces deux matériaux (Figure III.4) le confirment, elles sont plus larges que celle de TiO_2 ; ces distributions poreuses sont centrées à 11 nm, 9,8nm et 6,4nm respectivement pour TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 . Par ailleurs, la figure III.3 montre pour TiO_2 l'apparition d'un plateau après le saut de condensation capillaire dans les mésopores ; aucune augmentation du volume adsorbé n'est observée à des pressions relatives plus élevées excluant la présence d'une porosité secondaire ou interparticulaire. Les caractéristiques texturales des différents oxydes sont regroupées dans le tableau III.2. TiO_2 et CeO_2 ont des surfaces spécifiques similaires inférieures à celle de Fe_2O_3 .

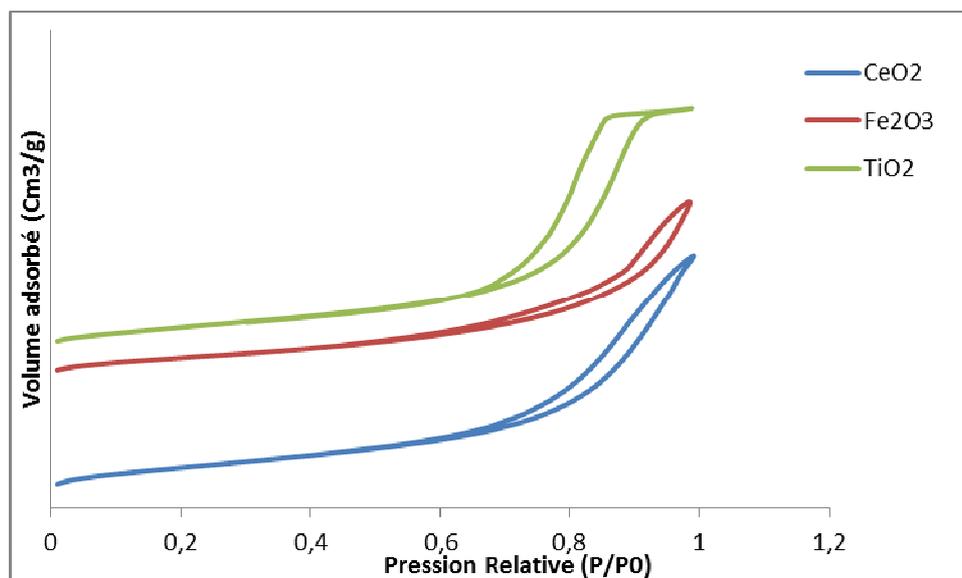


Figure III.3 : Isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mésoporeux

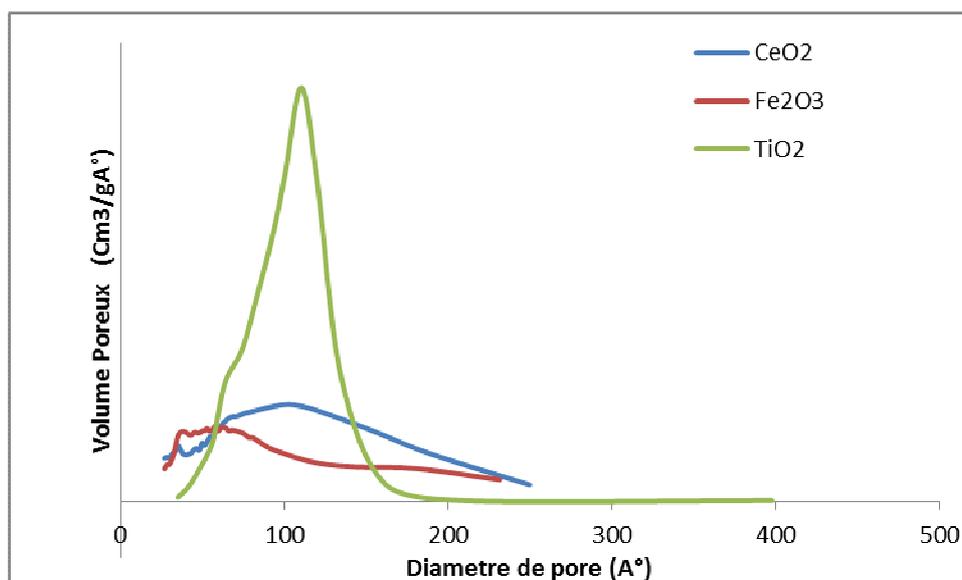


Figure III.4: Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des oxydes mésoporeux

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales des oxydes mésoporeux

Support	S_{BET} (m^2/g)	V_{P} (Cm^3/g)
CeO ₂	118	0,28
Fe ₂ O ₃	184	0,41
TiO ₂	117	0,37

III.4.2.3. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des matériaux TiO₂, CeO₂ et Fe₂O₃ sont représentés dans la figure III.5. Le profil RTP de l'échantillon CeO₂ est similaire à ceux rapportés dans la littérature. Le pic de réduction à basse température à 529°C et un pic à haute température à 700°C.

Le pic à basse température est attribué à la réduction de l'oxygène de la surface. Le pic à haute température correspond à la réduction de l'oxygène de volume et à la formation de l'état d'oxydation plus bas du cérium (Ce³⁺).

Le profil RTP de l'échantillon Fe₂O₃ montre un signal large commençant à une température d'environ 360°C avec un maximum à environ 575°C. Selon la littérature [68,69], ce signal peut être attribué à la réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (magnétite) et à la transformation ultérieure de la magnétite en FeO. Un deuxième pic de faible intensité est observé vers 750°C et est attribué à la réduction de FeO en Fe. Le profil RTP d'une poudre d'hématite non supporté montre un signal très intense pour la réduction de FeO en Fe [70] ; ce résultat montre une meilleure stabilisation de Fe₂O₃ mésoporeux comme cela a été observé sur des catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésoporeuse ; cette stabilisation a été attribuée à une dispersion élevée de l'oxyde de fer [70].

Le profil RTP de l'échantillon TiO₂ montre un pic à 568°C attribué à la réduction partielle de Ti⁴⁺ en Ti³⁺.

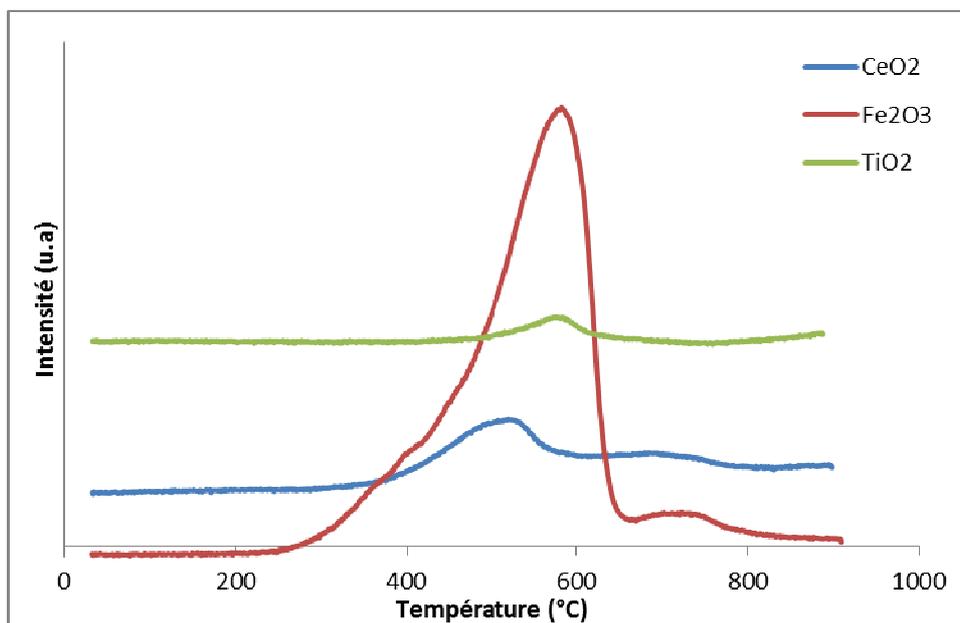


Figure III.5 : Profils RTP des oxydes mésoporeux

III.5. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde mésoporeux

III.5.1. Préparation des catalyseurs:

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode de déposition-précipitation qui consiste à faire précipiter l'hydroxyde d'or sur la surface d'un support.

Nous avons utilisé comme agent précipitant NaOH (2M) ou l'urée en large excès. Un gramme du support mésoporeux choisi (CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂) est ajouté à 139mL d'une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) (3,65 x10⁻⁴ M). Une solution aqueuse d'urée (3,65 x10⁻³ M) en excès a été ajoutée successivement et la solution a été chauffée sous agitation à 80°C pour la décomposer. La température est maintenue jusqu'à obtention du pH à 6-7. Le mélange a été filtré et lavé avec de l'eau déminéralisée à 60°C à plusieurs reprises afin d'éliminer les ions Cl⁻ et NH₄⁺. Le catalyseur est séché pendant 24 h à 80°C puis calciné sous air à 400°C pendant 4 h. Les catalyseurs sont nommés XAu/oxyde de métal où X correspond au pourcentage massique en or.

Le contrôle des paramètres de préparation et la nature du support jouant un rôle très important sur la taille des particules d'or et leur activité catalytique, nous a amené à étudier l'influence des paramètres ci-dessous sur l'évolution structurale et texturale des catalyseurs Au/oxyde Mésoporeux.

- Influence du temps de maturation (2h, 4h et 15h)
- Influence de la concentration initiale de HAuCl_4 ($3,65 \times 10^{-3}$ mol/L, $3,65 \times 10^{-4}$ mol/L)
- Influence de la température de calcination (300°C, 400°C, 500°C)
- Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH)
- Influence de la teneur en or (pourcentages massiques : 1%, 2% et 4%)

III.5.2. Caractérisation des catalyseurs

III.5.2.1. Catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de cérium (Au/CeO₂)

Influence du temps de maturation

Pour étudier l'influence du temps de maturation, le catalyseur 1%Au/CeO₂ a été préparé en utilisant 2h, 4h et 15h de maturation et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/CeO₂ (t) où t est le temps de maturation

a. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 1%Au/CeO₂ (t) (figure III.6) montre que la structure de la cérine est maintenue après introduction de l'or pour un temps de maturation de 2h ; il est surprenant de constater que pour 4h et notamment pour 15h de maturation la cérine est mieux cristallisée que celle de départ. Après 2h de maturation, la quantité d'urée décomposée est encore faible et le pH de la préparation est de 7,3 alors qu'il atteint 9,5 après 15 h de maturation. Un temps de maturation élevé (15h) et un pH alcalin (9,5) conduisent à un taux de substitution plus élevé des ions Cl^- par les OH^- dans la sphère de coordination de l'or ; on peut suggérer que les espèces hydroxylées de l'or catalysent au cours du traitement thermique la recristallisation de la cérine. Hosseini [71] a également trouvé que TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de l'or et/ou de palladium.

Il est à noter que quel que soit le temps de maturation, les diffractogrammes ne présentent pas les diffractions attribuées à l'or à $\sim 38^\circ$, $\sim 44.5^\circ$ et $\sim 64.5^\circ$ (JCPDS # 4-0784) et ceci en raison de la petite taille des cristallites.

Wolf et al. [72] ont préparé par la méthode dépôt-précipitation des catalyseurs d'or supportés sur TiO_2 , Co_3O_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 et SiO_2 ; ils ont trouvé que le changement du temps de maturation de 2 h à 12 h ne conduit à aucun changement au niveau du taux de dépôt de l'or ou de la taille des particules d'or formées.

En accord avec ces auteurs le temps de maturation ne semble pas influencer la taille des particules d'or, une caractérisation par MET est nécessaire pour confirmer ce résultat.

Il ressort des résultats DRX que la taille des particules d'or est en-dessous de 5nm (limite de détection par les DRX) et ceci quel que soit le temps de maturation. Il est à noter que le taux de dépôt pour 4h de maturation est de 100% pour une teneur massique en or visée de 1%.

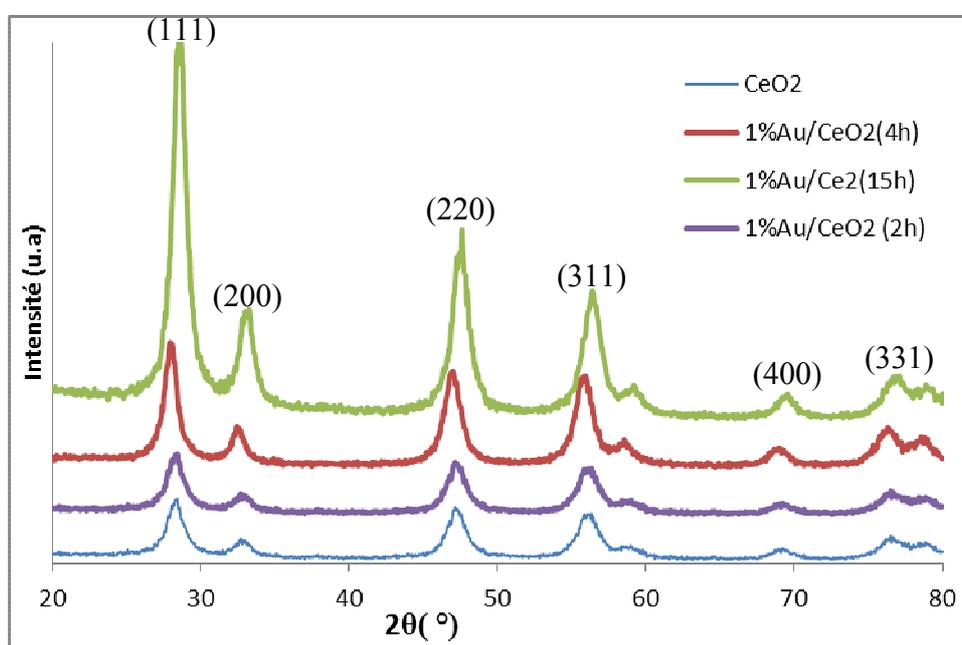


Figure III.6 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction du temps de maturation

b. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs Au/CeO₂ avec différents temps de maturation (Figure III.7) présentent des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique que la structure mésoporeuse de la cérine est maintenue après ajout de l'or et ceci quel que soit le temps de maturation.

La Figure III.8 montre une distribution poreuse plus large pour le catalyseur 1% Au/CeO₂ (4h). La distribution de la taille des pores est centrée à 8,1nm, 9,7nm et 8,5nm respectivement pour 1%Au/CeO₂ (2h), 1% Au/CeO₂ (4h) et 1%Au/CeO₂ (15h).

Les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/CeO₂ sont légèrement plus élevées que celle du support seul et ceci quel que soit le temps de maturation (Tableau III.3) ; ceci laisse penser que l'or participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique.

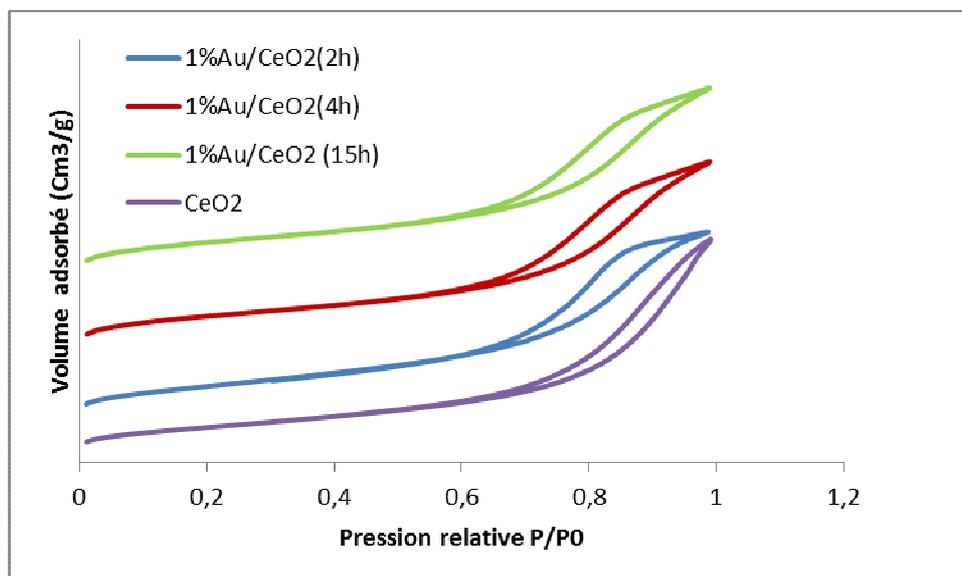


Figure III.7: Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction du temps de maturation

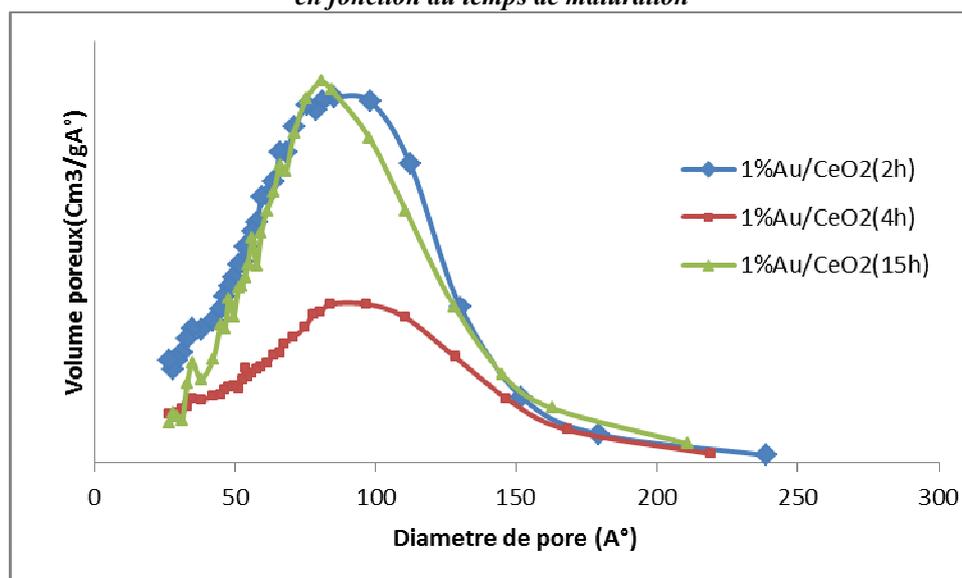


Figure III.8 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction du temps de maturation

Tableau III.3. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction du temps de maturation

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (Cm ³ /g)
CeO ₂	118	0,28
1%Au/CeO ₂ (2h)	149	0,28
1%Au/CeO ₂ (4h)	122	0,24
1%Au/CeO ₂ (15h)	138	0,27

c. UV-Visible :

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur les catalyseurs 1%Au/CeO₂ avec différents temps de maturation. Les spectres sont reportés sur la figure III.9. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support. Après ajout de l'or on observe d'une part que l'intensité de l'absorption dans cette zone a baissé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [73] et, d'autre part l'apparition d'une large bande entre 500 et 700 nm et ceci quel que soit le temps de maturation. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique. Il est important de noter que pour un temps de maturation court (2h), on observe un élargissement de la bande ce qui est attribué à une plus grande taille de particules d'or ; un temps de maturation court (2h) pourrait conduire à un taux de substitution plus faible des ions Cl⁻ par les OH⁻ dans la sphère de coordination de l'or et par conséquent à un frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [74]. Zanella et al. ont ainsi montré par microscopie que la taille moyenne des particules d'or supportées sur TiO₂ P25 est de 5,2 nm après 2h de maturation et de 2,7 nm après 4 h de maturation (DPU) [75].

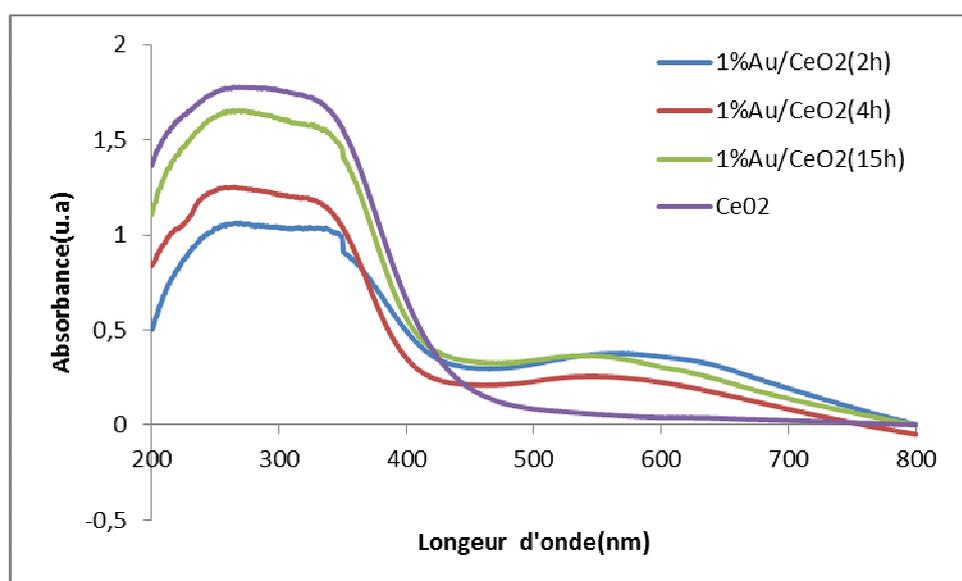


Figure III.9: Spectres UV-Vis des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction du temps de maturation

d. Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au/CeO₂, avec différents temps de maturation, nous les avons caractérisés par RTP. Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/CeO₂ sont représentés sur la figure III.10. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon. L'or affaiblit la liaison Ce-O et facilite la réduction de l'oxygène de surface de la cérine. La position du pic dépend du temps de maturation ; plus le temps de maturation est élevé plus le pic se déplace vers les températures basses. Il a été montré que plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [76]. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par UV-visible puisque pour un temps de maturation court (2h), la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique est plus large et ceci est attribué à une plus grande taille de particules d'or. Il a été dit aussi que les pics de réduction de Au₂O₃ en AuO et de AuO en Au apparaissent respectivement à 195°C et 232°C [77] ; les pics de réduction des espèces d'or oxydées, si celles-ci sont présentes, sont enveloppés par le premier pic de réduction de la cérine.

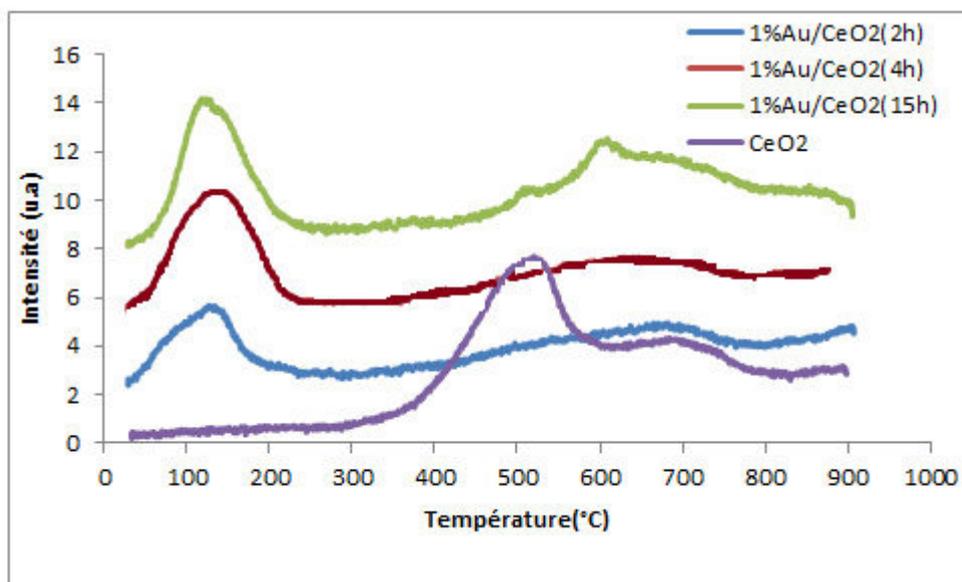


Figure III.10 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de temps de maturation

Influence de la concentration initiale de H_{AuCl}₄

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de H_{AuCl}₄, le catalyseur 1%Au/CeO₂ a été préparé en utilisant deux concentrations initiales 3,65x10⁻³ M et 3,65x10⁻⁴ M et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1.

Les catalyseurs sont nommés 1%Au/CeO₂ (C) où C est la concentration initiale de H_{AuCl}₄.

a. Analyse élémentaire :

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III. 4.

Ce tableau montre que le taux de dépôt augmente lorsque la concentration du précurseur d'or diminue. Pour les concentrations de 3,65x10⁻⁴ M et 3,65x10⁻³ M, le pH final est respectivement de 7,6 et 8,1. Un pH plus basique favorise la formation de l'espèce [Au(OH)₄]⁻ [78,79]. Au vu de nos résultats, il semble que l'espèce [Au(OH)₄]⁻ possède une cinétique d'adsorption plus lente sur la cérine mésoporeuse par rapport aux espèces contenant du chlore. Ce résultat est en accord avec celui trouvé sur le support γ-Al₂O₃ [80].

Tableau III.4 : Analyse élémentaire des catalyseurs 1% Au/CeO₂ en fonction de la concentration initiale de H_{AuCl}₄

Catalyseur	Teneur en or théorique (%)	Teneur en or mesurée (%)	Taux de dépôt(%)
1%Au/ CeO ₂ (3,65x10 ⁻⁴ M)	1	1,0	100
1%Au/ CeO ₂ (3,65x10 ⁻³ M)	1	0,7	70

b. Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des catalyseurs 1% Au/CeO₂(C) montrent d'une part que la structure de la cérine est préservée quelle que soit la concentration de H_{AuCl}₄ utilisée et d'autre part la présence des raies attribuées à l'or pour l'échantillon obtenu à partir de la solution la plus concentrée (3,65x10⁻³M). Pour cette concentration, les espèces non capables de se greffer sur le support peuvent migrer librement à la surface en formant des agglomérats par les ligands Cl. Pour le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus diluée, les raies caractéristiques de l'or sont absentes car la taille de particules obtenue est petite ce qui ne permet pas la détection par DRX ; la dilution de la solution d'or de départ provoque l'avancement de l'hydrolyse des espèces dans la solution et le remplacement des ligands de chlore par des groupes OH. Ivanova [81] a étudié la spéciation des espèces or en solution en fonction de la concentration en H_{AuCl}₄.

Elle a montré qu'en diluant une solution aqueuse de HAuCl_4 , de 10^{-2} à 10^{-5} M, les espèces chlorées sont progressivement transformées en espèces plus ou moins hydroxylées. La solution à 10^{-2} M contient 71% de $[\text{AuCl}_4]^- + [\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ et 29% de $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ alors que la solution à 10^{-5} M contient 66% $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^- + [\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ et 34% $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ [78]. La quantité différente de chlore dans le catalyseur influence la taille des particules obtenues. Un taux de substitution plus faible des ions Cl^- par les OH^- dans la sphère de coordination de l'or conduit à un frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [74].

Il est important de noter que les raies de diffractions sont moins intenses pour le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus concentrée ce qui pourrait montrer que la structure est moins bien ordonnée.

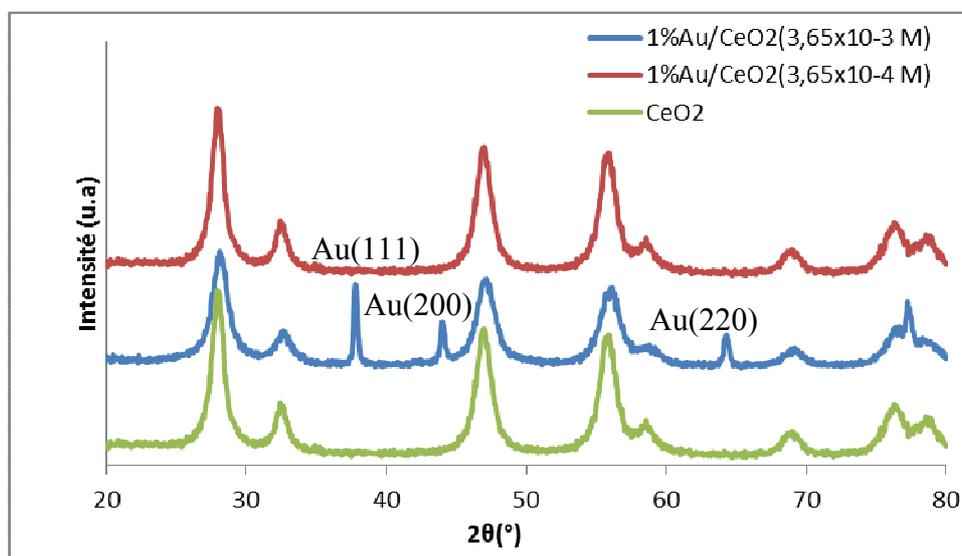


Figure III.11 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1% Au/ CeO_2 en fonction de la concentration initiale du HAuCl_4

c. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/ CeO_2 préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de HAuCl_4 : $3,65 \times 10^{-3}$ M, $3,65 \times 10^{-4}$ M) (Figure III.12) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique que la structure mésoporeuse de la cérine est maintenue pour les deux concentrations.

La surface spécifique des deux catalyseurs 1%Au/ CeO_2 augmente légèrement par rapport à celle de CeO_2 indiquant que la texture du support n'a pas changé au cours de la préparation et du traitement thermique. La légère augmentation peut signifier que l'or participe à la surface spécifique du catalyseur.

La figure III.13 montre une distribution poreuse plus large pour le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus concentrée ce qui est dû probablement à un effondrement partiel de la porosité hexagonale de la structure causée par la présence de chlore en quantité plus importante dû à un taux de substitution plus faible des ions Cl^- par les OH^- dans la sphère de coordination de l'or ce qui en accord avec les résultats trouvés par diffraction des rayons X.

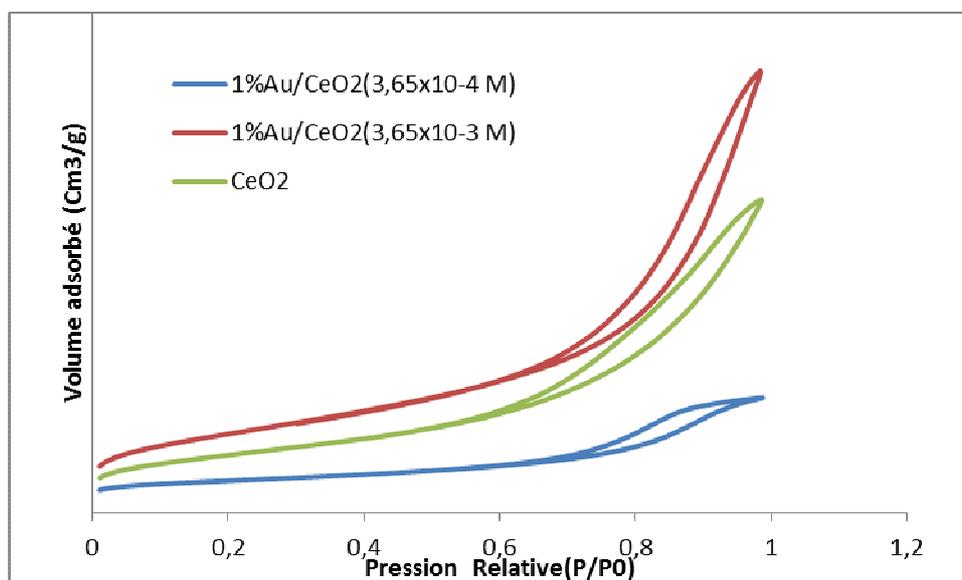


Figure III.12: Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de la concentration initiale de HAuCl₄

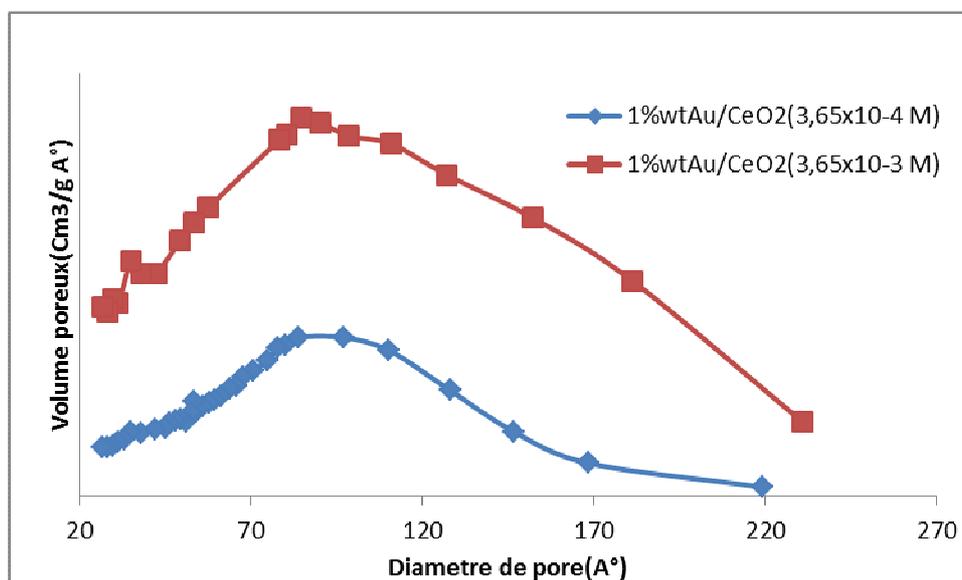


Figure III.13 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de la concentration initiale de HAuCl₄

Tableau III.5. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de la concentration initiale de H₂AuCl₄

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (Cm ³ /g)
CeO ₂	118	0,28
1%Au/CeO ₂ (3,65x10 ⁻³ M)	151	0,53
1%Au/CeO ₂ (3,65x10 ⁻⁴ M)	122	0,24

d. UV-visible :

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur les catalyseurs 1%Au/CeO₂ préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de H₂AuCl₄: 3,65x10⁻³M, 3,65x10⁻⁴M). Les spectres sont reportés sur la figure III.14. La bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (entre 500 et 700 nm) se déplace vers une longueur d'onde plus élevée pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ préparé à partir de la solution la plus diluée. Park et al. [82] ont montré que la position des bandes peut être déplacée vers des longueurs d'onde plus élevées quand il y a diminution de la taille des particules et cette dernière est influencée par l'interaction des particules avec le support conduisant à une diminution de la distance Au-Au. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par DRX qui ont montré que le catalyseur préparé à partir de la solution la plus concentrée possède des tailles de particules d'or plus importantes.

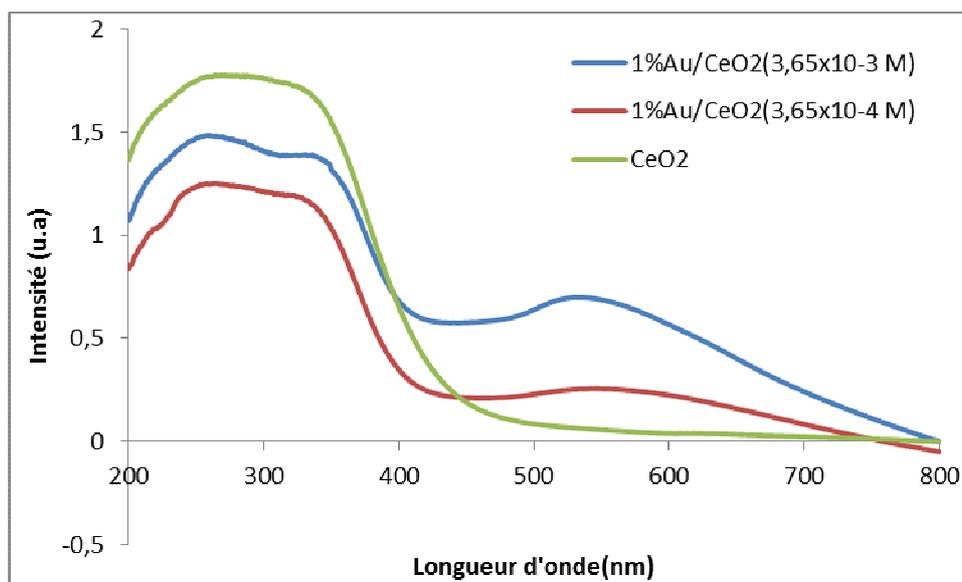


Figure III.14: Spectres UV-Vis des catalyseurs 1% Au/CeO₂ en fonction de la concentration initiale de H₂AuCl₄

e. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au/CeO₂, préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de H₂AuCl₄: 3,65x10⁻³ M, 3,65x10⁻⁴ M) nous les avons caractérisés par RTP.

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/CeO₂ sont représentés sur la Figure III.15. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers une température plus basse pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ préparé à partir de la solution la plus diluée ; ceci est attribué à la meilleure dispersion des particules d'or ; il a été trouvé que les différences dans la position et la forme du pic dépendent de la taille des particules et, plus elle est petite, plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [76]. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par DRX et UV-Visible.

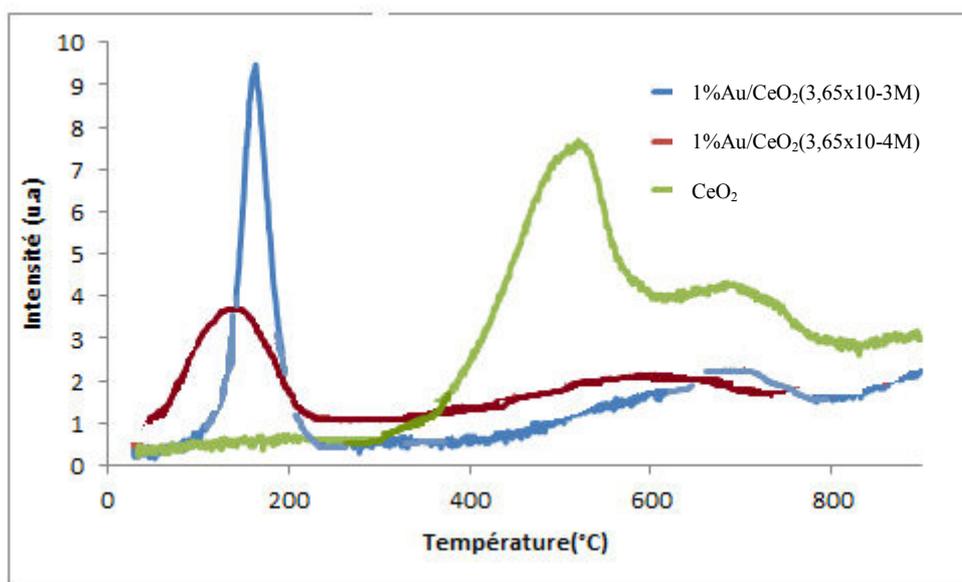


Figure III.15 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de la concentration initiale de H₂AuCl₄

Influence de la température de calcination

Plusieurs travaux ont reporté que l'augmentation de la température de calcination entraîne l'agglomération des particules d'or [83-85]. Sur le catalyseur Au/TiO₂, Zanella et al. ont observé un accroissement de 1,3 à 2,9 nm quand la température de calcination passe de 150 à 400°C [83]. Akita et al. ont également montré que lorsque la température de calcination passe de 150 à 600°C, la taille des particules d'or croît de 2,4 à 9,7 nm [84]. Ces résultats montrent que la température de calcination a une influence notable sur la dispersion des catalyseurs à base d'or.

Pour étudier l'influence de la température de calcination, le catalyseur 1%Au/CeO₂ a été calciné sous air à 300, 400 et 500°C dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/CeO₂(T) où T est la température de calcination.

a. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de CeO₂ et des catalyseurs 1%Au/CeO₂(T) (Figure III.16) montre que la structure de la cérine est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quelle que soit la température du prétraitement utilisée.

Le diffractogramme de l'échantillon calciné à 500°C présente la raie à ~ 38° attribuée à l'or ; elle est absente pour l'échantillon calciné à 300°C et 400°C et ceci en raison de la petite taille des cristallites. Ce résultat est en accord avec les travaux publiés [83-85].

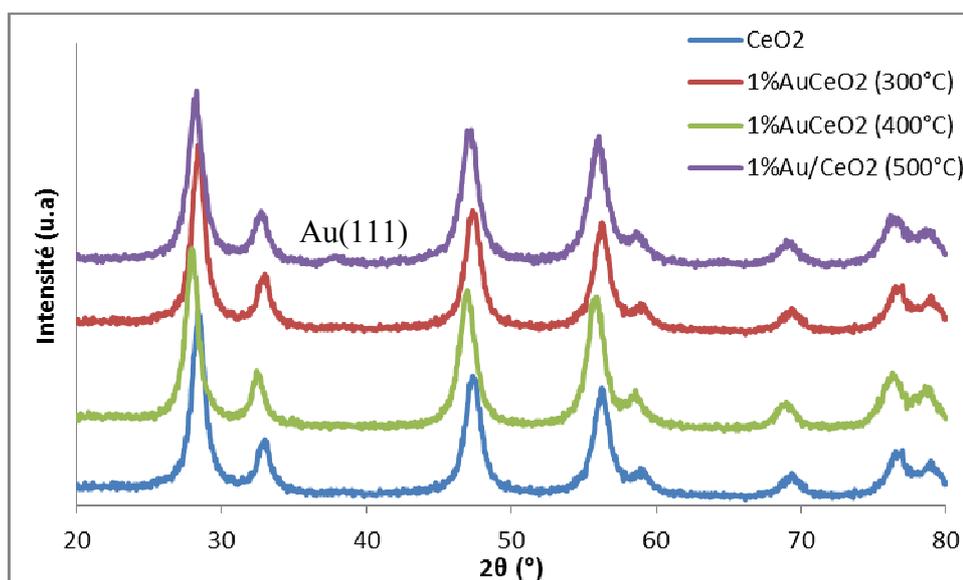


Figure III.16: Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de la température de calcination

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/CeO₂(T) (Figure III.17) montrent que la structure mésoporeuse de CeO₂ est préservée et ceci aux températures de prétraitement utilisées (300°C, 400°C, 500°C°).

Les surfaces spécifiques des trois catalyseurs 1%Au/CeO₂ (T) varient légèrement par rapport à celle de CeO₂ indiquant que la texture du support n'a pas changé au cours de la préparation et du traitement thermique. La figure III.18 montre une distribution poreuse plus étroite pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ (500°C) centrée à 8,5 nm ; elle est centrée à 9,8 nm et 9,0 nm respectivement pour les catalyseurs calcinés à 300°C et 400°C.

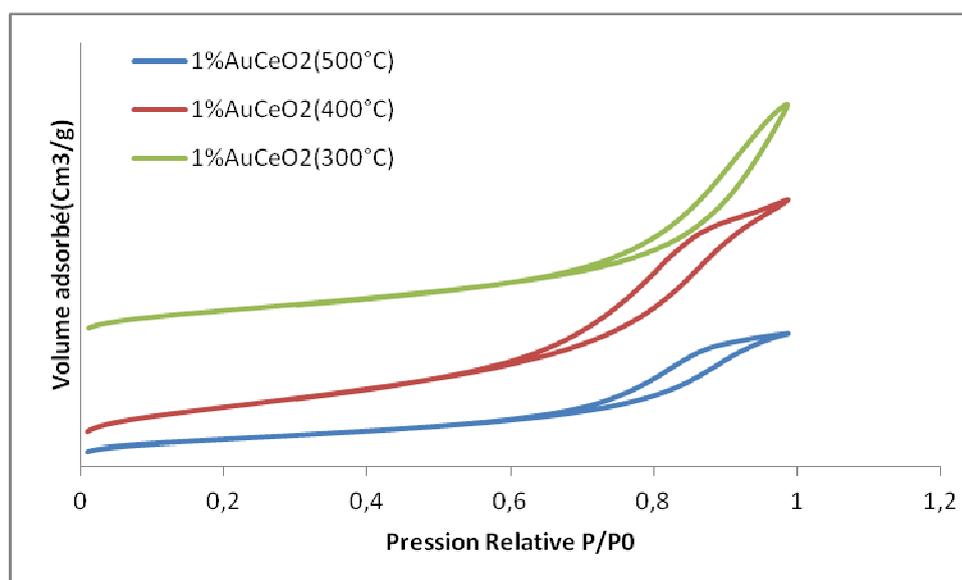


Figure III.17: Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1% Au/CeO₂ en fonction de la température de calcination

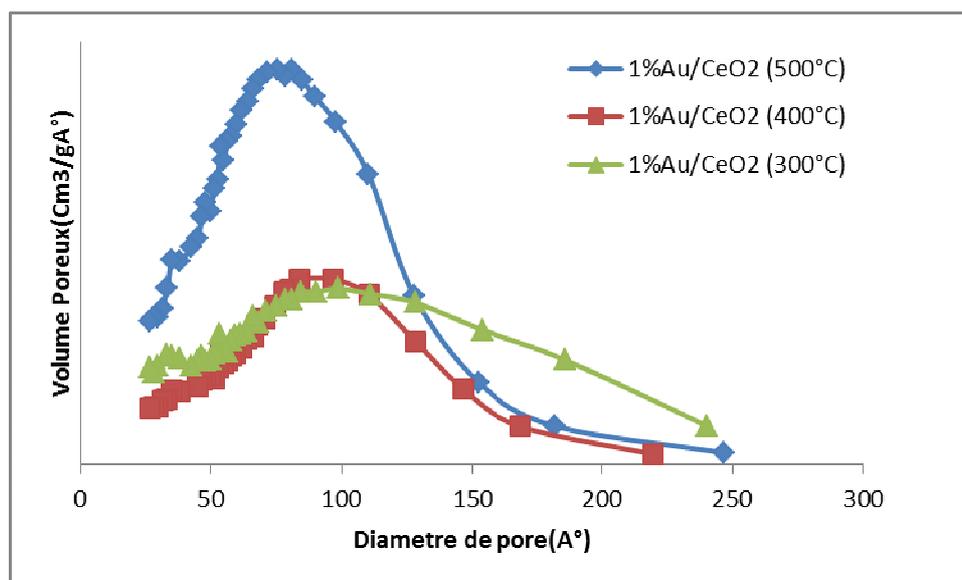


Figure III.18: Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1% Au/CeO₂ en fonction de la température de calcination

Tableau III.6. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%AuCeO₂ en fonction de la température de calcination

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (Cm ³ /g)
CeO ₂	118	0,28
1 %Au/CeO ₂ (300°C)	108	0,23
1%Au/CeO ₂ (400°C)	122	0,24
1%Au/CeO ₂ (500°C)	147	0,28

b. UV-visible :

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur les catalyseurs 1%Au/CeO₂ calcinés à différentes températures (300°C, 400°C, 500°C). Les spectres sont reportés sur la figure III. 19. La bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (entre 500 et 700 nm) est plus intense pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ calciné à 500°C ; ce résultat peut s'expliquer par une taille plus importante des particules d'or comme cela a été montré par DRX. Les études effectuées par Melsheimer et al. [86] et Adhyapak et al. [87] ont montré que la position et l'intensité des bandes des particules d'or dépendent de leur taille et de leur morphologie.

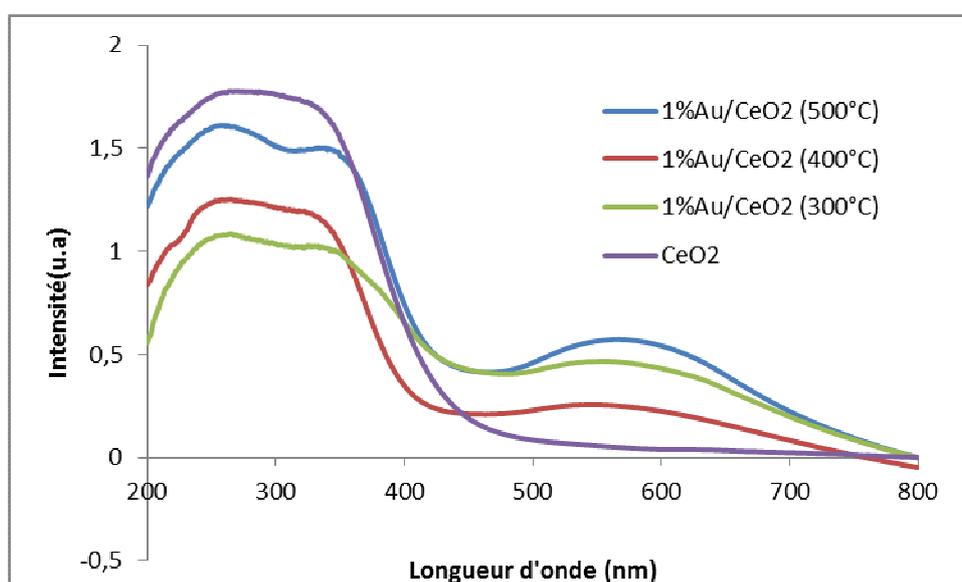


Figure III.19 : Spectres UV-Vis des catalyseurs 1% Au/CeO₂ en fonction de la température de calcination

c. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/CeO₂ calcinés à différentes températures sont représentés sur la Figure III.20. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers des températures basses quand la température de calcination diminue ; il a été trouvé que les différences dans la position et la forme du pic dépendent de la taille des particules et, plus elle est petite, plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [76].

Le déplacement le plus faible étant pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ calciné à 500°C et ceci à cause de la plus grande taille des cristallites. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par DRX et UV-Visible.

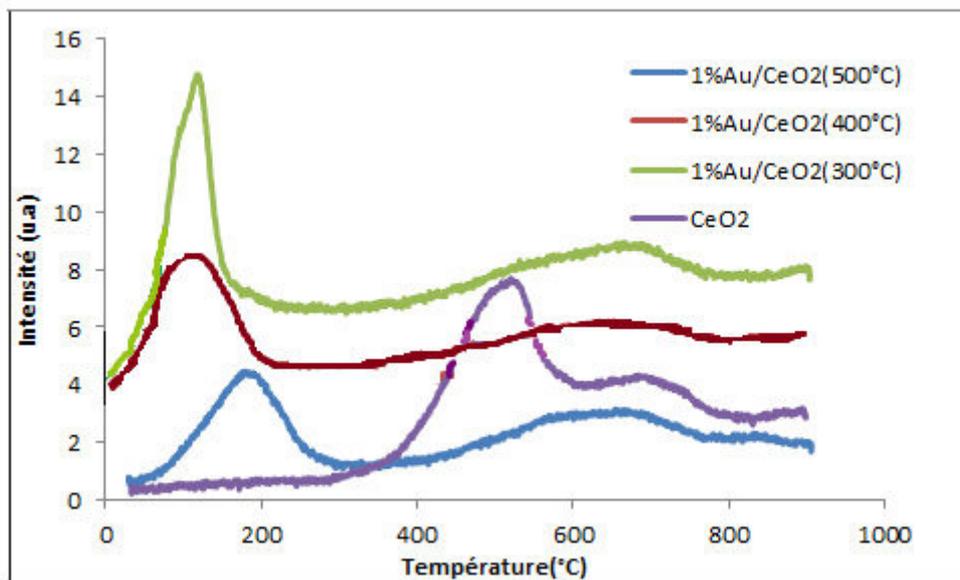


Figure III.20 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/CeO₂ en fonction de la température de calcination

Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH)

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent précipitant, le catalyseur 1%Au/CeO₂ a été préparé en utilisant comme agent précipitant l'urée ou NaOH et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/CeO₂ (DPU) et 1%Au/CeO₂ (DPNaOH) respectivement en utilisant l'urée et NaOH comme agent précipitant.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III. 7. Ce tableau montre que le taux de dépôt est de 100% pour le DPU et de 72% pour le DPNaOH. Le pH est l'un des paramètres clés de la préparation des catalyseurs à base d'or. Pour le DPU et le DPNaOH, le pH final est respectivement de 7,6 et 8,9. Un pH plus basique favorise la formation de l'espèce [Au(OH)₄]⁻ [81,78] ; comme nous l'avons déjà mentionné l'espèce [Au(OH)₄]⁻ semble posséder une cinétique d'adsorption plus lente sur la cérine mésoporeuse par rapport aux espèces contenant du chlore ce qui est en accord avec ce qui a été reporté par d'autres auteurs sur le support γ -Al₂O₃ [80].

Tableau III.7 : Analyse élémentaire des catalyseurs 1% Au/CeO₂ (DPU) et 1% Au/CeO₂ (DPNaOH)

Catalyseur	Teneur en or théorique(X%)	Teneur en or réelle mesurée (X%)	Taux de dépôt(%)
1%Au/CeO ₂ (DPU)	1	1,00	100
1%Au/CeO ₂ (DPNaOH)	1	0,72	72

b. Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des catalyseurs 1%Au/CeO₂ (DPU) et 1%Au/CeO₂ (DPNaOH) sont représentés sur la figure III.21. L'échantillon préparé par DPNaOH montre l'apparition de la raie correspondant à Au (111) à $2\theta = 38,4^\circ$ ce qui indique une croissance des particules d'or par rapport à la méthode DPU. Cela nous permet de supposer que l'utilisation de NaOH comme agent précipitant provoque une augmentation de la taille moyenne des particules d'or par rapport au DPU.

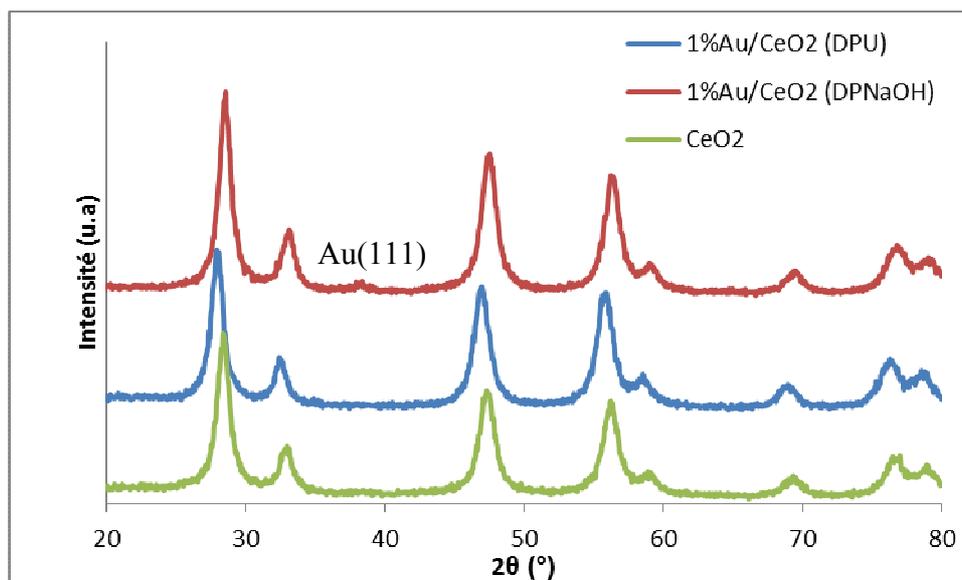


Figure III.21 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1% Au/CeO₂ (DPU) et 1% Au/CeO₂ (DPNaOH)

c. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les micrographies MET des catalyseurs 1%Au/CeO₂ préparés par la méthode dépôt-précipitation par l'urée (DPU) et NaOH (DPNaOH) sont représentés sur la figure III.22. La comparaison des micrographies MET des deux échantillons montre que l'échantillon préparé par DPU présente une meilleure dispersion et une taille moyenne des particules d'environ 2nm. Notons que pour cet échantillon les particules d'or sont principalement localisées dans les mésopores. Pour l'échantillon DPNaOH la forme des particules d'or indique la formation de gros agglomérats de particules ; la taille moyenne est d'environ 21nm. La microscopie et les informations DRX sont cohérentes pour les 2 échantillons.

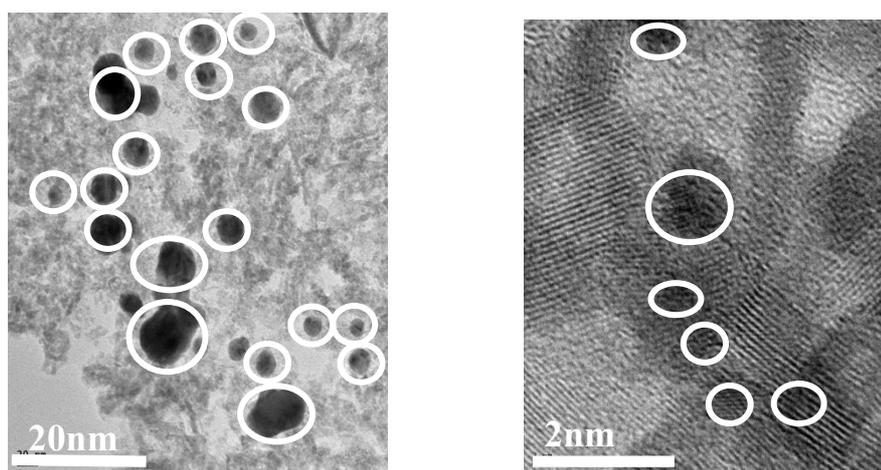
1%Au/CeO₂ (DPNaOH)1%Au/CeO₂ (DPU)

Figure III.22: Microscopie électronique à transmission (MET) des catalyseurs 1% Au/CeO₂ (DPU) et 1% Au/CeO₂ (DPNaOH)

d. Adsorption d'azote :

Les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/CeO₂ préparés par la méthode déposition-précipitation par l'urée (DPU) et NaOH (DPNaOH) sont reportées dans le tableau III.8. Pour l'échantillon préparé par DPU la surface spécifique augmente légèrement indiquant d'une part que la texture de la cérine n'est pas modifiée par cette méthode de préparation et le traitement thermique et que l'or participe à la surface spécifique obtenue. Pour l'échantillon préparé par DPNaOH, la surface spécifique diminue légèrement ce qui est expliqué par la taille des particules d'or qui est assez importante et celles-ci pourraient boucher les pores. La figure III.23 montre une distribution poreuse plus large pour l'échantillon préparé par DPNaOH ; la précipitation par NaOH est brutale ce qui peut conduire à une destruction partielle de la structure mésoporeuse. La précipitation plus douce par l'urée ne conduit pas à cet inconvénient.

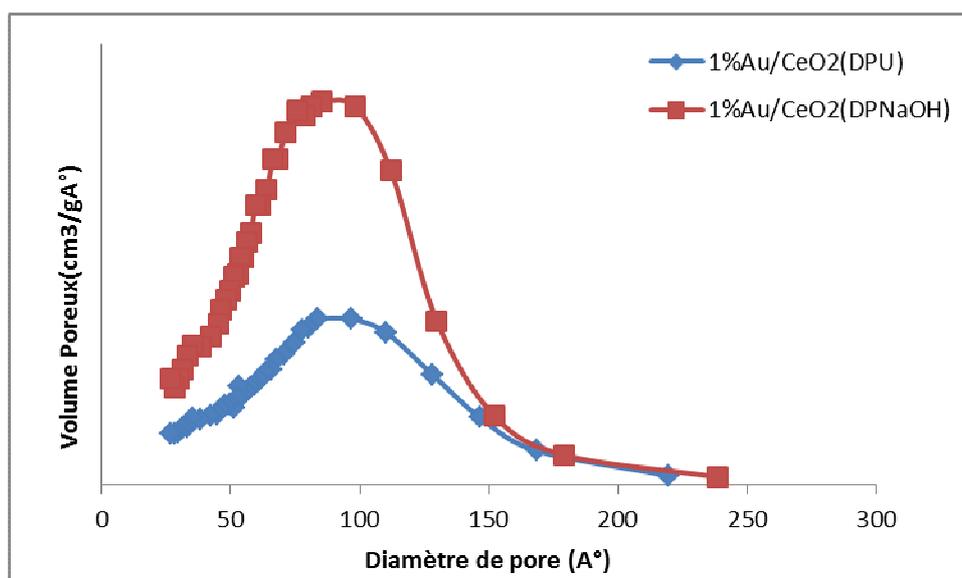


Figure III.23 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1% Au/CeO₂ (DPU) et 1% Au/CeO₂ (DPNaOH)

Tableau III.8 : Surfaces spécifiques des catalyseurs 1% Au/CeO₂ (DPU) et 1% Au/CeO₂ (DPNaOH)

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)
CeO ₂	118
1% Au/CeO ₂ (DPU)	122
1% Au/CeO ₂ (DPNaOH)	101

e. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1% Au/CeO₂ préparés par la méthode déposition-précipitation par l'urée (DPU) et NaOH (DPNaOH) sont représentés sur Figure III.24. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers une température plus basse pour le catalyseur 1% Au/CeO₂ (DPU) ; il a été trouvé que les différences dans la position et la forme du pic dépendent de la taille des particules et plus elle est petite plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [76]. Le déplacement le plus faible étant pour le catalyseur 1% Au/CeO₂ (DPNaOH) et ceci à cause de la plus grande taille des cristallites. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par DRX et microscopie électronique.

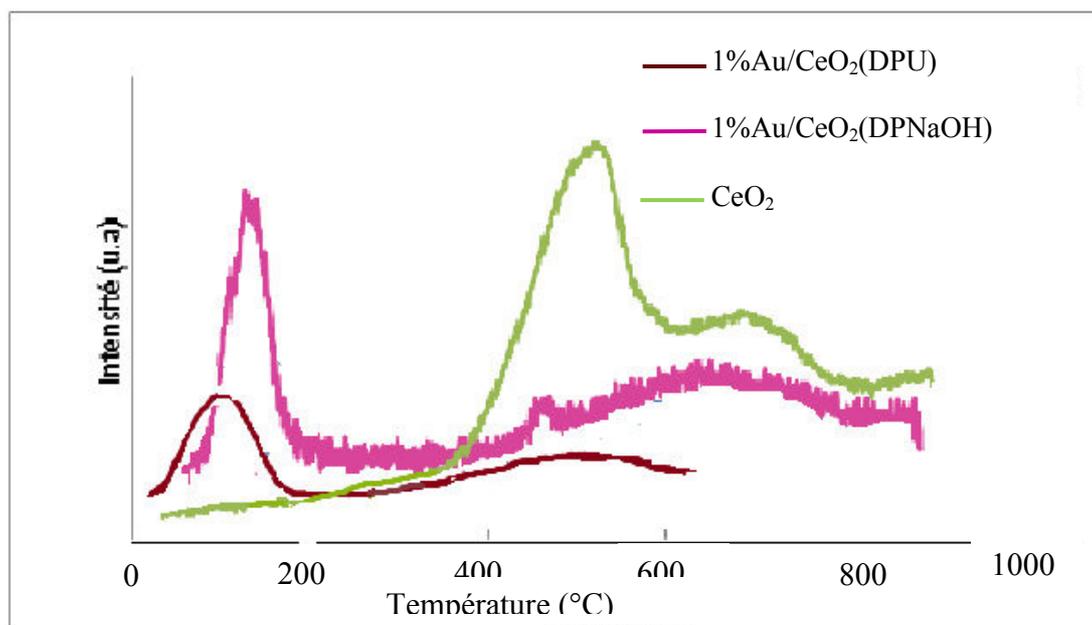


Figure III.24 : Courbes RTP des catalyseurs 1% Au/CeO₂ (DPU) et 1% Au/CeO₂ (DPNaOH)

Influence de la teneur en or

Trois catalyseurs à 1, 2 et 4% en masse d'or supportés sur cérine mésoporeuse ont été préparés par DPU et calcinés à 400°C. Les catalyseurs sont nommés X Au/CeO₂ où X est le pourcentage en masse de l'or.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III.9.

Ce tableau montre que pour les teneurs en or visées de 1% et 2%, le taux de dépôt est de 100%. Pour la teneur en or visée de 4% le taux de dépôt est de 80%. Ce résultat pourrait s'expliquer par le nombre limité de groupements à la surface de la cérine mésoporeuse susceptibles d'interagir avec le précurseur d'or.

Tableau III.9 : Analyse élémentaire des catalyseurs X Au/Ce O₂ en fonction du pourcentage en poids de l'or

Catalyseur	Teneur en or théorique(%)	Teneur en or réelle mesurée (%)	Taux de dépôt(%)
X Au/CeO ₂	1	1,0	100
X Au/CeO ₂	2	2,0	100
X Au/CeO ₂	4	3,2	80

b. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 1%, 2% et 4% Au supportés sur cérine mésoporeuse montre que la structure de la cérine est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé. Il est à noter que la cérine est mieux cristallisée après introduction de l'or.

Les diffractogrammes des échantillons à 2% et 4% Au présentent la raie à $\sim 38^\circ$ attribuée à l'or ; elle est plus large pour le catalyseur à 2% Au ce qui montre que la taille des cristallites est plus faible que celle à 4% Au. La raie de l'or à $\sim 38^\circ$ est absente pour l'échantillon à 1% Au.

La petite taille des cristallites et/ou l'or en trop faible quantité pour être détecté pourraient expliquer cette absence.

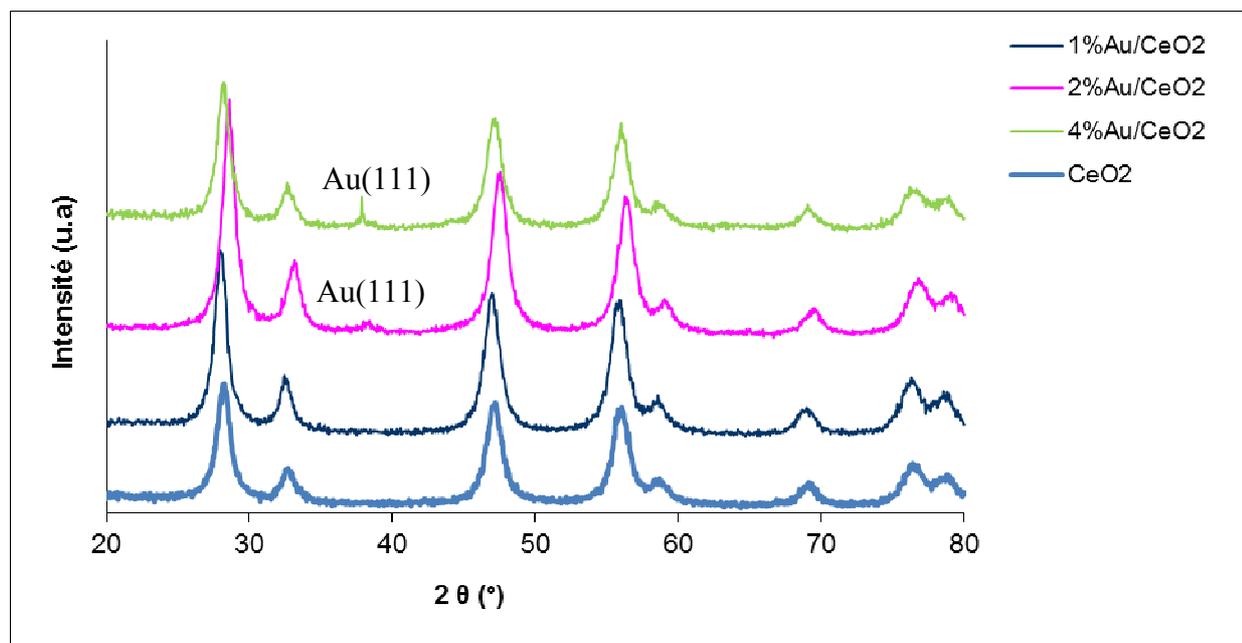


Figure III.25 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs X Au/CeO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

c. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les micrographies MET des catalyseurs à 1%, 2% et 4% Au supportés sur cérine mésoporeuse sont représentés sur la figure III.26. Les micrographies MET des 3 échantillons montrent en accord avec les résultats DRX que la structure mésoscopique de la cérine est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé.

Notons que pour les échantillons à 1% et 2% Au, les particules d'or semblent être principalement localisées dans les mésopores avec une taille moyenne des particules d'environ 2nm. Pour l'échantillon à 2% Au, quelques grosses particules de 20nm sont observées. La comparaison des micrographies MET des 3 échantillons montre que pour l'échantillon à 4% Au la taille des particules n'est pas uniforme et se situe entre 5 et 30nm.

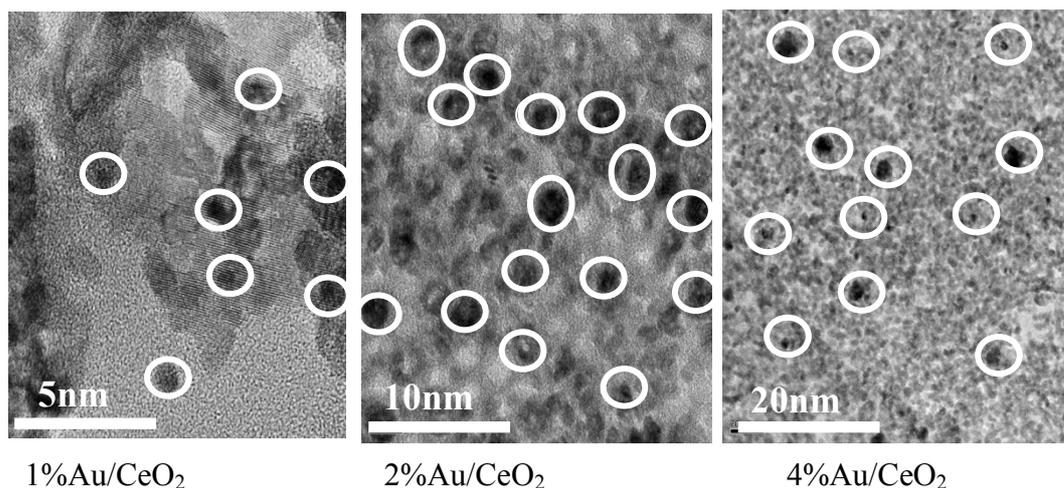


Figure III.26: Microscopie électronique à transmission (MET) des catalyseurs X Au/CeO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

d. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs à 1%, 2% et 4% Au supportés sur cérine mésoporeuse (figure III.27.) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique en accord avec les résultats DRX et MET que la structure mésoporeuse de la cérine est retenue et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé. Le tableau III.10 montre que la surface spécifique du catalyseur 1% Au/CeO₂ augmente légèrement par rapport à celle de CeO₂ indiquant que la texture du support n'a pas changé. La légère augmentation peut signifier que l'or participe à l'adsorption d'azote lors de la mesure de la surface spécifique du catalyseur. Pour les catalyseurs à 2% et 4% Au la surface spécifique et le volume poreux diminuent ce qui est expliqué par la taille des particules qui est assez importante et celles-ci bouchent les pores ce qui est en accord avec les résultats DRX et MET. La figure III. 28 montre une distribution poreuse plus large pour les catalyseurs à 2% et 4% Au. Pour le catalyseur à 1%Au la distribution poreuse est similaire à celle de la cérine pure.

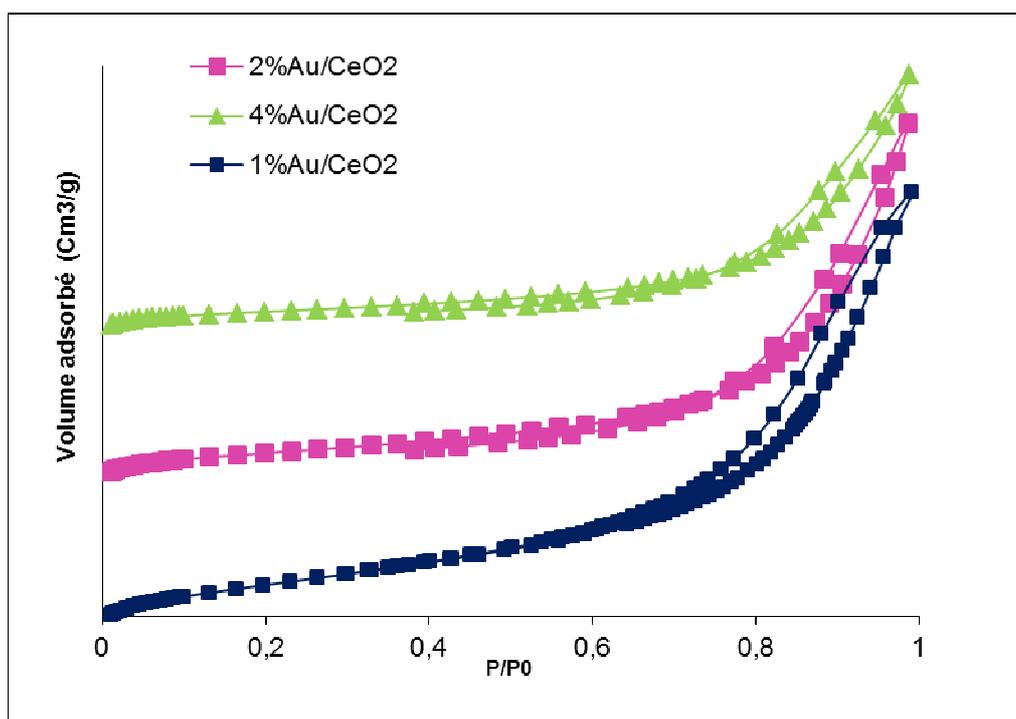


Figure III.27 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs X Au/CeO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

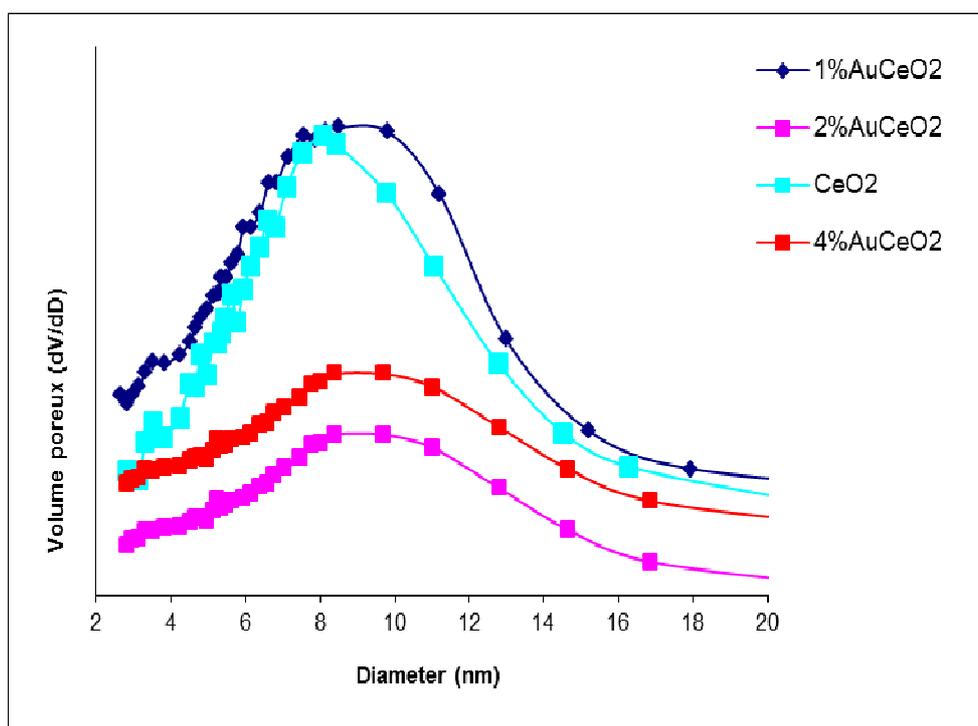


Figure III.28 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs X Au/CeO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

Tableau III.10. Caractéristiques texturales des catalyseurs X Au/CeO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)
CeO ₂	118	0,28
1%Au/CeO ₂	122	0,24
2%Au/CeO ₂	67	0,13
4%Au/CeO ₂	64	0,17

e. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

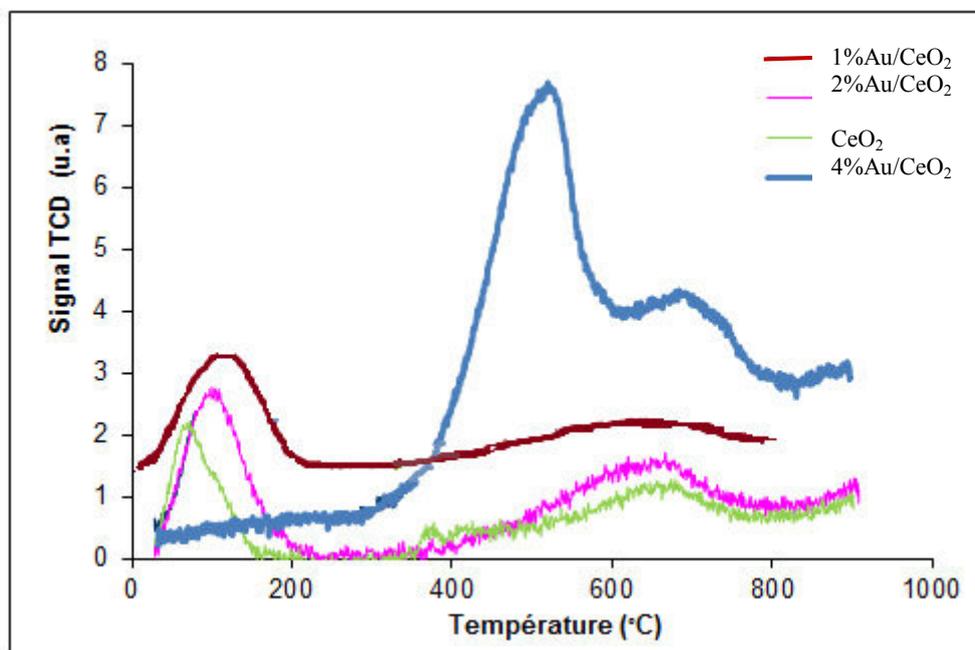


Figure III.29 : Courbes RTP des catalyseurs X Au/CeO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

Les profils RTP des catalyseurs à 1%, 2% et 4% Au supportés sur cérine mésoporeuse sont représentés sur la figure III. 29. Le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon.

L'or affaiblit la liaison Ce-O et facilite la réduction de l'oxygène de surface de la cérine.

Les profils RTP montrent que les différences dans la position et la forme du premier pic de réduction de la cérine dépendent de la teneur en or; plus la teneur en or est élevée plus le déplacement du pic vers les températures basses est important.

Un résultat analogue a été reporté par Idakiev et al. dans le cas des catalyseurs Au/CeZrO₂ mésoporeux. [88]; ces auteurs ont trouvé que le déplacement de ce pic est de 30°C plus bas quand la teneur en or est doublée.

Il est à noter que le déplacement le plus faible est pour le catalyseur à 1%Au/CeO₂ bien que la taille des cristallites soit la plus faible pour ce catalyseur ce qui semble être en contradiction avec d'autres auteurs [76] ; le déplacement du premier pic de réduction de la cérine vers les basses températures en présence d'or dépend donc non seulement de la taille des cristallites mais également de la teneur en or.

III.5.2.2. Catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de Titane (Au/TiO₂)

Influence du temps de maturation

Pour étudier l'influence du temps de maturation, le catalyseur 1%Au/TiO₂ a été préparé en utilisant 2h, 4h et 15h de maturation et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/TiO₂ (t) où t est le temps de maturation.

a. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 1%Au/TiO₂ (t) (figure III.30) montre que la structure de TiO₂ est maintenue après introduction de l'or pour un temps de maturation de 2h et 4h ; il est à noter que pour 15h de maturation, TiO₂ est mieux cristallisé que TiO₂ pur. Rappelons que pour 1%Au/cérine mésoporeuse, la cérine est mieux cristallisée après seulement 4h de maturation et la cristallinité est optimale pour 15h de maturation ; on peut suggérer comme pour 1%Au/cérine mésoporeuse que les espèces hydroxylées de l'or catalysent au cours du traitement thermique la recristallisation de TiO₂. Hosseini [71] a également trouvé que TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de l'or et/ou de palladium. Il est à noter que quel que soit le temps de maturation, les diffractogrammes ne présentent pas les diffractions attribuées à l'or à ~ 38°, ~ 44.5° et ~ 64.5° (JCPDS # 4-0784) et ceci probablement en raison de la petite taille des cristallites.

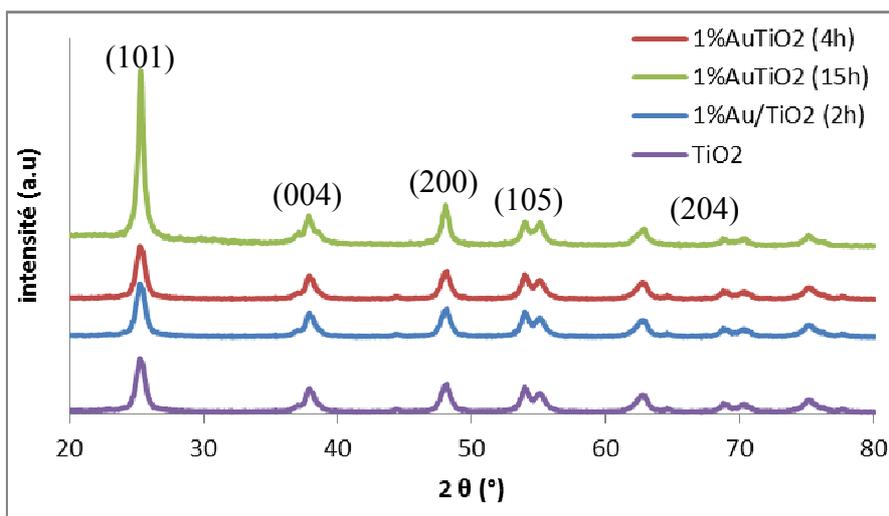


Figure III.30 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction du temps de maturation

b. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/TiO₂ avec différents temps de maturation (Figure III. 31) présentent des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique que la structure mésoporeuse de TiO₂ est conservée après ajout de l'or et ceci quel que soit le temps de maturation. La Figure III. 32 montre une distribution poreuse plus large pour le catalyseur 1%Au/TiO₂ (15h). La distribution de la taille des pores est centrée à 9,1 nm, 9,5 nm et 10,0 nm respectivement pour 1%Au/TiO₂ (2h), 1% Au/TiO₂ (4h) et 1%Au/TiO₂ (15h). Les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/TiO₂ sont légèrement plus faibles que celle du support seul pour les temps de maturation de 2h et 4h (Tableau III.11), la diminution est plus importante pour 15h de maturation ; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or.

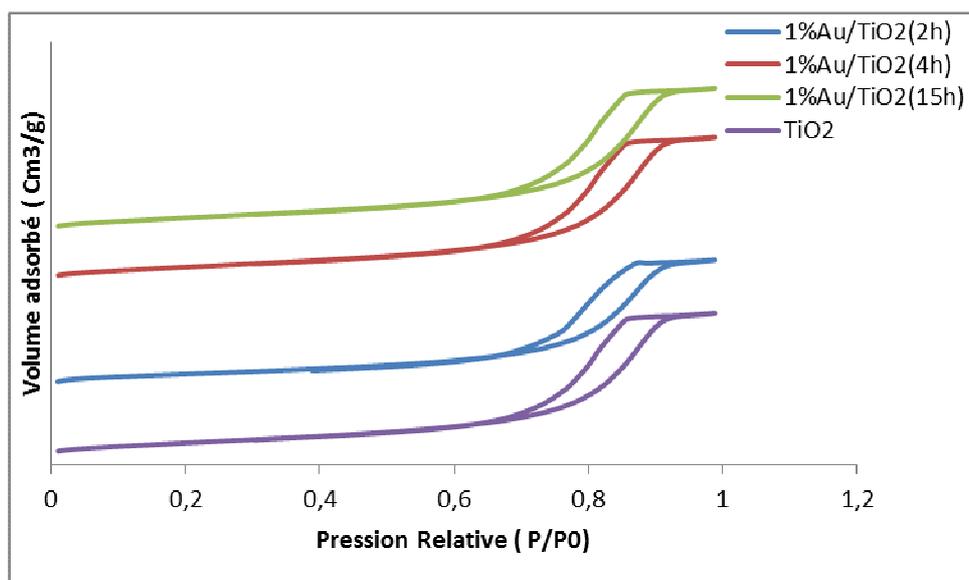
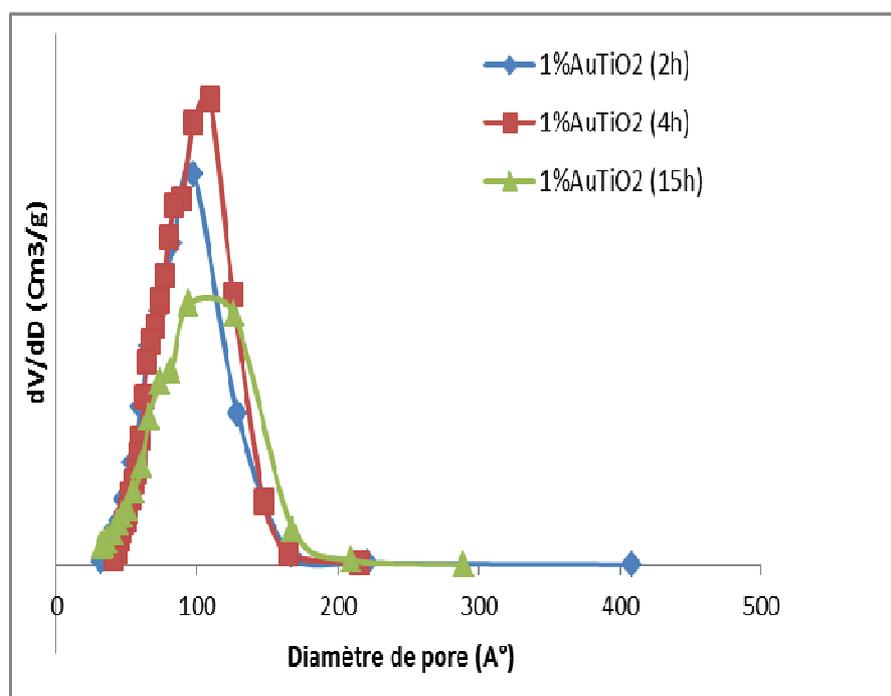

 Figure III.31 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction du temps de maturation

 Figure III.32 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction du temps de maturation

 Tableau III.11. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction du temps de maturation

Catalyseur	S_{BET} (m ² /g)	V_{P} (cm ³ /g)
TiO ₂	117	0,37
1%Au/TiO ₂ (2h)	101	0,22
1%Au/TiO ₂ (4h)	109	0,23
1%Au/TiO ₂ (15h)	94	0,24

c. UV-visible :

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur les catalyseurs 1%Au/TiO₂ avec différents temps de maturation. Les spectres sont reportés sur la figure III. 33. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support.

Après ajout de l'or on observe d'une part que l'intensité de l'absorption dans cette zone a baissé pour 2h et 4h de maturation ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [89] et d'autre part, par l'apparition d'une large bande entre 500 et 700 nm et ceci quel que soit le temps de maturation. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique.

Il est important de noter que pour un temps de maturation court (2h), on observe un élargissement de la bande ce qui est attribué à une plus grande taille de particules d'or ; un temps de maturation court (2h) pourrait conduire à un taux de substitution plus faible des ions Cl⁻ par les OH⁻ dans la sphère de coordination de l'or et par conséquent à un frittage des particules d'or pendant le traitement thermique [74]. Zanella et al. ont ainsi montré par microscopie que la taille moyenne des particules d'or supportées sur TiO₂ P25 est de 5,2 nm après 2h de maturation et de 2,7 nm après 4h de maturation (DPU) [75].

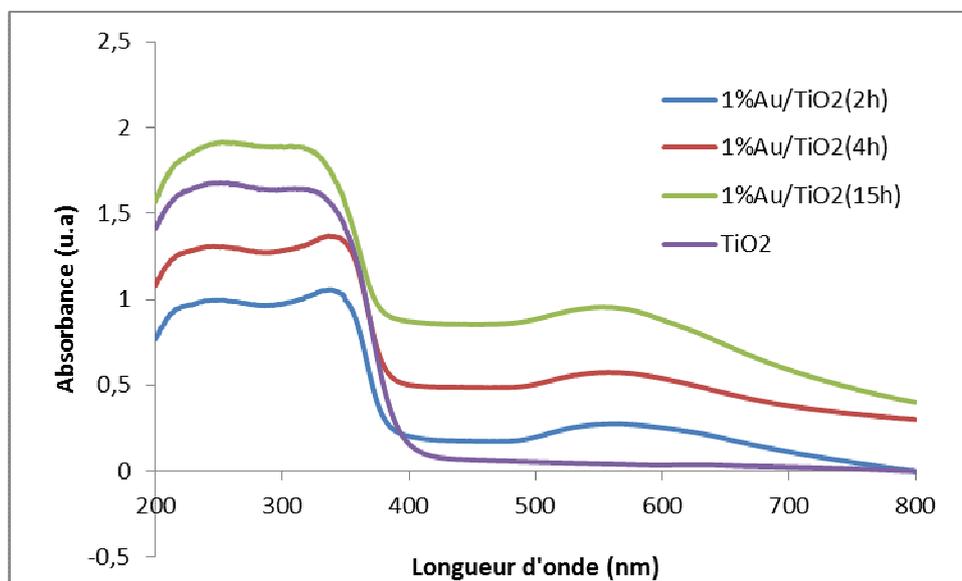


Figure III.33: Spectres UV-Vis des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction du temps de maturation

d. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au/TiO₂, avec différents temps de maturation, nous les avons caractérisés par RTP.

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂ sont représentés sur la figure III. 34. Le pic de réduction de TiO₂ (580°C) se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon ; plus le temps de maturation est élevé plus le pic se déplace vers les températures basses. Il a été montré que pour les catalyseurs Au/TiO₂ mésoporeux, plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [88]. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par UV-visible puisque pour un temps de maturation court (2h), la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique est plus large et ceci est attribué à une plus grande taille de particules d'or. Pour le catalyseur à 1%Au/TiO₂ (2h), un deuxième pic à plus basse température est observé ; il est attribué à la réduction de Ti⁺⁴ en Ti³⁺ en interaction avec les particules d'or [90].

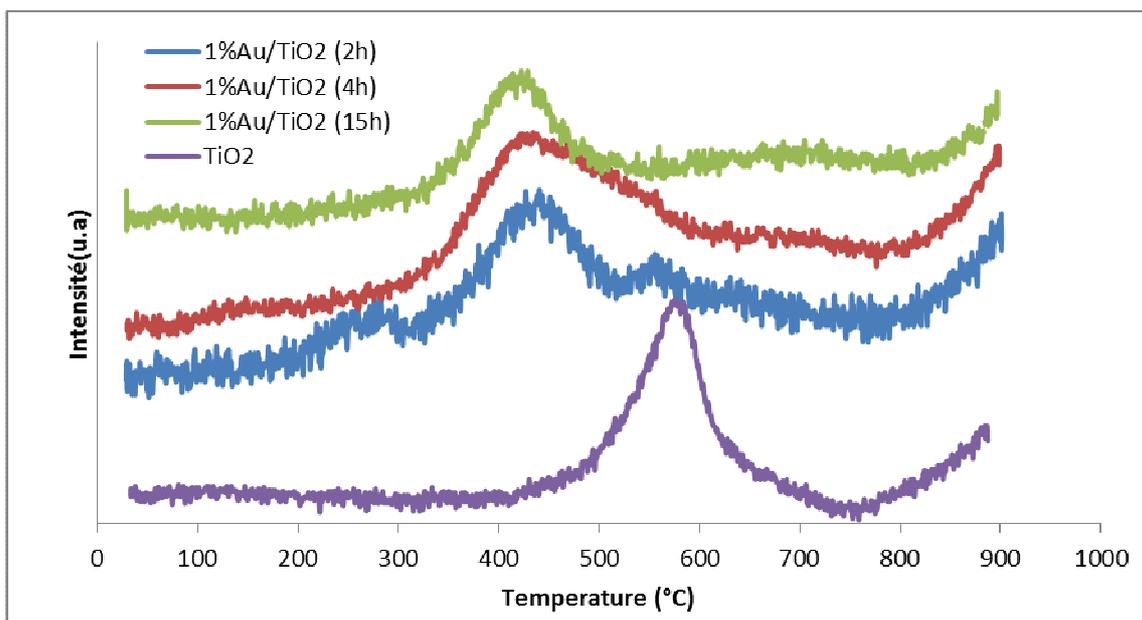


Figure III.34 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction du temps de maturation

Influence de la concentration initiale de H_{AuCl}₄

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de H_{AuCl}₄, le catalyseur 1%Au/TiO₂ a été préparé en utilisant deux concentrations initiales $3,65 \times 10^{-3}$ M et $3,65 \times 10^{-4}$ M et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/TiO₂ (C) où C est la concentration initiale de H_{AuCl}₄.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III.12. Ce tableau montre, contrairement à ce qui a été trouvé sur cérine mésoporeuse, que le taux de dépôt augmente lorsque la concentration du précurseur d'or augmente. Pour les deux concentrations utilisées le pH final est très proche (7,6 et 7,2 respectivement pour les concentrations de $3,65 \times 10^{-3}$ M et $3,65 \times 10^{-4}$ M. Le pH final étant très proche pour les deux concentrations, le résultat obtenu peut s'expliquer par le fait que la dilution de la solution d'or de départ provoque l'avancement de l'hydrolyse des espèces d'or dans la solution et le remplacement des ligands de chlore par des groupes OH ce qui montrerait, comme sur la cérine, que les espèces hydroxylés possèdent une cinétique d'adsorption plus lente sur TiO₂ par rapport aux espèces contenant du chlore.

Tableau III.12 : Analyse élémentaire des catalyseurs 1% Au/TiO₂ en fonction de la concentration initiale de H_{AuCl}₄

Catalyseur	Teneur en or théorique (X%)	Teneur en or réelle mesurée (X%)	Taux de dépôt (%)
1%Au/TiO ₂ ($3,65 \times 10^{-4}$ M)	1	0,71	71
1%Au/TiO ₂ ($3,65 \times 10^{-3}$ M)	1	0,82	82

b. Diffraction des rayons X :

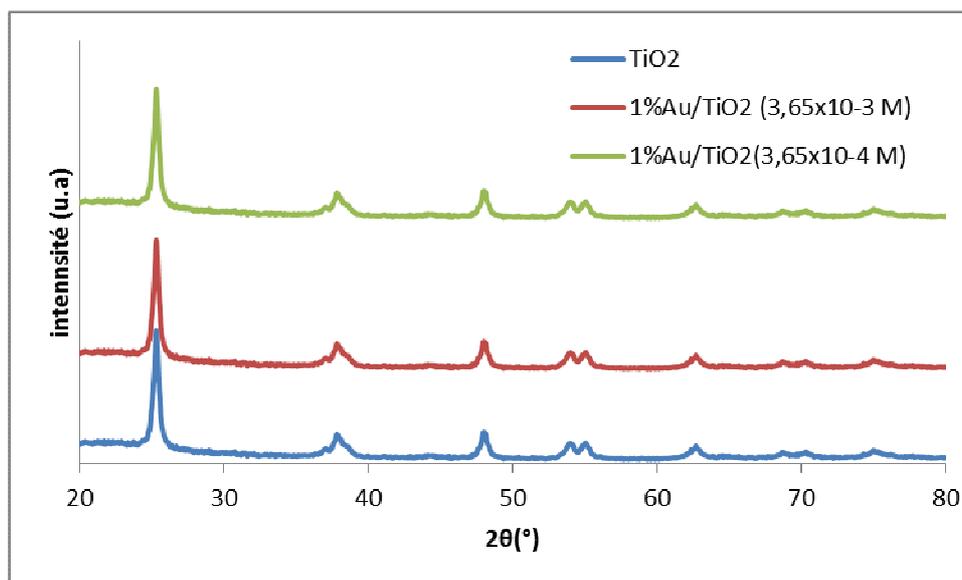


Figure III.35 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1% Au/TiO₂ en fonction de la concentration initiale du H AuCl₄

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 1% Au/TiO₂ préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de H AuCl₄: 3,65x10⁻³ M, 3,65x10⁻⁴ M) montre d'une part que la structure de TiO₂ est préservée et d'autre part l'absence des raies attribuées à l'or quelle que soit la concentration de H AuCl₄ utilisée.

Rappelons que pour le catalyseur 1% Au/CeO₂(3,65x10⁻³ M) la structure est moins bien ordonnée et que les raies attribuées à l'or sont visibles ; les teneurs réelles en or pour les catalyseurs 1% Au/TiO₂ (3,65x10⁻³ M) et 1% Au/CeO₂ (3,65x10⁻³ M) étant respectivement de 0,82% et 0,69% , l'absence des raies attribuées à l'or pour le catalyseur 1% Au/TiO₂ (3,65x10⁻³ M) serait due exclusivement à la meilleure dispersion des particules d'or à la surface de TiO₂ et ceci malgré une surface spécifique plus faible que celle de 1% Au/CeO₂ (3,65x10⁻³ M), 102 m²/g pour 1% Au/TiO₂ (3,65x10⁻³ M) contre 151 m²/g pour 1% Au/CeO₂ (3,65x10⁻³ M).

c. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs Au/TiO₂ préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de H AuCl₄: 3,65x10⁻³ M, 3,65x10⁻⁴ M) (Figure III.36) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique que la structure mésoporeuse de TiO₂ est retenue pour les deux concentrations.

La surface spécifique des deux catalyseurs Au/TiO₂ diminuent légèrement par rapport à celle de TiO₂ indiquant que la texture du support n'a pas changé au cours de la préparation et du traitement thermique. La figure III.37 montre une distribution poreuse plus large pour le catalyseur obtenu à partir de la solution la plus concentrée.

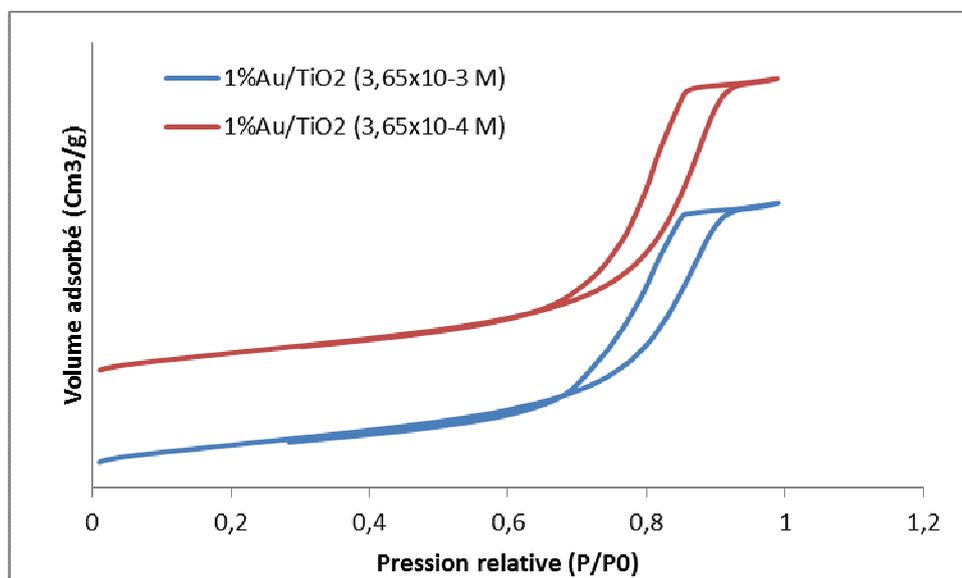


Figure III.36 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la concentration initiale du HAuCl₄

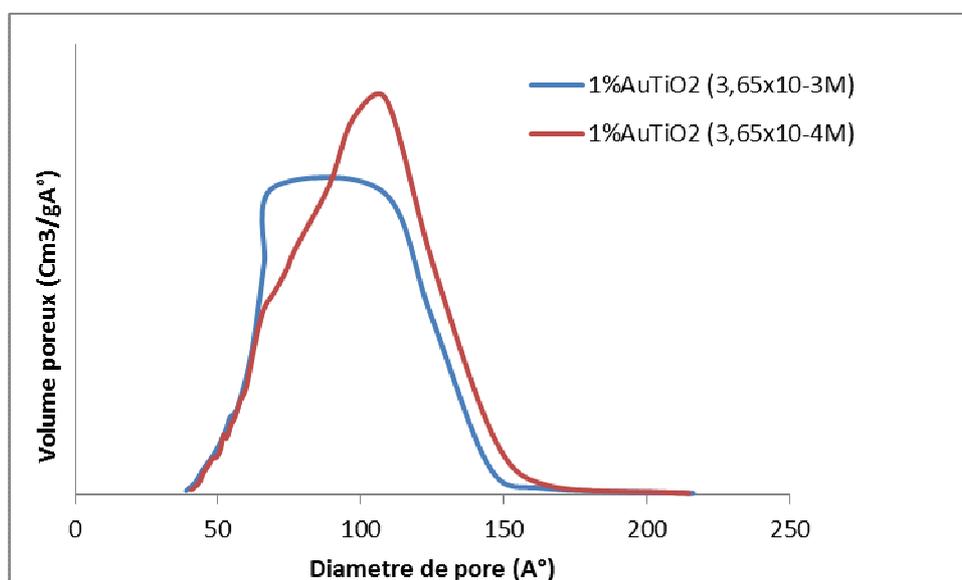


Figure III.37: Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la concentration initiale du HAuCl₄

Tableau III.13. Caractéristiques texturales des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction de la concentration initiale du H₂AuCl₄

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)
TiO ₂	117	0,37
1%Au/TiO ₂ (3,65x10 ⁻³ M)	102	0,23
1%Au/TiO ₂ (3,65x10 ⁻⁴ M)	109	0,24

d. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au/TiO₂, préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de H₂AuCl₄ : 3,65x10⁻³ M, 3,65x10⁻⁴ M) nous les avons caractérisés par RTP. Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂ sont représentés sur la Figure III.38.

Le pic de réduction de TiO₂ (580°C) se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon ; plus la concentration initiale du sel précurseur de l'or est élevée, plus le pic se déplace vers une température plus basse ce qui peut être attribué à une meilleure dispersion des particules d'or [88].

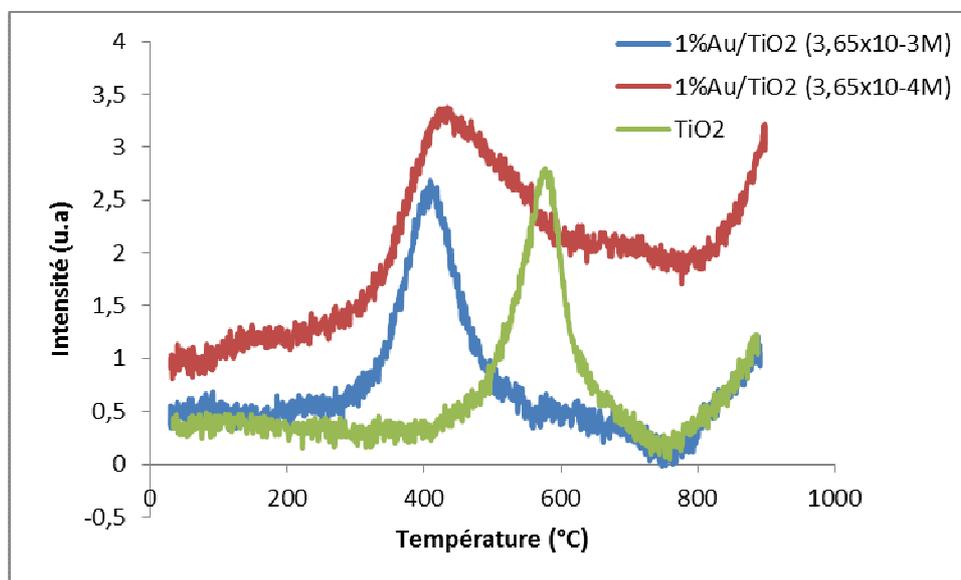


Figure III.38 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la concentration initiale du H₂AuCl₄

Influence de la température de calcination

Pour étudier l'influence de la température de calcination, le catalyseur 1%Au/TiO₂ a été calciné sous air à 400 et 500°C dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/TiO₂(T) où T est la température de calcination.

a. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 1%Au/TiO₂(T) (Figure III.39) montre d'une part que la structure de TiO₂ est préservée et d'autre part l'absence des raies attribuées à l'or et ceci aux deux températures de prétraitement utilisées (400°C, 500°C). Rappelons que pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ (500°C) la raie à 38° attribuée à l'or devient visible quand la température augmente de 400°C à 500°C ; ce résultat montre que les particules d'or résistent mieux au frittage sur TiO₂ que sur CeO₂ quand la température de calcination augmente et/ou l'or est en trop faible quantité sur TiO₂ pour être observé ; les taux de dépôt pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂ et 1%Au/TiO₂ calcinés à 400°C sont respectivement de 100% et 71%.

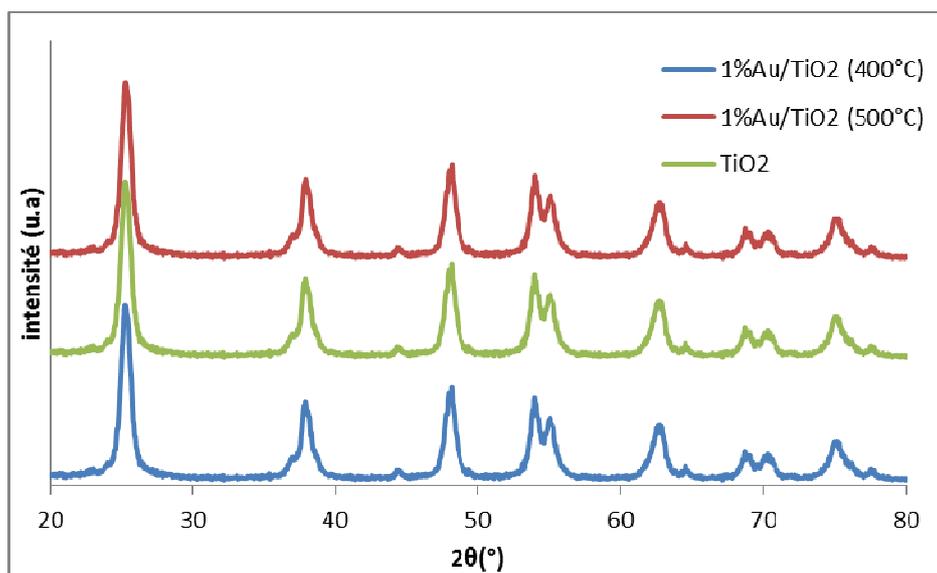


Figure III.39 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la température de calcination

b. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/TiO₂(T) dans la Figure III.40 montrent que la structure mésoporeuse de TiO₂ est préservée et ceci aux deux températures de prétraitement utilisées (400°C, 500°C). La surface spécifique des deux catalyseurs 1%Au/TiO₂(T) varie légèrement par rapport à celle de TiO₂ indiquant que la texture du support n'a pas changé au cours de la préparation et du traitement thermique. La figure III.41 montre une distribution poreuse légèrement plus étroite pour le catalyseur 1%Au/TiO₂ (500°C) centrée à 9,8 nm ; elle est centrée à 9,5 nm pour le catalyseur 1%Au/TiO₂ (400°C).

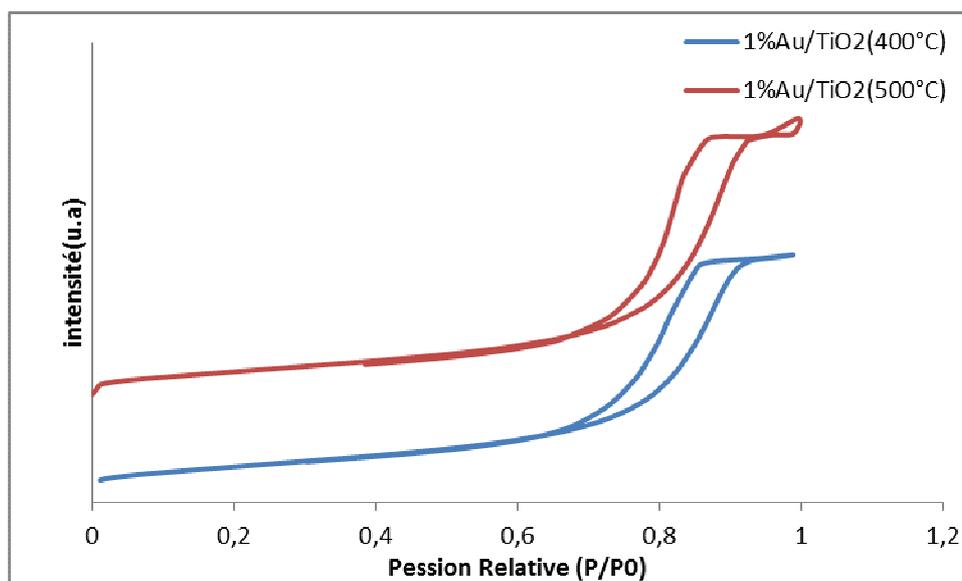


Figure III.40 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la température de calcination

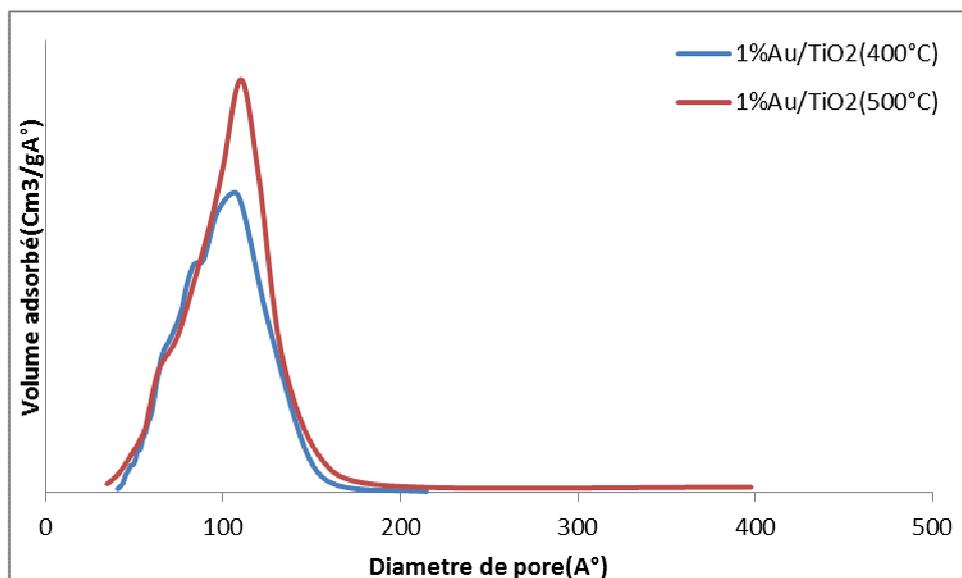


Figure III.41 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la température de calcination

Tableau III.14. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la température de calcination

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
TiO ₂	117	0,37
1%Au/TiO ₂ (400°C)	108	0,23
1%Au/TiO ₂ (500°C)	127	0,36

c. UV-visible :

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur les catalyseurs 1%Au/TiO₂ calcinés aux deux températures 400°C et 500°C).

Les spectres sont reportés sur la figure III. 42. La bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (entre 500 et 700 nm) est plus intense pour le catalyseur 1%Au/TiO₂(500°C) tout comme pour le catalyseur 1%Au/CeO₂(500°C); ce résultat peut s'expliquer par une taille plus importante des particules d'or comme cela a été trouvé pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ (500°C) et qui a été montré par DRX et microscopie électronique ; les études effectuées par Melsheimer et al. [86] et Adhyapak et al. [87] ont montré que la position et l'intensité des bandes des particules d'or dépendent de leur taille et de leur morphologie.

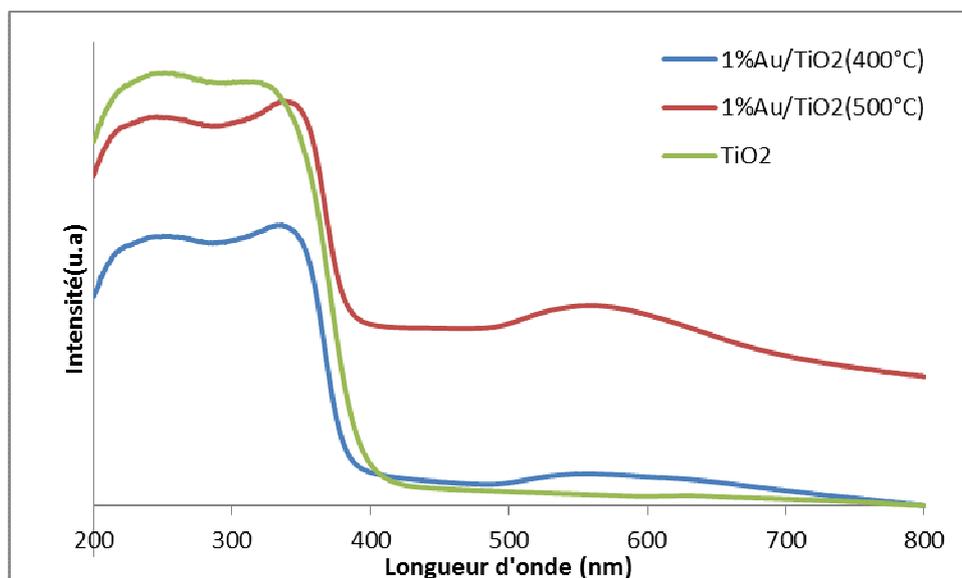


Figure III.42 : Spectres UV-Vis des catalyseurs 1% Au/TiO₂ en fonction de la température de calcination

d. Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au/TiO₂, préparés à partir de la concentration initiale de HAuCl₄ $3,65 \times 10^{-4} M$ et calcinés à 400°C et 500°C nous les avons caractérisés par RTP. Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂(T) sont représentés sur la Figure III.43. Le pic de réduction de TiO₂ (580°C) se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon ; ce déplacement est plus important pour le catalyseur calciné à 400°C ce qui peut être attribué à une meilleure dispersion des particules d'or [88]. Ce résultat est cohérent avec les résultats UV-visible et en accord avec les résultats publiés qui ont montré que l'augmentation de la température de calcination entraîne l'agglomération des particules d'or [83-85]. Pour les catalyseurs Au/TiO₂, un épaulement à plus basse température est observé ; il est attribué à la réduction de Ti⁺⁴ en Ti³⁺ en interaction avec les particules d'or [89].

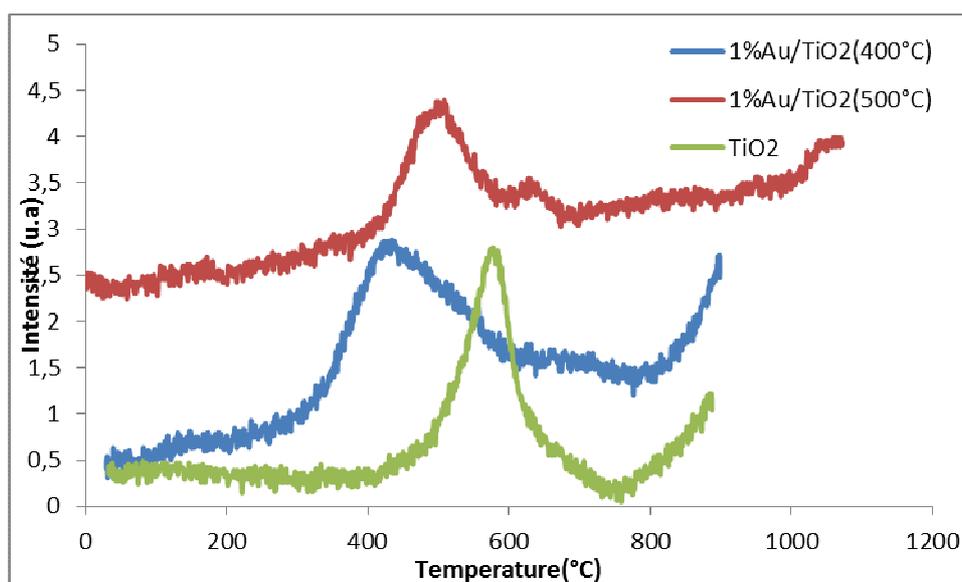


Figure III.43 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂ en fonction de la température de calcination

Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH)

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent précipitant, le catalyseur 1%Au/TiO₂ a été préparé en utilisant comme agent précipitant l'urée ou NaOH et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/TiO₂ (DPU) et 1%Au/TiO₂ (DPNaOH) en utilisant respectivement l'urée et NaOH comme agent précipitant.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III. 15. Ce tableau montre que le taux de dépôt est plus important pour le DPU. Pour le DPU et le DPNaOH le pH final est respectivement de 7,2 et 9,1. L'espèce [Au(OH)₄]⁻ dont la formation est favorisée quand le pH augmente, semble posséder comme sur la cérine mésoporeuse une cinétique d'adsorption plus lente sur TiO₂ mésoporeux par rapport aux espèces contenant du chlore ce qui est en accord avec ce qui a été reporté par d'autres auteurs sur le support γ -Al₂O₃ [80].

Tableau III.15 : Analyse élémentaire des catalyseurs 1% Au/TiO₂ (DPU) et 1% Au/TiO₂ (DPNaOH)

Catalyseur	Teneur en or théorique (X%)	Teneur en or réelle mesurée (X%)	Taux de dépôt(%)
1%Au/TiO ₂ (DPU)	1	0,71	71
1%Au/TiO ₂ (DPNaOH)	1	0,64	64

b. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 1%Au/TiO₂ préparés par DPU et DPNaOH (figure III. 44) montre d'une part que la structure de TiO₂ est préservée et ceci quel que soit l'agent précipitant utilisé et d'autre part l'apparition de la raie correspondant à Au (111) à 2 Θ = 38,4° pour l'échantillon préparé par DPNaOH ce qui indique comme pour 1%Au/CeO₂(DPNaOH) une croissance des particules d'or par rapport à la méthode DPU. Cela nous permet de supposer que l'utilisation de NaOH comme agent précipitant provoque une augmentation de la taille moyenne des particules d'or par rapport au DPU.

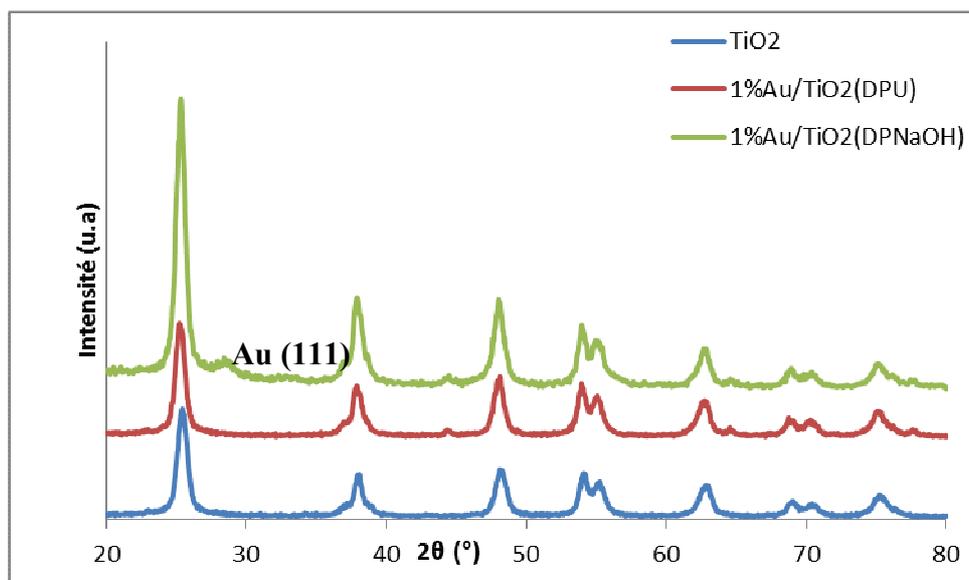


Figure III.44 : Caractérisation par diffraction des rayons X des catalyseurs 1% Au/TiO₂ (DPU) et 1% Au/TiO₂ (DPNaOH)

c. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/TiO₂ (Figure III.45) montrent que la structure mésoporeuse de TiO₂ est préservée et ceci quel que soit l'agent précipitant utilisé. Les surfaces spécifiques des deux catalyseurs sont reportées dans le tableau III. 16. La surface spécifique des deux catalyseurs diminue légèrement par rapport à celle de TiO₂ pur ; il est à noter que la diminution de la surface spécifique est plus importante pour l'échantillon préparé par DPNaOH ce qui est expliqué par la taille des particules d'or qui est assez importante et celles-ci bouchent les pores ce qui est cohérent avec les résultats DRX. La figure III.46 montre une distribution poreuse légèrement plus large pour l'échantillon préparé par DPNaOH ; la précipitation par NaOH est brutale ce qui peut conduire à une légère destruction de la structure mésoporeuse. La précipitation plus douce par l'urée ne conduit pas à cet inconvénient.

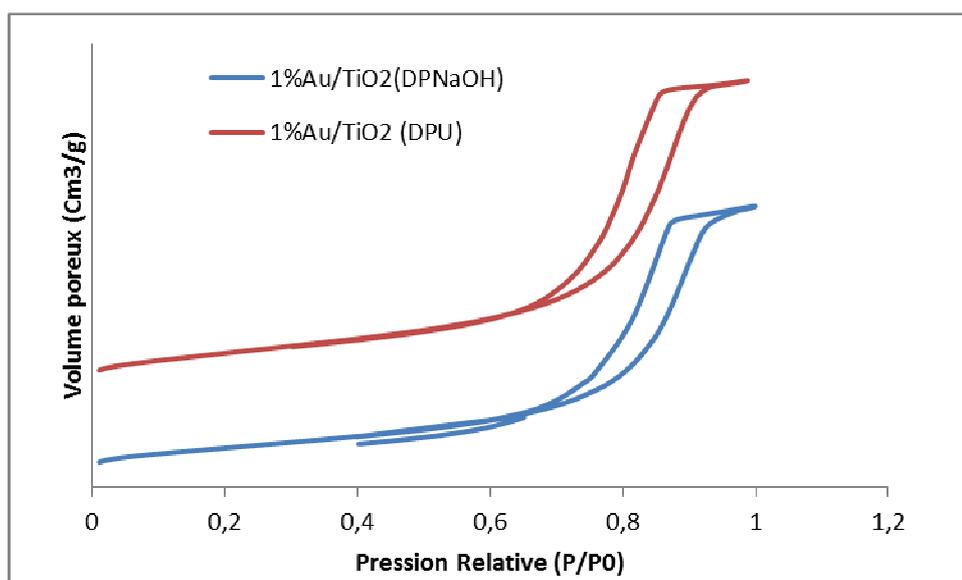


Figure III.45 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1% Au/TiO₂ (DPU) et 1% Au/TiO₂ (DPNaOH)

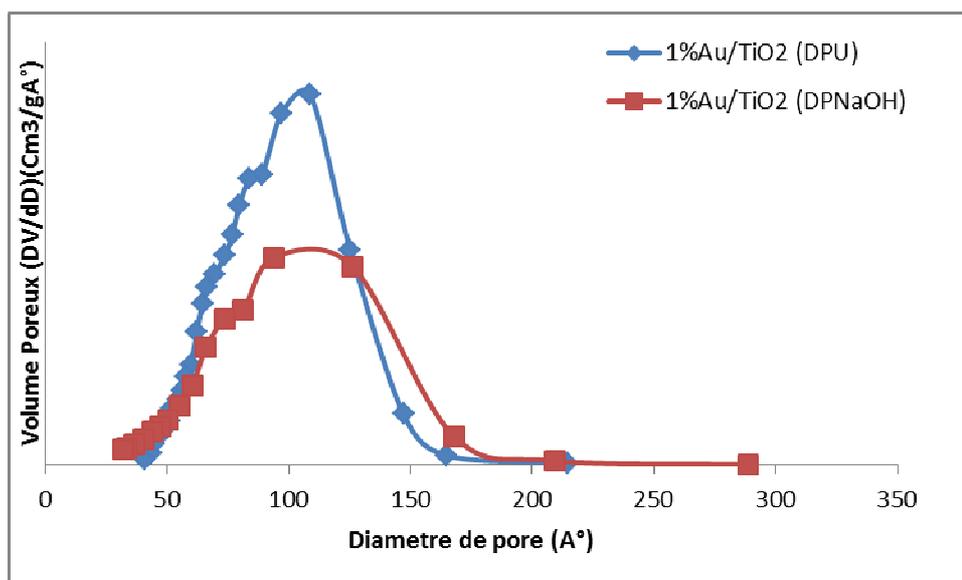


Figure III.46 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1% Au/TiO₂ (DPU) et 1% Au/TiO₂ (DPNaOH)

Tableau III.16. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1% Au/TiO₂ (DPU) et 1% Au/TiO₂ (DPNaOH)

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (Cm ³ /g)
TiO ₂	117	0,37
1%Au/TiO ₂ (DPU)	109	0,23
1%Au/TiO ₂ (DPNaOH)	94	0,23

d. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/TiO₂ préparés par la méthode déposition-précipitation par l'urée(DPU) et NaOH (DPNaOH) sont représentés sur Figure III.47.

Le pic de réduction de TiO₂ (580°C) se déplace vers les températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon ; ce déplacement est plus important pour le catalyseur 1%Au/TiO₂(DPU) ce qui peut être attribué à une meilleure dispersion des particules d'or [89].

Ce résultat est en accord avec les résultats DRX et UV-visible.

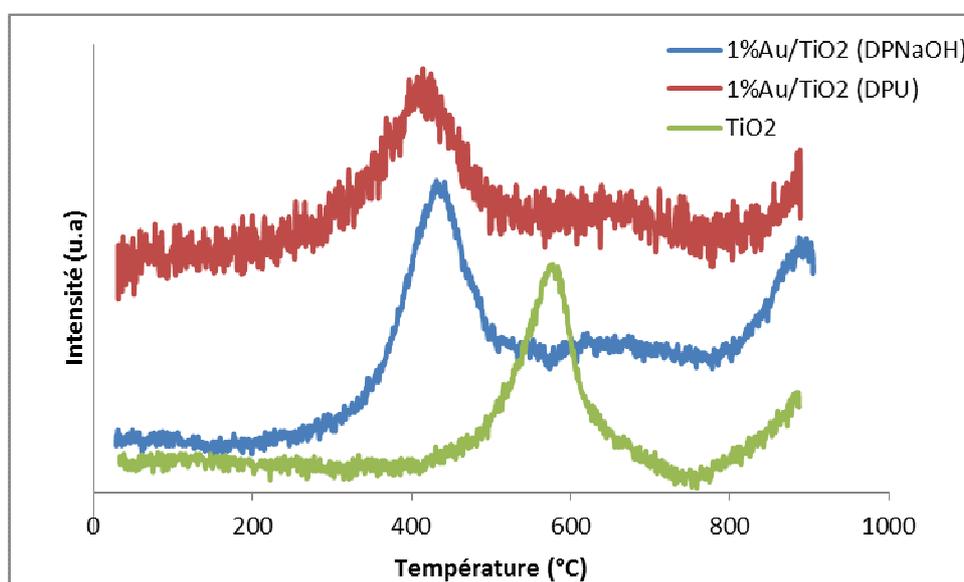


Figure III.47 : Courbes RTP des catalyseurs 1% Au/TiO₂ (DPU) et 1% Au/TiO₂ (DPNaOH)

Influence de la teneur en or

Trois catalyseurs à 1, 2 et 4% en poids d'or supportés sur TiO₂ mésoporeux ont été préparés par DPU et calcinés à 400°C. Les catalyseurs sont nommés X Au/TiO₂(X) où X est le pourcentage en poids de l'or.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III.17. Ce tableau montre que le taux de dépôt passe de 71% à 74% quand la teneur en or visée passe de 1% à 2%. Pour une teneur en or visée plus élevée (4%) le taux de dépôt est plus faible et il est seulement de 53%. Ce résultat pourrait s'expliquer par le nombre limité de groupements à la surface de TiO₂ mésoporeux susceptibles d'interagir avec le précurseur d'or.

Tableau III .17 : Caractérisation par analyse élémentaire des catalyseurs X Au/TiO₂

Catalyseur	Teneur en or théorique(%) : X	Teneur en or réel(%) : X	Taux de dépôt(%)
X Au/TiO ₂	1	0,71	71
X Au/TiO ₂	2	1,48	74
X Au/TiO ₂	4	2,13	53

b. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 1%, 2% et 4% Au supportés sur TiO₂ mésoporeux montre que la structure de TiO₂ est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé. Il est à noter que les échantillons à 2% et 4% Au/TiO₂ sont mieux cristallisés que TiO₂ pur. Il est également à noter que quel que soit le taux de dépôt, les raies caractéristiques de l'or sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'or est en trop faible quantité pour être détecté. Rappelons que les diffractogrammes des échantillons à 2% et 4% Au/CeO₂ présentent la raie à ~ 38° attribuée à l'or ; Notons que sur la cérine le taux de dépôt est de 100%. et de 80% pour les teneurs en or visées de 2% et 4% alors que sur TiO₂ il n'est que de 74% et 53% pour les mêmes teneurs en or visées ce qui laisse suggérer que l'absence des raies caractéristiques de l'or sur TiO₂ est due probablement au fait que la quantité d'or est à la limite de détection par les DRX.

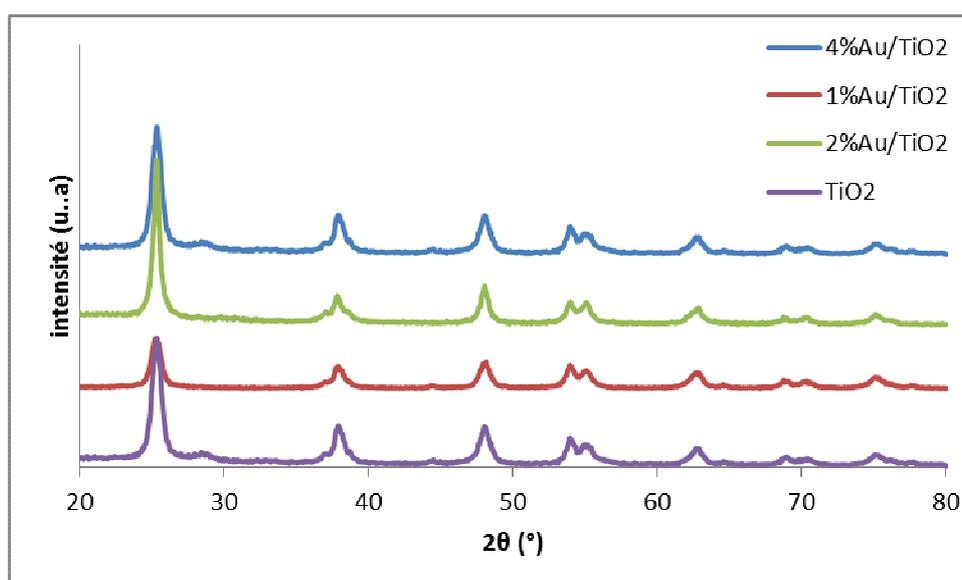


Figure III.48: Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction du pourcentage en poids d'or

c. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La micrographies MET du catalyseur à 1%Au supporté sur TiO₂ mésoporeux (figure III. 49) montre en accord avec les résultats DRX que la structure mésoscopique de TiO₂ est maintenue après introduction de l'or et après calcination Notons que les particules d'or sont assez bien dispersées avec une taille moyenne des particules de 16nm bien plus élevée que celle du catalyseur à 1%, Au supporté sur CeO₂ mésoporeux (2nm).

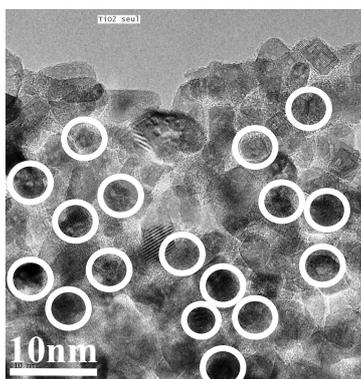


Figure III.49: Microscopie électronique à transmission (MET) de catalyseur 1%Au/TiO₂

d. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%, 2% et 4% Au supportés sur TiO₂ mésoporeux (Figure III.50) montrent que la structure mésoporeuse de TiO₂ est préservée et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des trois catalyseurs (tableau III. 18) diminuent légèrement par rapport à ceux de TiO₂ pur ; il est à noter que la diminution de la surface spécifique est plus importante pour l'échantillon à 4% Au ce qui peut être expliqué par la taille des particules d'or qui est probablement plus importante et celles-ci bouchent les pores.

La figure III.51 montre des distributions poreuses similaires pour les échantillons à 1% et 4% Au et sont légèrement plus larges que celle à 2%Au.

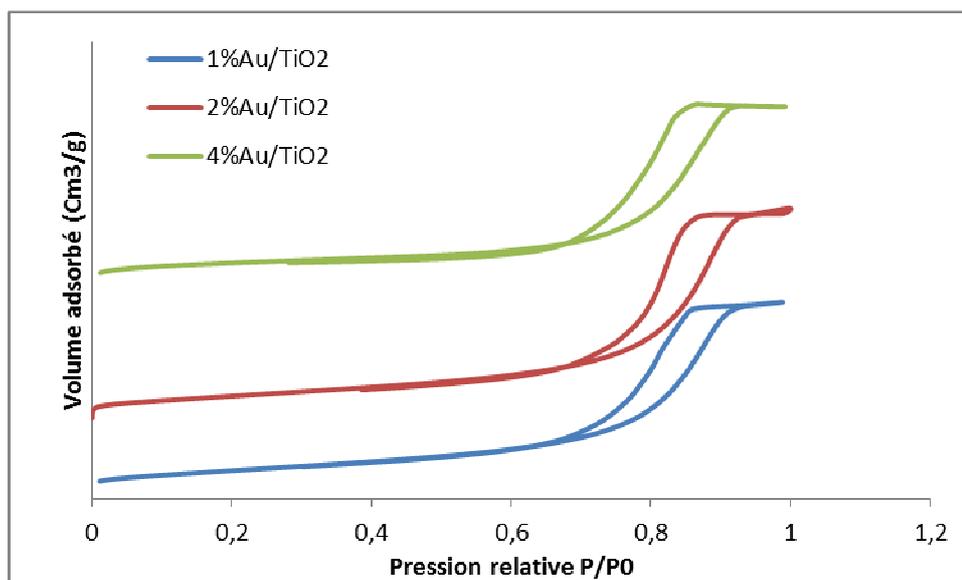


Figure III.50 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction du pourcentage en poids de l'or

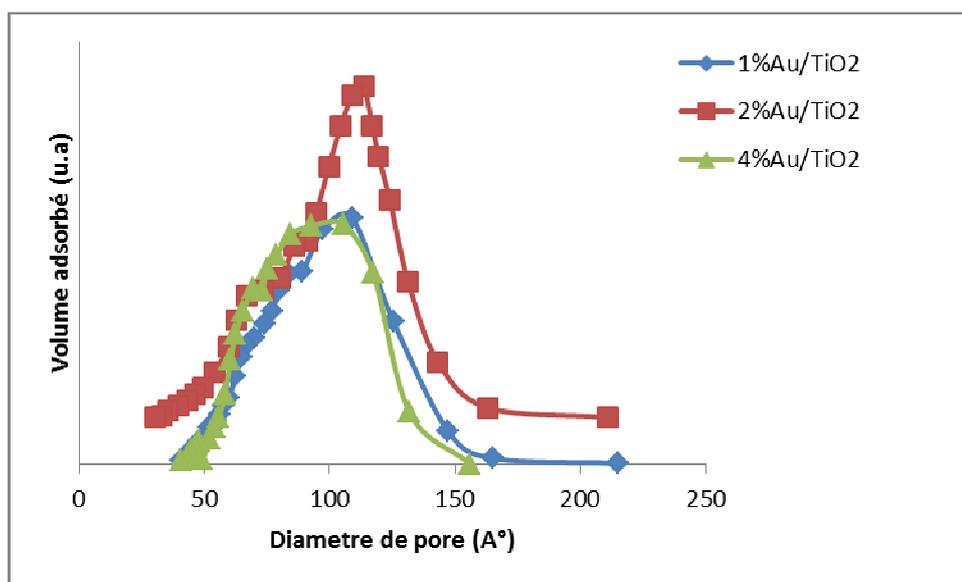


Figure III.51: Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction du pourcentage en poids de l'or

Tableau III.18. Caractéristiques texturales des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction du pourcentage en poids de l'or

Catalyseurs	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)
TiO ₂	117	0,37
1%Au/TiO ₂	108	0,23
2%Au/TiO ₂	112	0,24
4%Au/TiO ₂	98	0,22

e. UV-visible :

Les spectres UV-visible des catalyseurs 1%, 2% et 4% Au supportés sur TiO₂ mésoporeux (Figure III.52) montrent la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (entre 500 et 700 nm) ; elle est plus intense pour le catalyseur à 4%Au ; ce résultat peut s'expliquer par une taille plus importante des particules d'or comme cela a été trouvé pour le catalyseur 4%Au/CeO₂ et qui a été montré par DRX et microscopie électronique ; les études effectuées par Melsheimer et al. [86] et Adhyapak et al. [87] ont montré que la position et l'intensité des bandes des particules d'or dépendent de leur taille et de leur morphologie.

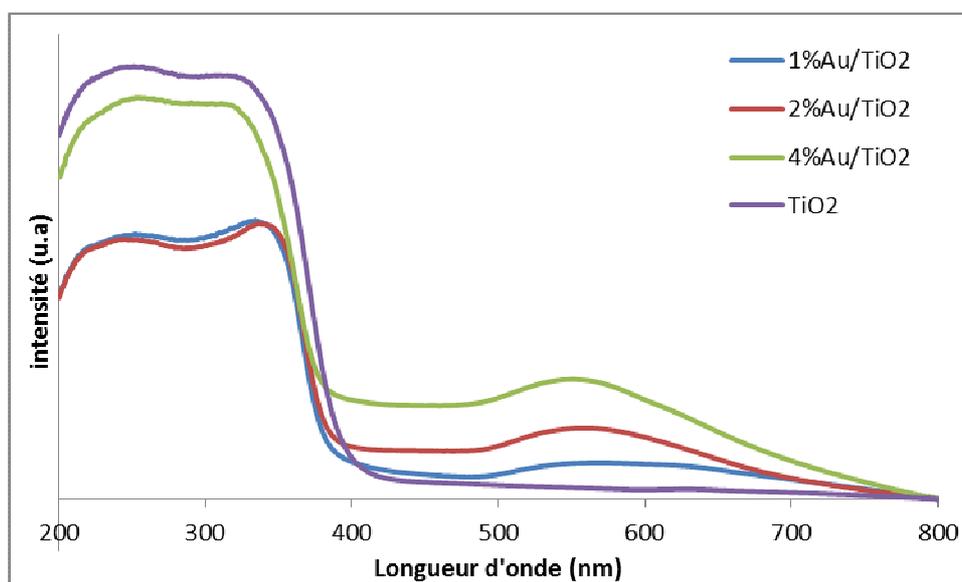


Figure III.52 : Spectres UV-Vis des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

f. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs à 1%, 2% et 4% Au supportés sur TiO₂ mésoporeux sont représentés sur la figure III. 53. Le pic de réduction de TiO₂ (580°C) se déplace vers une température plus basse quand la teneur en or augmente. Un résultat analogue a été reporté par Idakiev et al dans le cas des catalyseurs Au/CeZrO₂ mésoporeux [88].

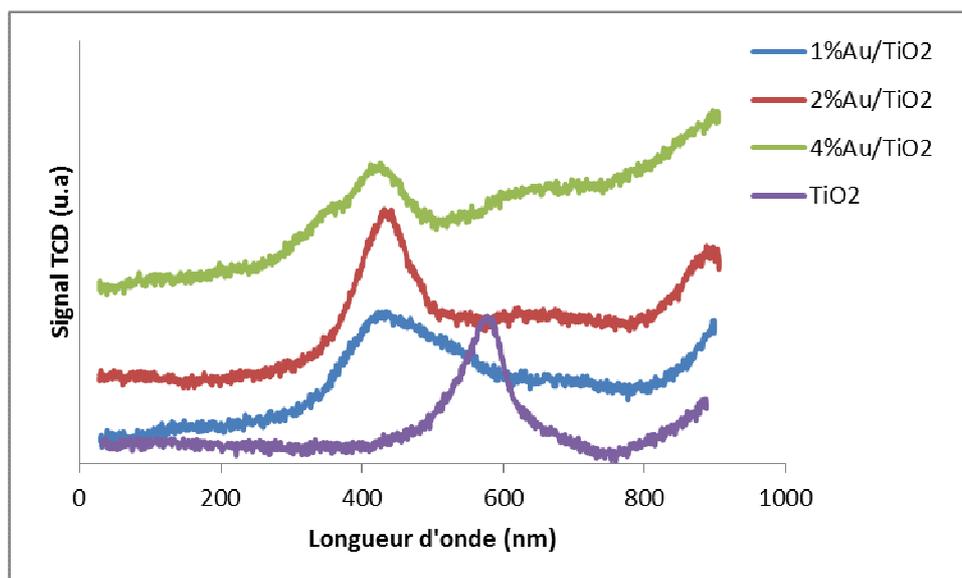


Figure III.53 : Courbes RTP des catalyseurs Au/TiO₂ en fonction du pourcentage en masse de l'or

III.5.2.3. Catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de Fer (Au/Fe₂O₃)

Pour étudier l'influence du temps de maturation, le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ a été préparé en utilisant 2h, 4h et 15h de maturation et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/Fe₂O₃ (t) où t est le temps de maturation.

Influence du temps de maturation

a. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ (t) (figure III.54) montre que la structure de Fe₂O₃ est maintenue après introduction de l'or quel que soit le temps de maturation utilisé. Contrairement à ce qui a été observé sur CeO₂ et TiO₂, la présence de l'or ne semble pas améliorer la cristallinité de Fe₂O₃.

Il est à noter que quel que soit le temps de maturation, les diffractogrammes ne présentent pas les diffractions attribuées à l'or à $\sim 38^\circ$, $\sim 44.5^\circ$ et $\sim 64.5^\circ$ (JCPDS # 4-0784) et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'or est en trop faible quantité pour être observé.

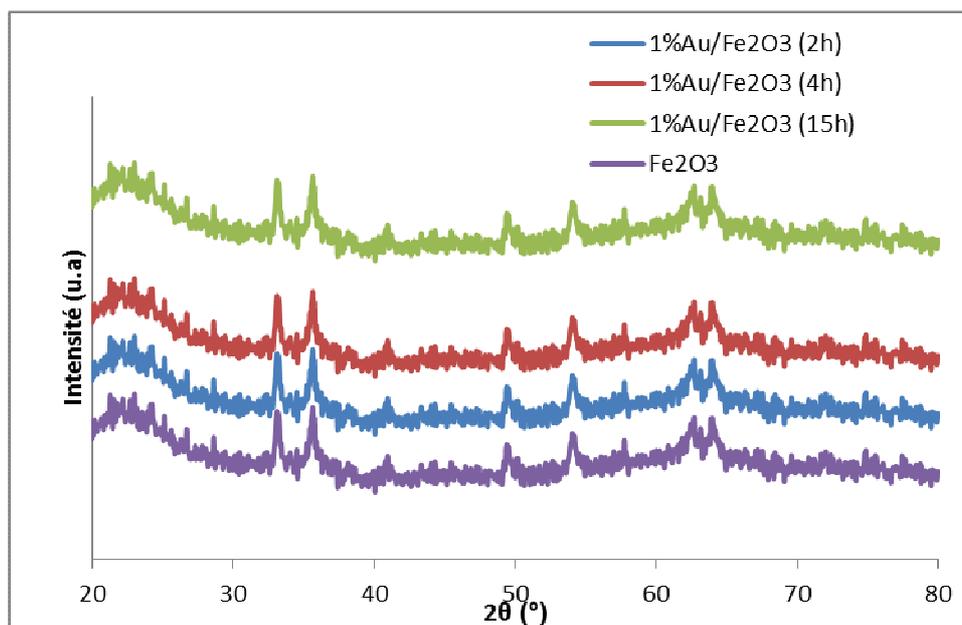


Figure III.54: Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction du temps de maturation

b. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ avec différents temps de maturation (Figure III. 55) présentent des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique que la structure mésoporeuse de Fe₂O₃ est retenue après ajout de l'or et ceci quel que soit le temps de maturation. La Figure III. 56 montre que la distribution de la taille des pores est centrée à 5,2 nm, 6,7 nm et 7,5 nm respectivement pour 1%Au/Fe₂O₃ (2h), 1%Au/Fe₂O₃ (4h) et 1%Au/Fe₂O₃ (15h). Les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ sont plus faibles que celle du support seul (Tableau III. 19), Il est à noter que la diminution est plus importante pour 15h de maturation ; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or et/ou par un effondrement partiel de la structure mésoporeuse.

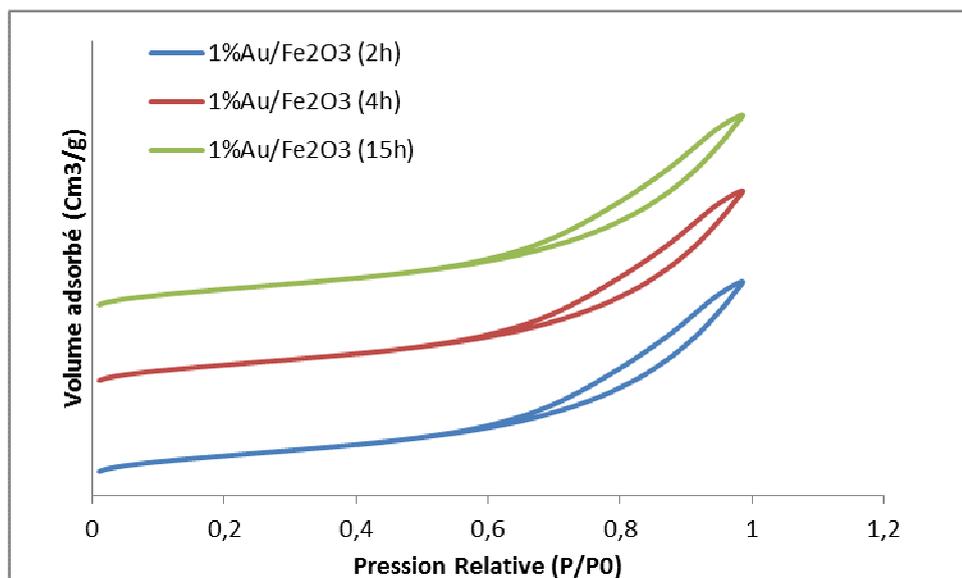
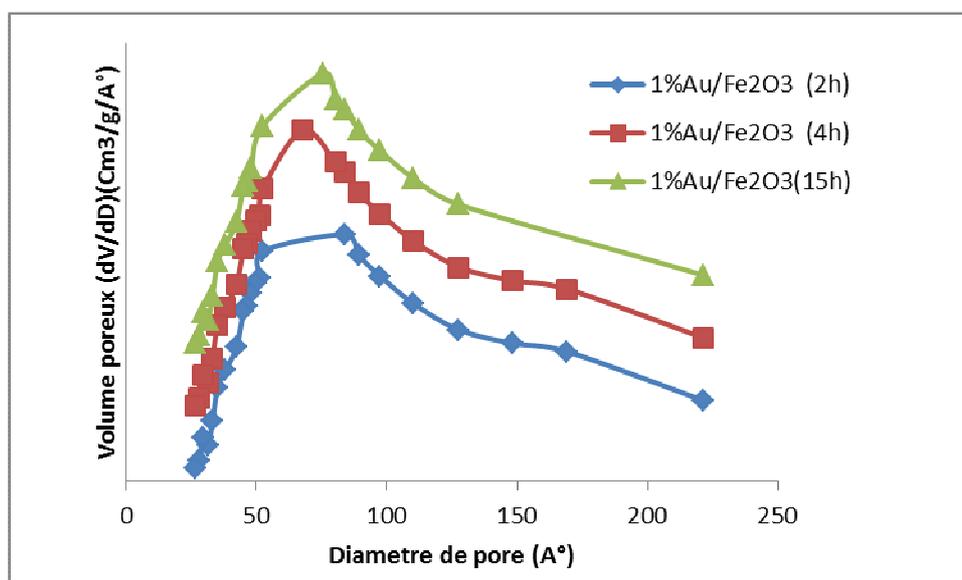

 Figure III.55 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs $1\%Au/Fe_2O_3$ en fonction du temps de maturation

 Figure III.56 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs $1\%Au/Fe_2O_3$ en fonction du temps de maturation

 Tableau III.19. Caractéristiques texturales des catalyseurs $1\%Au/Fe_2O_3$ en fonction du temps de maturation

Catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	V_P (Cm^3/g)
Fe_2O_3	184	0,41
$1\%Au/Fe_2O_3$ (2h)	118	0,33
$1\%Au/Fe_2O_3$ (4h)	120	0,35
$1\%Au/Fe_2O_3$ (15h)	108	0,31

c. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃, avec différents temps de maturation nous les avons caractérisés par RTP.

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ sont représentés sur la figure III. 57. Le pic de réduction de FeO disparaît pour 4h de maturation et il est déplacé vers une température plus basse après un temps de maturation de 15h (750°C à 618°C).

Pour le catalyseur Au/Fe₂O₃ (4h), la présence de l'or semble améliorer la stabilisation de l'oxyde de fer mésoporeux lui-même plus stable qu'une hématite massive comme nous l'avons signalé précédemment. L'absence de cette réduction peut être attribuée à une dispersion élevée de l'oxyde de fer comme cela a été observé sur des catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésoporeuse [70]. Il est à noter que le signal large de réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ puis en FeO est déplacé vers une température plus basse en présence de l'or pour 4h et 15h de maturation ; la présence de l'or facilite la réduction de l'oxyde de fer [48].

Sur le profil RTP du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (4h) un pic à 203°C est observé, il est attribué à la réduction de AuO en Au [77]. Un temps de maturation élevé (15h) et un pH alcalin (9,5) conduisent à un taux de substitution plus élevé des ions Cl⁻ par les OH⁻ dans la sphère de coordination de l'or ; il semble donc que les espèces hydroxylées de l'or se réduisent plus facilement au cours du traitement thermique par rapport aux espèces contenant du chlore ce qui peut expliquer l'absence des pics de réduction des espèces Au_xO_y sur le profil RTP du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (15h).

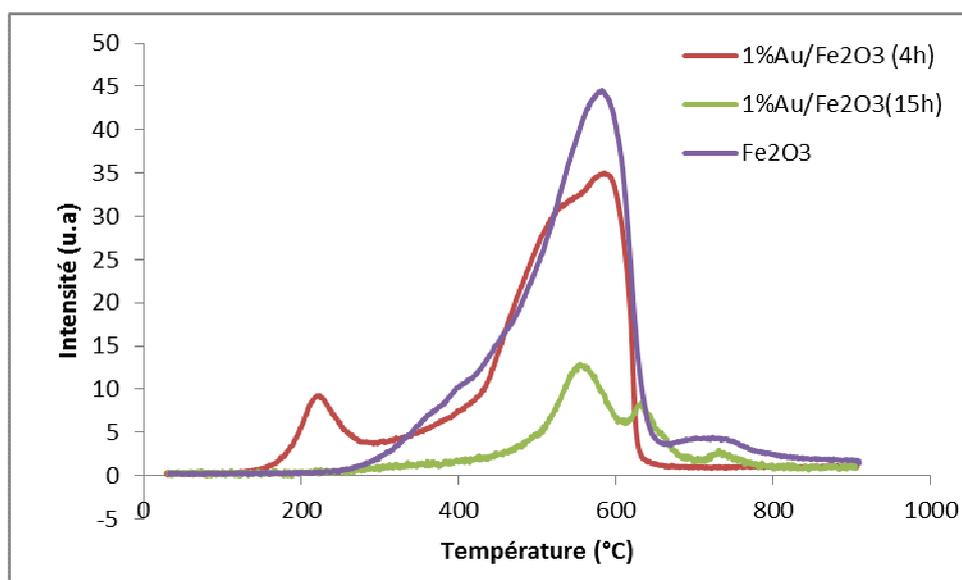


Figure III.57 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction du temps de maturation

Influence de la concentration initiale de H_{AuCl}₄

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de H_{AuCl}₄, le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ a été préparé en utilisant deux concentrations initiales 3,65x10⁻³M et 3,65x10⁻⁴ M et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/Fe₂O₃ (C) où C est la concentration initiale de H_{AuCl}₄

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III. 20. Ce tableau montre comme pour TiO₂ et contrairement à ce qui a été trouvé sur cérine mésoporeuse, que le taux de dépôt sur Fe₂O₃ augmente lorsque la concentration du précurseur d'or augmente. Pour les deux concentrations utilisées le pH final est de 9,3 et 10,5 respectivement pour les concentrations de 3,65x10⁻³M et 3,65x10⁻⁴M). Un pH plus basique favorise la formation de l'espèce [Au(OH)₄]⁻ [77,78] ; Au vu de nos résultats, il semble que l'espèce [Au(OH)₄]⁻ possède une cinétique d'adsorption plus lente sur Fe₂O₃mésoporeux par rapport aux espèces contenant du chlore comme cela a été trouvé sur la cérine mésoporeuse et TiO₂ mésoporeux.

Tableau III .20 : Analyse élémentaire des catalyseurs 1% Au/Fe₂O₃ en fonction de la concentration initiale de H_{AuCl}₄

Catalyseur	Teneur en or théorique(%)	Teneur en or réel(%)	Taux de dépôt(%)
1%Au/Fe ₂ O ₃ (3,65x10 ⁻⁴ M)	1	0,59	59
1%Au/Fe ₂ O ₃ (3,65x10 ⁻³ M)	1	0,71	71

b. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de Fe₂O₃ et des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de H_{AuCl}₄: 3,65x10⁻³ M, 3,65x10⁻⁴M) montre d'une part que la structure de Fe₂O₃ est préservée et d'autre part l'absence des raies attribuées à l'or quelle que soit la concentration de H_{AuCl}₄ utilisée. Rappelons que pour le catalyseur 1% Au/CeO₂(3,65x10⁻³M) la structure est moins bien ordonnée et que les raies attribuées à l'or sont visibles ; les teneurs réelles en or pour les catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(3,65x10⁻³M) et 1%Au/CeO₂(3,65x10⁻³M) étant respectivement de 0,71% et 0,69% l'absence des raies attribuées à l'or pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃(3,65x10⁻³M) est due exclusivement à la meilleure dispersion des particules d'or à la surface de Fe₂O₃ et ceci malgré une surface spécifique plus faible que celle

de 1% Au/CeO₂ (3,65x10⁻³M) (127 m²/g pour 1% Au/Fe₂O₃ (3,65x10⁻³M) contre 151 m²/g pour 1% Au/CeO₂ (3,65x10⁻³M).

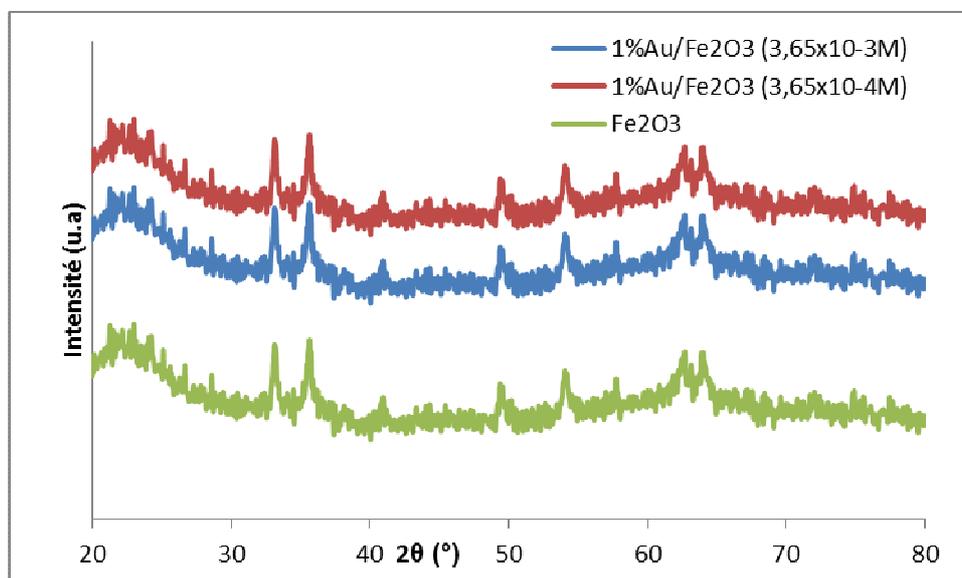


Figure III.58: Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la concentration initiale du H₂AuCl₄

c. Adsorption d'azote :

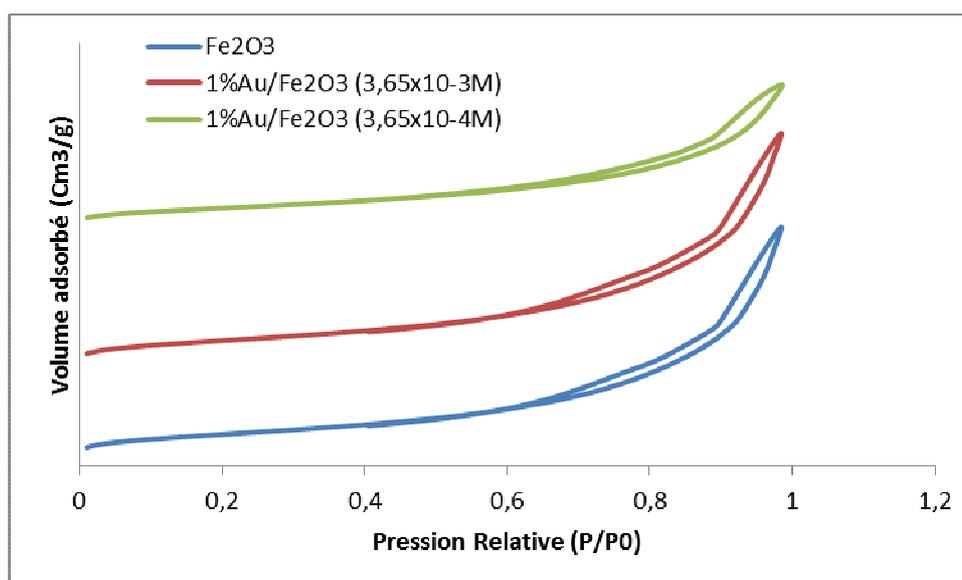


Figure III.59 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la concentration initiale du H₂AuCl₄

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs Au/Fe₂O₃ préparés à partir de deux concentrations d'or (concentration initiale de HAuCl₄: 3,65x10⁻³M, 3,65x10⁻⁴M) (Figure III.59) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique que la structure mésoporeuse de Fe₂O₃ est retenue pour les deux concentrations. La surface spécifique des deux catalyseurs Au/Fe₂O₃ diminuent par rapport à celle de Fe₂O₃ ce qui est expliqué par un blocage partiel des pores par les particules d'or. La figure III. 60 montre une distribution poreuse centrée à 7,6nm et à 6,7nm respectivement pour 1%Au/Fe₂O₃ (3,65x10⁻³M) 1%Au/Fe₂O₃ (3,65x10⁻⁴M).

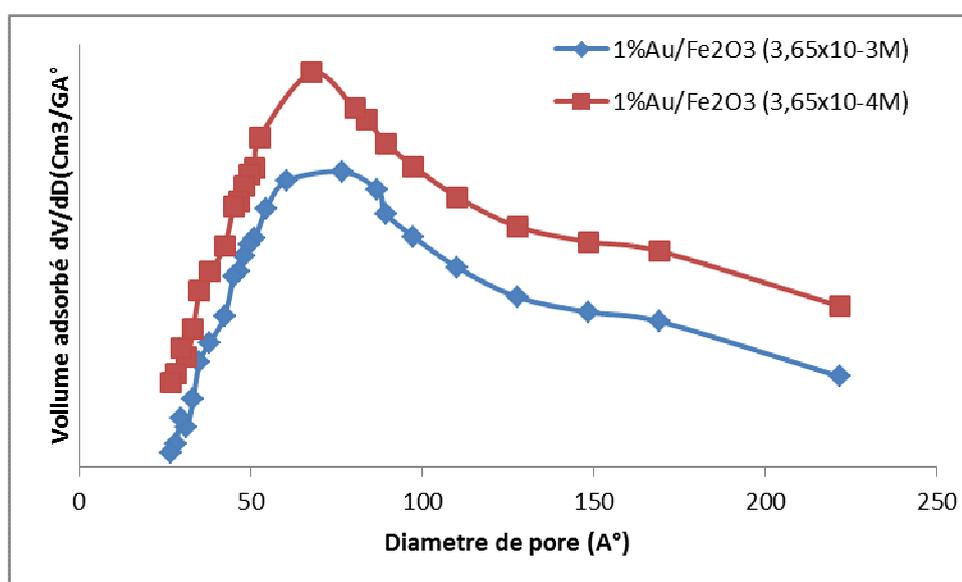


Figure III.60 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la concentration initiale du HAuCl₄

Tableau III.21. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la concentration initiale du HAuCl₄

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (Cm ³ /g)
Fe ₂ O ₃	184	0,41
1%Au/Fe ₂ O ₃ (3,65x10 ⁻³ M)	127	0,36
1%Au/Fe ₂ O ₃ (3,65x 10 ⁻⁴ M)	120	0,35

d. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ (C) sont représentés sur la Figure III.61. Le pic de réduction de FeO disparaît après introduction de l'or et ceci pour les deux concentrations de HAuCl₄ utilisées.

L'absence de cette réduction peut être attribuée à une dispersion élevée de l'oxyde de fer comme cela a été observé sur des catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésoporeuse [70]. Il est à noter que le signal large de réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 puis en FeO est déplacé vers les températures basses en présence d'or et ce déplacement est plus important pour le catalyseur préparé à partir de la solution de HAuCl_4 la plus concentrée ; L'or affaiblit la liaison Fe-O et facilite la réduction de Fe_2O_3 [48].

Rappelons que le taux de dépôt de l'or est plus important pour le catalyseur 1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-3} \text{M}$) ce qui peut être corrélé avec le déplacement plus important observé pour ce catalyseur; Idakiev et al. [88] ont reporté que le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers une température plus basse quand la teneur en or augmente. Un épaulement est observé à 276°C pour le catalyseur 1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-3} \text{M}$) et qui est attribué à la réduction des espèces hydroxylées du fer [48].

Sur les profils RTP des catalyseurs 1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-3} \text{M}$) et 1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-4} \text{M}$) les pics à respectivement 185°C et 208°C sont observés ; ils sont attribués à la réduction de AuO en Au [77]. Pour les deux concentrations utilisées, le pH final est de 11,2 et 10,5 respectivement pour les concentrations de $3,65 \times 10^{-3} \text{M}$ et $3,65 \times 10^{-4} \text{M}$. Un pH plus basique favorise la formation de l'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ [78,79]; Au vu de nos résultats, il semble que les espèces hydroxylées de l'or se réduisent plus facilement au cours du traitement thermique par rapport aux espèces contenant du chlore ce qui peut expliquer le déplacement vers une température plus basse du pic de réduction de AuO en Au sur le profil RTP du catalyseur 1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-3} \text{M}$).

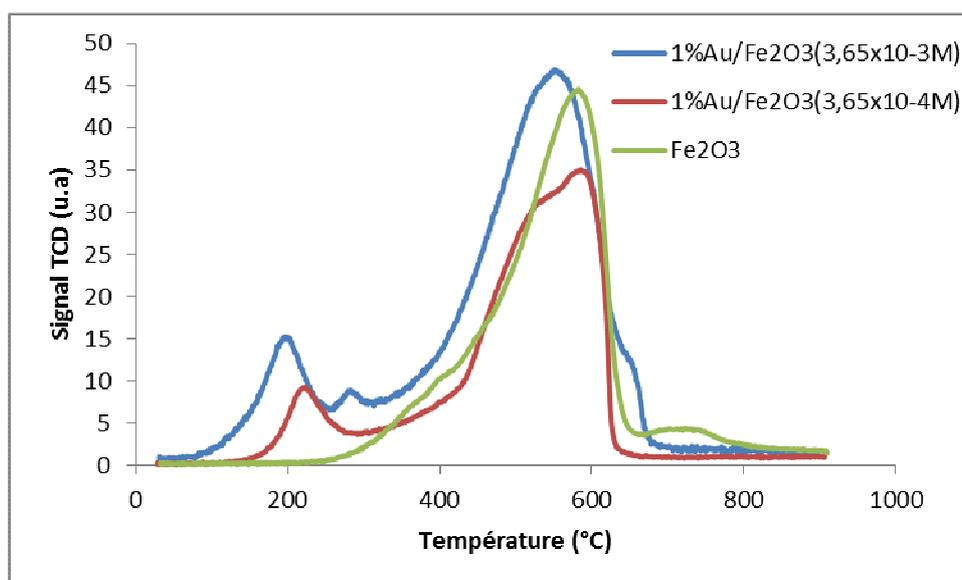


Figure III.61 : Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/ Fe_2O_3 en fonction de la concentration initiale du HAuCl_4

Influence de la température de calcination

Pour étudier l'influence de la température de calcination, le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ a été calciné sous air à 400 et 500°C dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/Fe₂O₃ (T) où T est la température de calcination.

a. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de Fe₂O₃ et des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(T) (Figure III.62) montre d'une part que la structure de Fe₂O₃ est préservée et d'autre part l'absence des raies attribuées à l'or et ceci aux deux températures de prétraitement utilisées (400°C, 500°C) comme cela a été observé pour 1%Au/TiO₂.

Rappelons que pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ (500°C) la raie à 38° attribuée à l'or devient visible quand la température augmente de 400°C à 500°C ; ce résultat montre que les particules d'or résistent mieux au frittage sur TiO₂ et Fe₂O₃ que sur CeO₂ quand la température de calcination augmente.

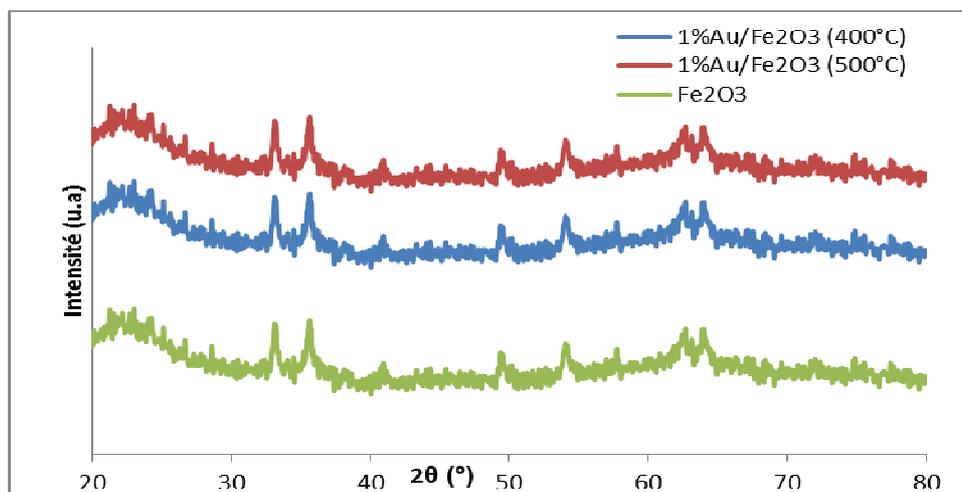


Figure III.62: Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la température de calcination

b. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(T) (Figure. III.63) Montrent que la structure mésoporeuse de Fe₂O₃ est préservée et ceci aux deux températures de prétraitement utilisées (400°C, 500°C). La surface spécifique des deux catalyseurs Au/Fe₂O₃ diminuent par rapport à celle de Fe₂O₃ ce qui est expliqué par un blocage partiel des pores par les particules d'or.

La figure III. 64 montre une distribution poreuse centrée à 6,7nm et 5,4nm respectivement pour 1%Au/Fe₂O₃ (400°C) et 1%Au/Fe₂O₃ (500°C).

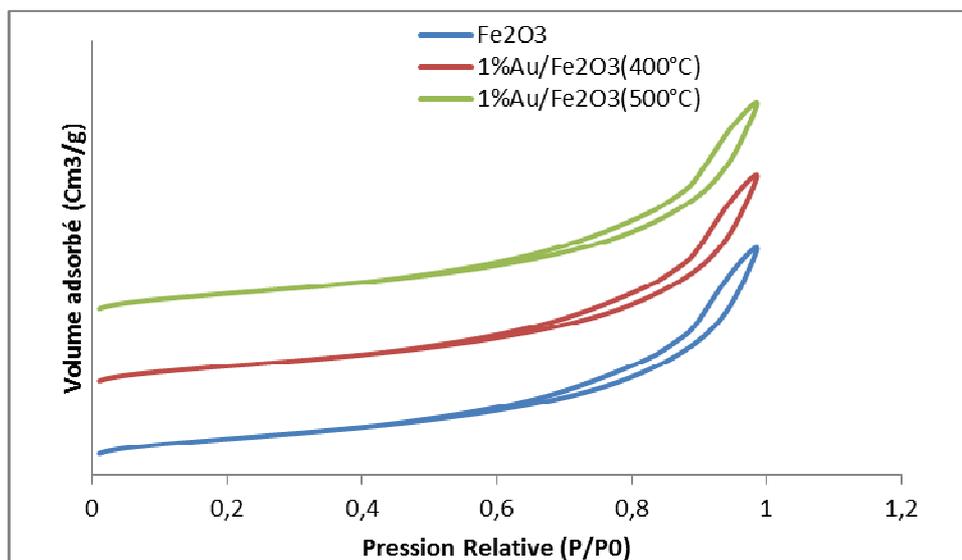


Figure III.63 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la température de calcination

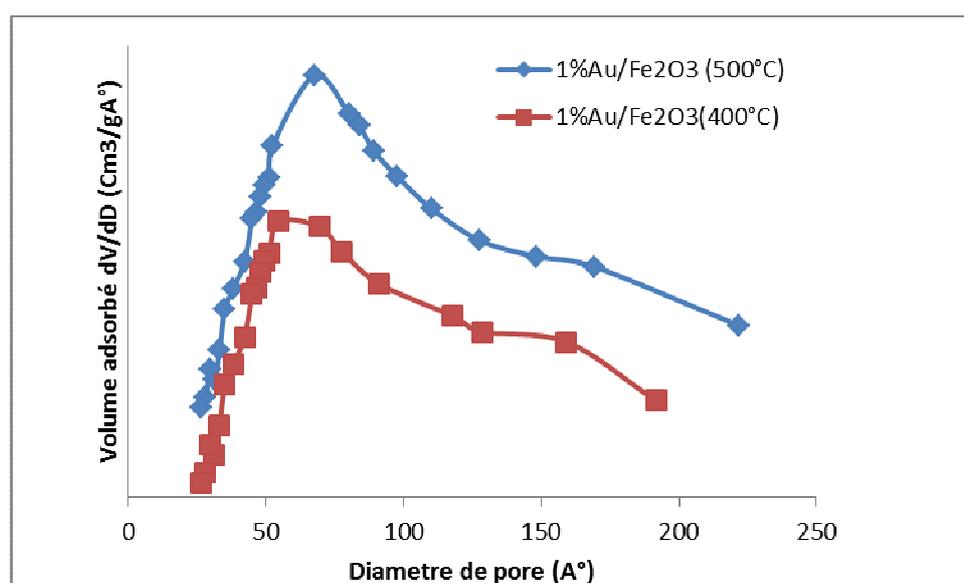


Figure III.64 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la température de calcination

Tableau III.22. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ en fonction de la température de calcination

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)
Fe ₂ O ₃	184	0,41
1%Au/Fe ₂ O ₃ (400°C)	120	0,35
1%Au/Fe ₂ O ₃ (500°C)	139	0,40

c. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ sont représentés sur la Figure III. 65. Le pic de réduction de FeO disparaît après introduction de l'or et calcination à 400°C et 500°C. L'absence de cette réduction peut être attribuée à une dispersion élevée de l'oxyde de fer comme cela a été observé sur des catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésoporeuse [70]. Un épaulement observé à 276°C pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (500°C) est attribué à la réduction des espèces hydroxylées du fer [48]. Il est à noter que le pic de réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ puis en FeO est déplacé vers une température plus basse en présence d'or et après calcination à 400°C.

Ce qui peut être attribué à la plus faible taille des particules d'or après calcination à plus basse température [83-85]. Sur le profil RTP du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (400°C) un pic à 203°C est observé, il est attribué à la réduction de AuO en Au [77]. Il ressort des résultats RTP que sur Fe₂O₃ l'or doit être complètement réduit après calcination à 500°C.

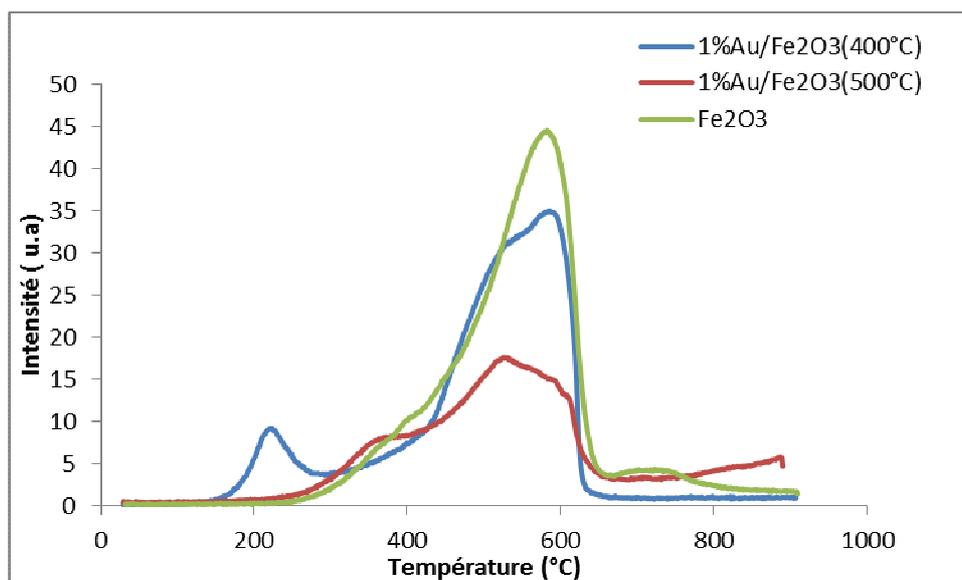


Figure III.65 : Courbes RTP des catalyseurs Au/Fe₂O₃ en fonction de la température de calcination

Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH)

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent précipitant, le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ a été préparé en utilisant comme agent précipitant l'urée ou NaOH et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) et 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) en utilisant respectivement l'urée et NaOH comme agent précipitant.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III. 23. Ce tableau montre que le taux de dépôt est beaucoup plus important pour le DPNaOH. Pour le DPU et le DPNaOH, le pH final est respectivement de 10,5 et 9,1. L'espèce $[Au(OH)_4]^-$ dont la formation est favorisée quand le pH augmente, semble posséder comme sur la cérine mésoporeuse et TiO_2 mésoporeux, une cinétique d'adsorption plus lente sur Fe_2O_3 mésoporeux par rapport aux espèces contenant du chlore ce qui est en accord avec ce qui a été reporté par d'autres auteurs sur le support $\gamma-Al_2O_3$ [80].

Tableau III. 23 : Analyse élémentaire des catalyseurs 1% Au/ Fe_2O_3 (DPU) et 1% Au/ Fe_2O_3 (DPNaOH)

Catalyseur	Teneur en or théorique (%)	Teneur en or réelle mesurée (%)	Taux de dépôt (%)
1%Au/ Fe_2O_3 (DPU)	1	0,59	59
1%Au/ Fe_2O_3 (DPNaOH)	1	1	100

b. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de Fe_2O_3 et des catalyseurs 1%Au/ Fe_2O_3 préparés par DPU et DPNaOH (figure III. 66) montre que la structure de Fe_2O_3 est préservée pour le 1%Au/ Fe_2O_3 (DPU); il faut noter que pour le 1%Au/ Fe_2O_3 (DPNaOH), il y a présence simultanée d'une phase cristallisée et d'une phase amorphe (déplacement de la ligne de base : anneau de diffusion). La figure III. 66 montre également l'absence des raies caractéristiques de l'or quel que soit l'agent précipitant utilisé contrairement à ce qui a été observé pour 1%Au/ CeO_2 (DPNaOH) et 1%Au/ TiO_2 (DPNaOH) ce qui indiquerait que pour la méthode DPNaOH les particules d'or sont mieux dispersées sur Fe_2O_3 que sur CeO_2 et TiO_2 . Il faut noter que les taux de dépôt de l'or pour le DPNaOH sur Fe_2O_3 , CeO_2 et TiO_2 sont respectivement de 100%, 72% et 64% pour une teneur en or visée de 1%.

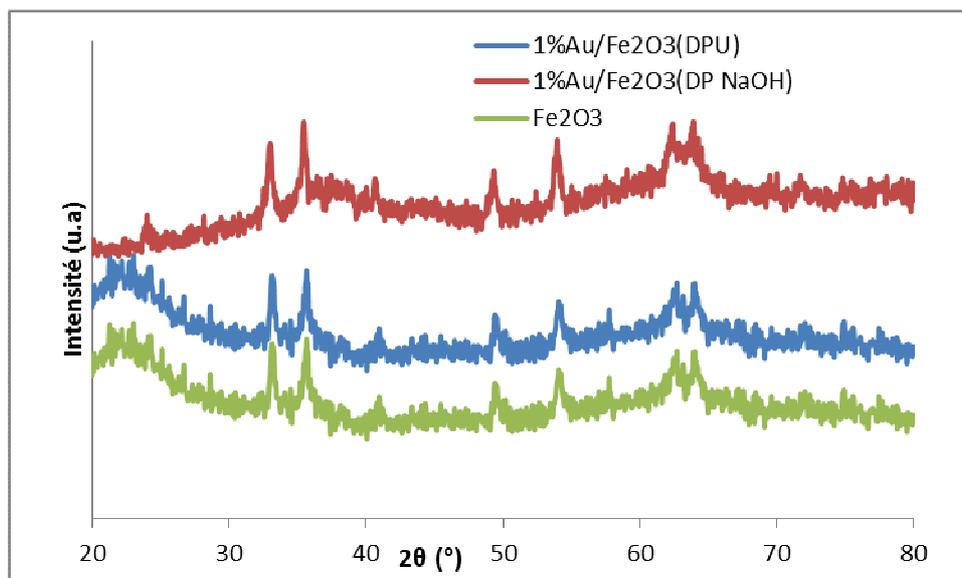


Figure III.66: Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs $1\%Au/Fe_2O_3(DPU)$ et $1\%Au/Fe_2O_3(DPNaOH)$

c. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs $1\%Au/Fe_2O_3$ (Figure. 67) montrent que la structure mésoporeuse de Fe_2O_3 est préservée et ceci quel que soit l'agent précipitant utilisé. Les surfaces spécifiques des deux catalyseurs sont reportées dans le tableau III. 24. Les surfaces spécifiques des deux catalyseurs diminuent par rapport à celle de Fe_2O_3 pur ; il est à noter que la diminution de la surface spécifique est plus importante pour l'échantillon préparé par $DPNaOH$ ce qui est expliqué par l'amorphisation partielle de la structure due à la précipitation plus brutale par $NaOH$. La figure III.68 montre une distribution poreuse large pour les 2 échantillons et qui est centrée à 6,7 nm et 8 nm respectivement pour $1\%Au/Fe_2O_3(DPU)$ et $1\%Au/Fe_2O_3(DPNaOH)$.

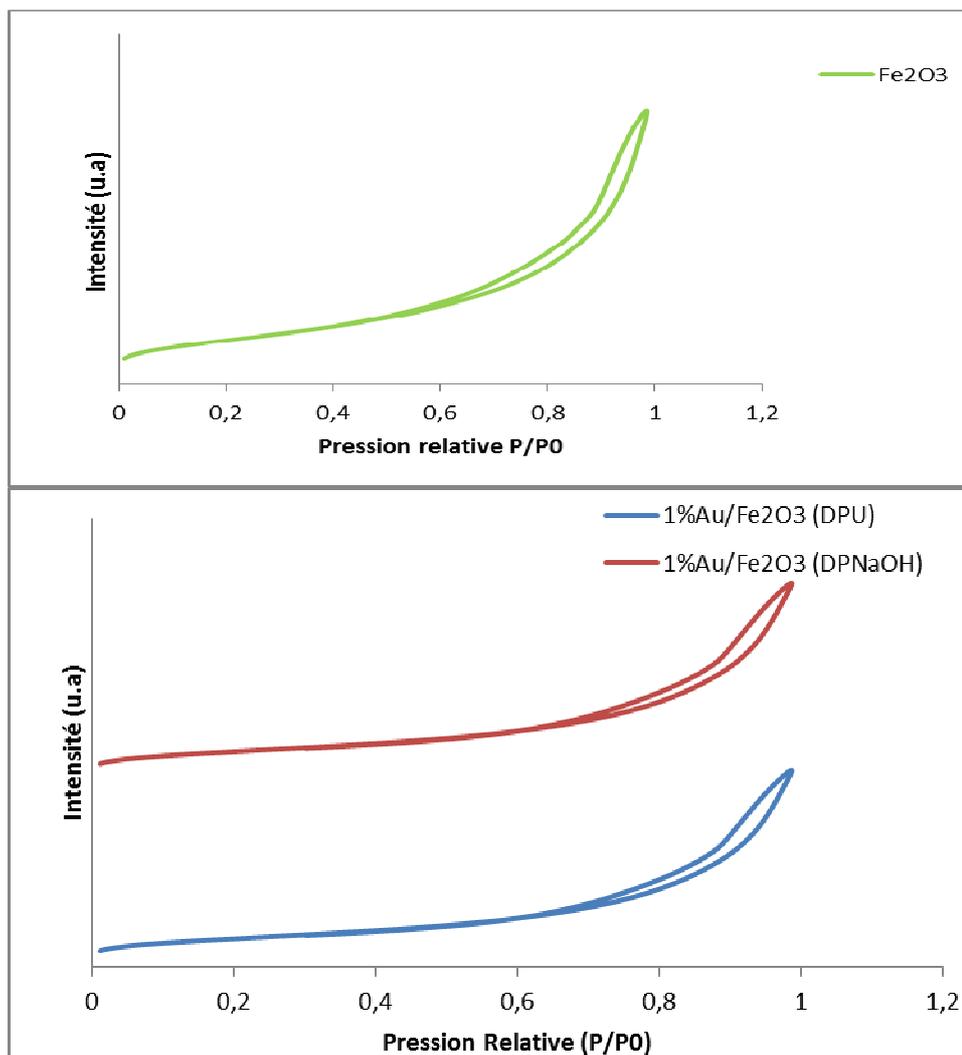


Figure III.67 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1% Au/Fe₂O₃ (DPU) et 1% Au/Fe₂O₃ (DPNaOH)

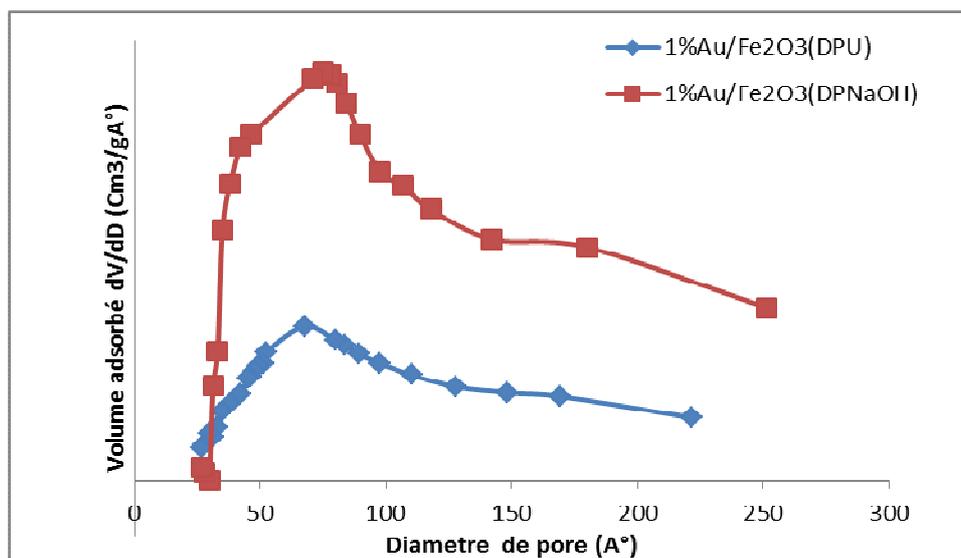


Figure III.68 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) et 1% Au/Fe₂O₃ (DPNaOH)

Tableau III.24. Caractéristiques texturales des catalyseurs 1% Au/Fe₂O₃ (DPU) et

<i>1% Au/Fe₂O₃ (DPNaOH)</i>		
Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)
Fe ₂ O ₃	184	0,41
1%Au/Fe ₂ O ₃ (DPU)	120	0,35
1%Au/Fe ₂ O ₃ (DPNaOH)	105	0,27

d. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ préparés par la méthode déposition-précipitation par l'urée(DPU) et NaOH(DPNaOH) sont représentés sur la Figure III.69.

Le pic de réduction de FeO disparaît après introduction de l'or pour le DPU et le DPNaOH ce qui est attribué à une meilleure dispersion de l'oxyde de fer après introduction de l'or comme nous l'avons déjà mentionné. Il est à noter que le signal large (commençant à une température d'environ 360°C avec un maximum à environ 575°C sur le profil RTP de Fe₂O₃) attribué à la réduction de Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO est déplacé vers les températures basses après introduction de l'or ; ce déplacement est plus important pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃(DPNaOH). L'or affaiblit la liaison Fe-O et facilite la réduction de Fe₂O₃ [48]. Rappelons que le taux de dépôt de l'or est plus important pour le DPNaOH ce qui peut expliquer le déplacement plus important observé pour 1%Au/Fe₂O₃(DPNaOH) ; Idakiev et al. [88] ont reporté que le premier pic de réduction de la cérine se déplace vers une température plus basse quand la teneur en or augmente. Un épaulement observé à 276°C pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) est attribué à la réduction des espèces hydroxylées du fer [48]. Sur les profils RTP des catalyseurs à base d'or, des pics de réduction à basse température sont observés. Ces pics sont attribués à la réduction des espèces Au_xO_y [77]. Vénugopal et al. [77] ont montré, que pour les catalyseurs 3%Au/Fe₂O₃ préparés par coprécipitation, les pics de réduction de Au₂O₃ en AuO et de AuO en Au apparaissent respectivement à 195°C et 232°C ; le pic à 203°C observé sur le profil RTP du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) peut être attribué à la réduction de AuO en Au. Un large signal dont le maximum est situé à environ 100°C, est observé sur le profil RTP du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) et peut être attribué à la réduction de Au₂O₃ en AuO et de AuO en Au. Comparativement à ce qui a été trouvé par Vénugopal et al. [77], les pics de réduction de Au₂O₃ en AuO et de AuO en Au sont déplacés vers des températures plus basses; ce résultat peut être attribué à la surface spécifique beaucoup plus élevée de Fe₂O₃ mésoporeux (184m²/g contre 54 m²/g pour Fe₂O₃ obtenu par précipitation). En effet, lorsque le catalyseur fait intervenir un support de grande surface, il est rare qu'aucune interaction n'intervienne entre le support et la phase active.

Il ressort des résultats RTP d'une part que la présence de l'or facilite la réduction de : $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$ et que d'autre part, la réduction des espèces Au_xO_y est facilitée en présence d'oxyde de fer mésoporeux et ceci quelle que soit la méthode de préparation utilisée, DPU ou DPNaOH.

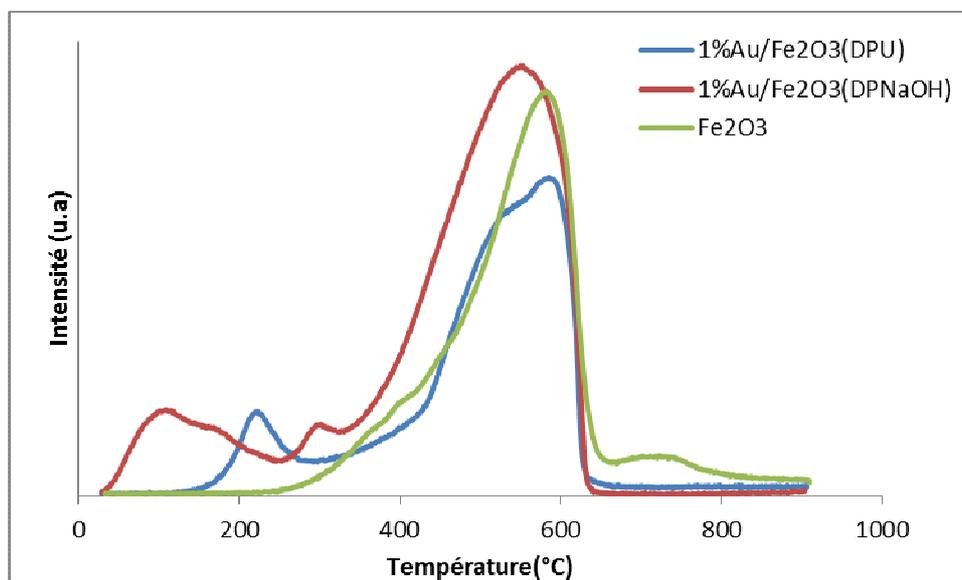


Figure III.69: Courbes RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(DPU) et 1%Au/Fe₂O₃(DPNaOH)

Influence de la teneur en or

Trois catalyseurs à 1, 2 et 4% en masse d'or supportés sur Fe₂O₃ mésoporeux ont été préparés par DPU et calcinés à 400°C. Les catalyseurs sont nommés X Au/Fe₂O₃ où X est le pourcentage en masse de l'or.

a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires de l'or sont présentés dans le tableau III. 25. Ce tableau montre que pour la teneur en or visée la plus élevée (4%) le taux de dépôt est le plus faible. Ce résultat pourrait s'expliquer par le nombre limité de groupements à la surface de Fe₂O₃ mésoporeux susceptibles d'interagir avec le précurseur d'or.

Tableau III.25 : Analyse élémentaire des catalyseurs X Au/Fe₂O₃ en fonction du pourcentage en masse de l'or

Catalyseur	Teneur en or théorique (%)	Teneur en or réelle mesurée (%)	Taux de dépôt (%)
X Au/Fe ₂ O ₃	1	0,59	59
X Au/Fe ₂ O ₃	2	1,27	63
X Au/Fe ₂ O ₃	4	2,08	52

b. Diffraction des rayons X :

La comparaison des diffractogrammes de Fe_2O_3 et des catalyseurs 1%, 2% et 4% Au supportés sur Fe_2O_3 mésoporeux montre que la structure de Fe_2O_3 est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé. Il est à noter que les échantillons à 2% et 4% montrent la présence simultanée de la phase cristalline de l'hématite et une phase amorphe (en quantité très faible par rapport à la phase cristalline, le déplacement de la ligne de base étant très faible); la présence de la phase amorphe peut s'expliquer par la teneur plus élevée en chlore pour ces deux échantillons ce qui entraîne une légère dégradation de la structure au cours du traitement thermique.

Il est également à noter que la raie à $\sim 38^\circ$ attribuée à l'or est visible seulement pour le catalyseur à 4% Au ; l'absence de cette raie pour les catalyseurs à 1% et 2% Au serait due à la petite taille des cristallites et/ou l'or est en trop faible quantité pour être détecté.

Rappelons que les diffractogrammes des échantillons à 2% et 4% Au/ CeO_2 présentent la raie à $\sim 38^\circ$ attribuée à l'or et que sur la cérine, le taux de dépôt est de 100%.

pour les teneurs en or visées de 1% et 2% alors que sur Fe_2O_3 il n'est que de 59% et 63% pour les mêmes teneurs en or visées ce qui laisse suggérer que l'absence des raies caractéristiques de l'or sur Fe_2O_3 est due probablement au fait que la quantité d'or est à la limite de détection par les DRX.

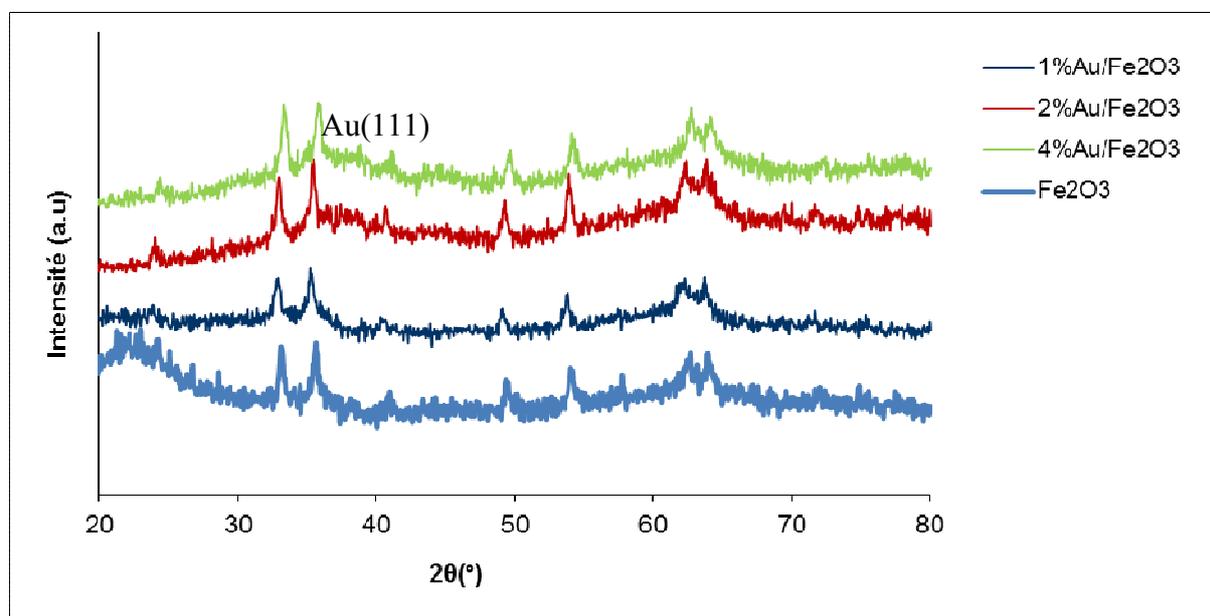


Figure III.70: Caractérisation par diffraction de rayons X des catalyseurs Au/ Fe_2O_3 en fonction du pourcentage en masse de l'or

c. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les micrographies MET des catalyseurs à 1%, 2% et 4% Au supportés sur Fe₂O₃ mésoporeux sont représentés sur la figure III. 71. Les particules d'or peuvent être distinguées par un contraste plus sombre sur la surface du support.

La comparaison des micrographies MET des 3 échantillons montre que le catalyseur à 2% Au présente une meilleure dispersion des particules d'or avec une taille moyenne de 4,9 nm, à la limite de détection par les DRX ce qui explique l'absence des raies caractéristiques de l'or sur le diffractogramme de ce catalyseur. Pour les catalyseurs à 1% et 4% Au, les tailles moyennes des particules d'or sont respectivement de 12,6 nm et 28,7 nm. Pour le catalyseur à 4% Au, les résultats MET et DRX sont en accord. Pour le catalyseur à 1%Au, l'absence des raies caractéristiques de l'or est due à la faible teneur en or (taux de dépôt 59%).

La taille des particules d'or du catalyseur à 1% Au sur Fe₂O₃ est inférieure à celle à 1% Au sur TiO₂ (16nm) et est bien supérieure à celle à 1% Au sur CeO₂. Ce résultat peut être attribué à une plus forte interaction entre la cérine mésoporeuse et les particules d'or.

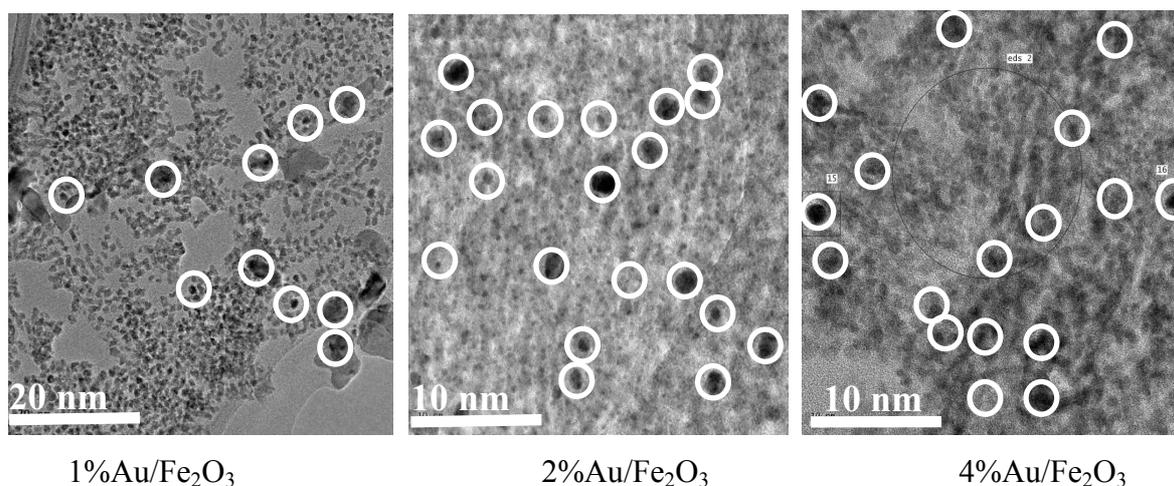


Figure III.71: Microscopie électronique à transmission (MET) des catalyseurs Au/Fe₂O₃

d. Adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs à 1%, 2% et 4% Au supportés sur Fe₂O₃ mésoporeux (figure III. 72) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux [65] ; ceci indique en accord avec les résultats DRX et MET que la structure mésoporeuse de Fe₂O₃ est retenue et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé. Le tableau III.26 montre que les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ et 2%Au/Fe₂O₃ diminuent légèrement par rapport à celle de Fe₂O₃ indiquant que la texture du support n'a pas changé.

La diminution de la surface spécifique du catalyseur à 4% Au est plus importante ce qui est expliqué par la taille des particules d'or qui est plus importante et celles-ci boucheraient les pores, expliquant les résultats DRX et MET. La figure III. 73 montre une distribution poreuse plus large pour les catalyseurs à 2% et 4% Au. Pour le catalyseur à 1%Au, la distribution poreuse est similaire à celle de la cérine pure.

Tableau III.26. Caractéristiques texturales des catalyseurs Au/Fe₂O₃ en fonction du pourcentage en poids de l'or

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)
Fe ₂ O ₃	184	0,41
1%Au/Fe ₂ O ₃	120	0,35
2%Au/Fe ₂ O ₃	115	0,37
4%Au/Fe ₂ O ₃	105	0,27

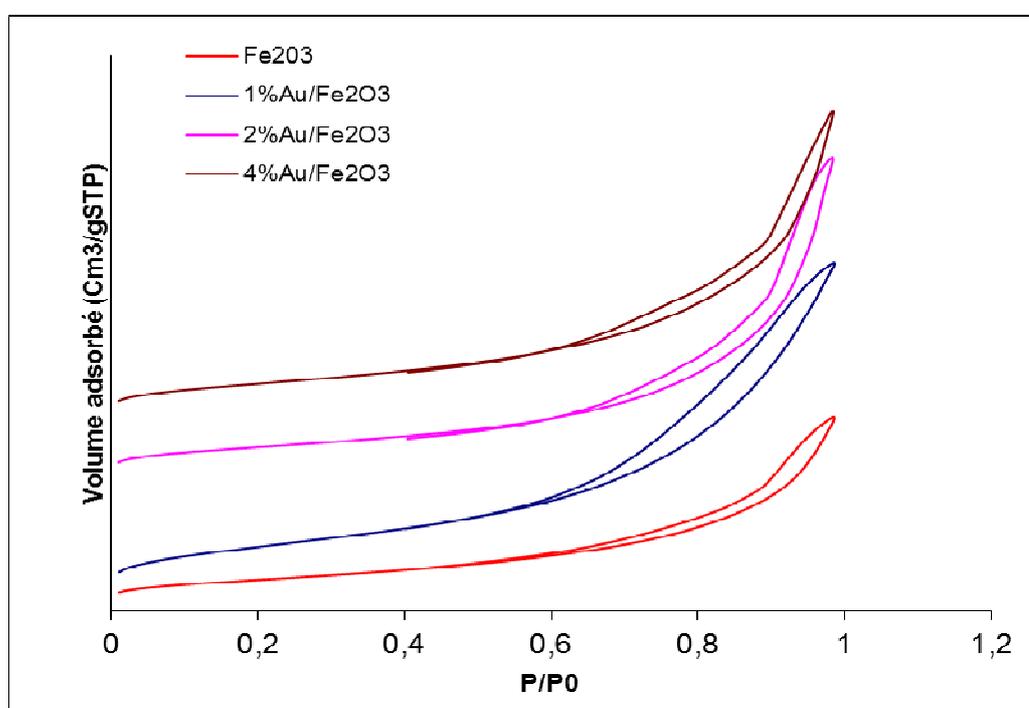


Figure III.72 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Au/Fe₂O₃ en fonction du pourcentage en masse de l'or

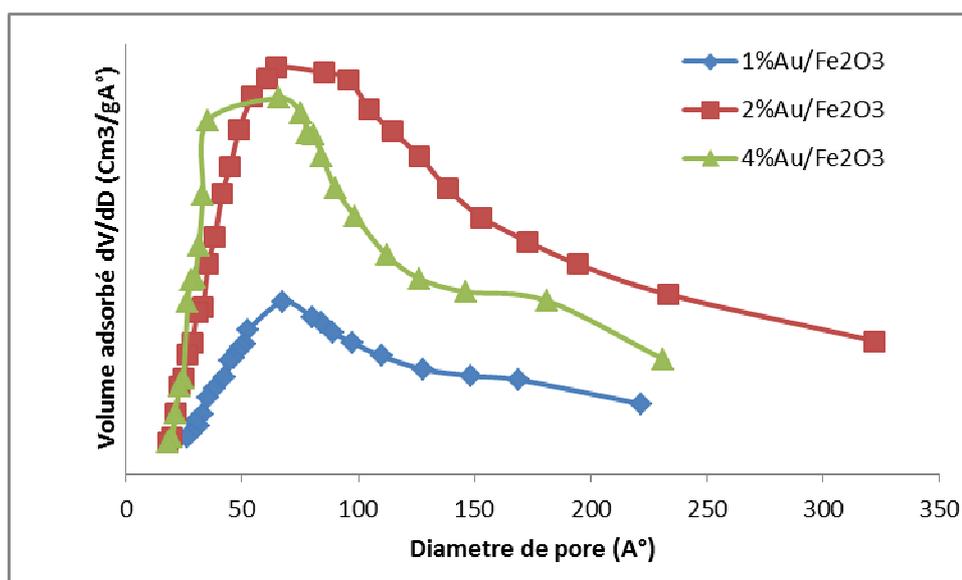


Figure III.73 : Courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs Au/Fe₂O₃ en fonction du pourcentage en masse de l'or

e. Réduction en Température Programmée (H₂-RTP)

Les profils RTP des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ sont représentés sur la figure III. 73. Le pic de réduction de FeO qui disparaît pour les catalyseurs à 1% et 2%Au, est plus intense pour le catalyseur à 4% Au et est déplacé vers une plus basse température (de 750°C à 638°C). Il semble que l'or stabilise l'oxyde de fer mésoporeux quand il est présent à faible teneur. Il est à noter que le signal large (commençant à une température d'environ 360°C avec un maximum à environ 575°C sur le profil RTP de Fe₂O₃) attribué à la réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (magnétite) et à la transformation ultérieure de la magnétite en FeO est déplacé vers les températures basses après introduction de l'or ; le déplacement le plus important est observé pour le catalyseur à 2%Au ce qui peut être corrélé à la meilleure dispersion des particules d'or sur ce catalyseur.

Un épaulement est observé à 276°C pour le catalyseur à 2%Au et qui est attribué à la réduction des espèces hydroxylées du fer [48].

Sur les profils RTP des catalyseurs à base d'or, des pics de réduction à basse température sont observés ; ces pics sont attribués à la réduction des espèces Au_xO_y [77]. Vénugopal et al. [77] ont montré que pour les catalyseurs 3%Au/Fe₂O₃ préparés par coprécipitation, les pics de réduction de Au₂O₃ en AuO et de AuO en Au apparaissent respectivement à 195°C et 232°C. Les pics de réduction observés à 82°C et 186°C respectivement sur les profils RTP des catalyseurs à 2%Au et 4%Au pourraient être attribués à la réduction de Au₂O₃ en AuO et le pic à 203°C observé sur le profil RTP du catalyseur à 1%Au à celui de la réduction de AuO en Au.

Comparativement à ce qui a été trouvé par Vénugopal et al. [77], les pics de réduction de Au_2O_3 en AuO sont déplacés de 195°C à 82°C et 186°C respectivement pour les catalyseurs à 2%Au et 4%Au et le pic de réduction de AuO en Au est déplacé de 232°C à 203°C ; ce résultat peut être attribué à la surface spécifique beaucoup plus élevée de Fe_2O_3 mésoporeux ($184\text{m}^2/\text{g}$ contre $54\text{m}^2/\text{g}$ pour Fe_2O_3 obtenu par précipitation) ; lorsque le catalyseur fait intervenir un support de grande surface, il est rare qu'aucune interaction n'intervienne entre le support et la phase active. Il ressort des résultats RTP que la présence de l'or facilite la réduction de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$; il est à noter qu'à teneur élevée en or la réduction de FeO en Fe est également facilitée.

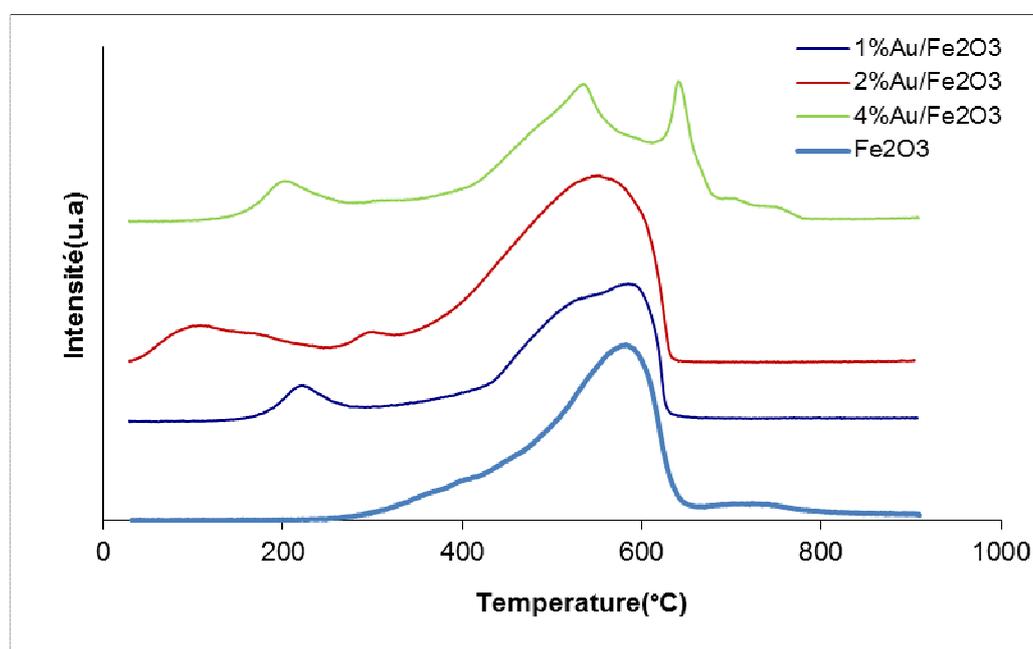


Figure III.74: Courbes RTP des catalyseurs $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en fonction du pourcentage en poids de l'or

III.6. CONCLUSION :

La première partie de ce chapitre a concerné la synthèse de TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 mésoporeux via deux stratégies de synthèse Soft et Hard template en utilisant respectivement le tribloc copolymère (Pluronic 123) et la SBA-15 comme agents structurants ; les oxydes synthétisés sont mésoporeux et de structure hexagonale mais sont moins bien ordonnés que la SBA-15 et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse utilisée. Il est à noter que TiO_2 mésoporeux synthétisé par la stratégie Soft template présente une distribution poreuse plus étroite que celles de CeO_2 et Fe_2O_3 synthétisés par la méthode Hard template.

La deuxième partie de ce chapitre a concerné la synthèse et la caractérisation des catalyseurs Au/oxydes mésoporeux. Nous avons utilisé différentes techniques (ICP, DRX, MET, Adsorption d'azote, UV-VIS, RTP) pour étudier l'évolution structurale et texturale des catalyseurs en fonction du temps de maturation, de la concentration initiale de HAuCl_4 , de la température de calcination, de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH) et de la teneur en or.

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que :

- CeO_2 et TiO_2 sont mieux cristallisés après dépôt de l'or notamment pour un temps de maturation de 15h, cet effet n'est pas observé sur $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$.
- le taux de dépôt de l'or dépend de la concentration initiale de HAuCl_4 , de la méthode de préparation, de la teneur en or visée et de la nature du support ; les taux de dépôt de l'or sur TiO_2 et Fe_2O_3 augmentent lorsque la concentration du précurseur d'or augmente contrairement à ce qui est trouvé sur CeO_2 . Le DPU conduit à un meilleur taux dépôt de l'or sur CeO_2 et TiO_2 . A l'inverse, c'est le DPNaOH qui conduit à un meilleur taux dépôt de l'or sur Fe_2O_3 . Pour la teneur en or visée la plus élevée (4%), le taux de dépôt de l'or (DPU) est le plus faible et ceci quel que soit le support utilisé ce qui pourrait s'expliquer par le nombre limité de groupements à la surface des oxydes ; il faut cependant noter que les taux de dépôt de l'or sont plus importants sur CeO_2 et ceci quelle que soit la teneur en or visée dans ce travail ; la présence de grandes quantités de lacunes octaédriques dans la structure de la cérine est bien connue [26]. La participation de ces lacunes d'oxygène dans le mode de greffage semble évidente.
- la dispersion de la taille des particules d'or dépend du temps de maturation, de la concentration initiale de HAuCl_4 , de la méthode de préparation (DPU, DPNaOH), de la température de calcination, de la teneur en or visée et de la nature du support :
 - pour le DPU, un temps de maturation court (2h) conduit sur CeO_2 et TiO_2 à des tailles de particules d'or plus importantes que celles obtenues pour des temps de maturation plus élevés.
 - Une meilleure dispersion des particules d'or sur CeO_2 est obtenue par le DPU en utilisant une concentration initiale de HAuCl_4 de $3,65 \times 10^{-4} \text{M}$; l'utilisation d'une solution plus concentrée de HAuCl_4 ($3,65 \times 10^{-3} \text{M}$) conduit sur TiO_2 et Fe_2O_3 à une dispersion des particules d'or plus élevée que celle obtenue sur CeO_2 .

- pour le DPU, les particules d'or sur TiO_2 et Fe_2O_3 résistent mieux au frittage que sur CeO_2 lorsque la température de calcination augmente de 400°C à 500°C . Il est à noter que sur TiO_2 et CeO_2 l'or est complètement réduit après calcination à 400°C ; sur Fe_2O_3 , l'or est complètement réduit après calcination à 500°C .
 - le DPU conduit à une meilleure dispersion des particules d'or sur CeO_2 et TiO_2 ; une dispersion très élevée est obtenue (la taille moyenne des particules d'or est de 2nm) sur le catalyseur à 1% et 2%Au/ CeO_2 . Sur Fe_2O_3 , le DPU et le DPNaOH conduisent à une dispersion élevée des particules d'or. Il faut noter que pour le DPNaOH, les particules d'or sont mieux dispersées sur Fe_2O_3 que sur CeO_2 et TiO_2 .
 - le DPU conduit à la plus faible dispersion des particules d'or sur CeO_2 , TiO_2 et Fe_2O_3 pour la teneur en or visée la plus élevée (4%).
- la présence de l'or facilite la réduction des trois oxydes mésoporeux étudiés.

III.7. Références:

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science*, 279, (1998) 548
- [2] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Materials*, 95 (2001) 44.
- [3] F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schuth, *Micropor; Mesopor; Mater*, 65, (2003), 1.
- [4] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.*, (2002) 1186.
- [5] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, *Appl; Catal ;B*, 40 (2003) 43-49.
- [6] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176.
- [7] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *Nature*. 368 (1994) 317.
- [8] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1387.
- [9] A. Sayari, P. Liu, *Micropor. Mater.* 12 (1997) 149-177.
- [10] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego (1990).
- [11] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 2014.
- [12] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 541.
- [13] V. Luca, D.J. MacLachlan, J.M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2220.
- [14] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 426.
- [15] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Chem. Mater.* 8 (1996) 874.
- [16] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1102.
- [17] P.D. Tang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* 396 (1998) 152.
- [18] W. Yue, W. Zhou, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2359.
- [19] M. Hosseini, S. Siffert, H.L. Tidahy, R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su *Catal. Today* 122 (2007) 391-396
- [20] F. Ying, S. Wang, C.-T. Au, S.-Y. Lai, *Micropor. Mesopor. Mater.* 142, (2011) 308-315.
- [21] B. Solsona, E. Aylón, R. Murillo, A. M. Mastral, A. Monzonís, S. Agouram, T.E. Davies, S.H. Taylor, T. Garcia, *Journal of Hazardous Materials*, 187, Issues 1-3, 15 (2011) 544-552
- [22] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Appl. Catal. A*, 232, (2002), 159.

- [23] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bulletin*, 33(2000) 41.
- [24] Q. Dai, X. Wang and G. Lu, *Catal. Com.*, 8 (2007) 1645-1646
- [25] T. García, B. Solsona and S. H. Taylor, *Appl. Catal. B*, 66 (2006) 92-99
- [26] S.-Y. Lai, Y. Qiu, S. Wang, *J. Catal.*, 237,(2006) 303- 313.
- [27] S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, V.F. Puntes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, (2004) 2538-2540.
- [28] LI Xiazhang, CHEN Feng, LU Xiaowang, NI Chaoying, CHEN Zhigang, *J. Rare Earth*, 27(2009) 943-947.
- [29] T. Brezesinski, C. Erpen, K. Iimura, B. Smarsly, *Chem. Mater*, 17, (2005)1683-1690.
- [30] D M. Lyons, J.P. McGrath, M A. Morris, *J. Phys. Chem. B*, 107, (2003)4607-4617.
- [31] M. Lundberg, B. Skårman, F. Cesar, L R. Wallenberg, *Micropor. Mesopor. Mater*, 54, (2002)97-103.
- [32] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, L. Lorca, *J. Chem. mater*, 9 (1997)2676-2678.
- [33] S. Miao, Z. Liu, Z. Miao, B. Han, K. Ding, G. An, Y. Xie, *Micropor. Mesopor. Mater*, 117 (2009) 386-390.
- [34] J. Roggenbuck, H. Schafer, T. Tsoncheva, C. Minchev, J. Hanss, M. Tiemann, *Micropor Mesopor Mater* 101 (2007) 335-341
- [35] E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Fuel*, 82, (2002)1571.
- [36] E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Appl. Catal. A*, 252, (2003)193.
- [37] Y. M. Wang, Z. Y. Wu, J. H. Zhu, *J. Solid State Chem.* 177, (2004)3815
- [38] X. Wang, Q. Zhang, Q. Guo, Y. Lou, L. Yang, Y. Wang, *Chem. Commun.*, (2004) 1396
- [39] Y. Sun, S. Walspurger, J.-P. Tessonier, B. Louis, J. Sommer, *Appl. Catal. A*, 300, (2006)1-17
- [40] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komneni, *Chem. Mater.* 13, (2001)552.
- [41] BZ. Tian, XY. Liu, HF. Yang, *Adv Mater*; 15(2003)1370-1374.
- [42] F. Jiao, A. Harrison, J.C. Jumas, *J Am Chem Soc*; 128(2006)5468-5474.
- [43] F. Jiao, J.C. Jumas, M. Womes, *J Am Chem Soc*; 128(2006)12905-12914.
- [44] B. Ahmmad, K. Leonard, Md. Shariful Islam, J. Kurawaki, M. Muruganandham, T. Ohkubo, Y. Kuroda, *Advanced Powder Technology* 24 (2013) 160-167.
- [45] M.L. Jia, H.F. Bai, Zhaorigetu, Y.N. Shen, Y.F. Li, *J. Rare Earth*, 26 (2008)528-531.
- [46] B. Solsona, T. Garcia, R. Murillo, A.M. Mastral, E.N. Ndifor, C.E. Hetrick, M.D. Amiridis, S.H. Taylor, *Top. Catal.*, 52 (2009)492-500.
- [47] D. Andreeva, P. Petrova, J.W. Sobczak, L. Ilieva, M. Abrashev, *Appl. Catal. B*, 67, 237-245.
- [48] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno, *Appl. Catal. B*, 28(2000)245-251.
- [49] <http://www.gold.org>
-

- [50] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, 396(1998)152-155.
- [51] J.C.Z. Yu, L. Z. Zheng, J. Zhao, *Chem. Mater.*, 15(2003)2280-2286.
- [52] Y. Yue, Z. Gao, *Chemical Communication* (2000) 1755-1756.
- [53] A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez, *New J. Chemistry*, 25(2001)156-165.
- [54] G.J.d.A.A. Soler-Illia, and C. Sanchez, *New J. Chemistry*, 24(2000)493-499.
- [55] F. Leroux, P.J. Dewar, M. Intissar, G. Ouvrard, L. F. Nazar, *J. Mater. Chemistry*, 12(2002)3245-3253.
- [56] T V. Anuradha, S. Ranganathan. *NanoStruct Mater*, 12 (1999)1063-1069.
- [57] YQ. Wang, SG. Chen, XH. Tang, O. Palchik, A. Zaban, Y. Koltypin, *A. Gedanken, J. Mater. Chemistry*, 11(2001)521-526.
- [58] L. Zhao, J. Yu, B. Cheng, *J solid state chemistry*, 178 (2005)1721-2178.
- [59] D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M. V. Abrashev, *Appl. Catal. A: Gen.* 209 (2001)291.
- [60] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot, B. L. Su, *Appl. Catal. A*, 243 (2003)25.
- [61] M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 198 (2003)303.
- [62] L. Ilieva, J. W. Sobczak, M. Manzoli, B. -L. Su, D. Andreeva, *Appl. Catal. A*, 291 (2005)85.
- [63] C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J. N. Lin, L. D. Marks, M. D. Kung, H. H. Kung, *Appl. Catal. A*, 243 (2003) 15.
- [64] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia; *Science*, 269 (1995) 1242.
- [65] IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, Appendix 2, Part 1 Colloid and Surface Chemistry, *Pure. Appl. Chem.*, 31, 578 (1972).
- [66] W. Yue and W. Zhou, *Chem. Mater.*, 19 (2007)2359-2363.
- [67] L. Jikai, A. Taicheng, L. Guiying, B. Ningzhong, S. Guoying, F. Jiamo, *Micropor. Mesopor.*, 124 (2009)197-203
- [68] G. Neri, A.M. Visco, S. Galvagno, A. Donato, M. Panzalorto, *Thermochim. Acta* 329(1999)39-46.
- [69] G. Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeva, *Thermochim. Acta* 291(1997)171-177.
- [70] A. Charmot, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- [71] M. Hosseini, Thèse Doctorat, Université du Littoral – côte d'opale (2008).
- [72] A. Wolf, F. Schüth, *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 1-13
- [73] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* (2005)232.

- [74] H.-S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, and M. C. Kung, *J Catal.* 210 (2002) 375-386.
- [75] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642 .
- [76] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today*, 72(2002) 51.
- [77] A. Venugopal, M.S. Skurrell, *Appl. Catal. A*, (2004) 241-249.
- [78] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, H. Herschbach, A. Van Dorsselaer, E. Leize, *Appl. Catal. A* , 298 (2006) 203-210.
- [79] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A General* 267 (2004) 191-201.
- [80] E. A. Nechaev, N. V. Nikolenko, *Geokhimiya* 11 (1985) 1656-1661.
- [81] S. Ivanova, Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg, (2004).
- [82] J.-E. Park, T. Momma, T. Osaka, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5914.
- [83] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768-777.
- [84] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka and M. Haruta, *Surface and Interface Analysis*, 31 (2001) 73-78.
- [85] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* 231 (2005) 105-114.
- [86] J. Melsheimer, J. Krohner, R. Ahmad, S. Klokishner, F. C. Jentoft, G. Mestl, R. Schlogl *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2398.
- [87] P. V. Adhyapak, N. Singh, A. Vijayan, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, *Mat. Lett.* 61(2007) 3456.
- [88] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.L. Su, *J. Porous Mater* 19 (2012) 25-30.
- [89] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 232 (2005).
- [90] J. Sobczak and D. Andreeva, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3303.

*IV. Applications catalytiques :
oxydation du toluène et oxydation
du phénol*

IV.1. Oxydation du toluène en phase gazeuse

IV.1.1. Introduction

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus dans l'oxydation du toluène sur des catalyseurs à base d'or supportés sur les oxydes mésoporeux CeO₂, TiO₂ et Fe₂O₃. L'objectif est à la fois de mieux connaître le comportement catalytique des solides à base d'or dans l'oxydation en phase gazeuse d'un COV et d'étudier l'influence des paramètres de préparation sur la réactivité des catalyseurs. Nous avons étudié l'influence des paramètres ci-dessous sur la réactivité des catalyseurs Au/oxyde mésoporeux :

- Influence du temps de maturation (2h, 4h et 15h) ;
- Influence de la concentration initiale de HAuCl₄ ($3,65 \times 10^{-3}$ mol/L, $3,65 \times 10^{-4}$ mol/L) ;
- Influence de la température de calcination (300°C, 400°C, 500°C) ;
- Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH) ;
- Influence de la teneur en or (pourcentages massiques : 1%, 2% et 4%).

L'oxydation du toluène est effectuée selon le mode opératoire et les conditions réactionnelles décrits dans le chapitre II.9

Les catalyseurs sont calcinés jusqu'à 400°C pendant 4h avec une montée de température de 1°C/mn. L'activité des catalyseurs est donnée par la température à laquelle le taux de conversion du toluène vaut 50% (T₅₀). Les produits de réaction obtenus pour tous les catalyseurs que nous avons préparés sont uniquement le dioxyde de carbone CO₂ et l'eau H₂O, quelle que soit la température de réaction.

IV.1.2. Oxydation du toluène sur oxyde mésoporeux

La Figure IV.A.1 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour CeO₂, TiO₂ et Fe₂O₃ (figure IV.A.1). Les valeurs de T₅₀ pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.A.1

Tableau IV.A.1: Températures de demi-conversion (T_{50}) des oxydes mésoporeux pour l'oxydation totale du toluène

Catalyseur	Surface Spécifique (m^2/g)	T_{50} ($^{\circ}C$)
CeO ₂ [1]	45	600 $^{\circ}C$
CeO ₂	118	265 $^{\circ}C$
TiO ₂	117	376 $^{\circ}C$
Fe ₂ O ₃	184	360 $^{\circ}C$

La figure IV.A.1 montre que sur CeO₂ la conversion commence à une température bien inférieure à celle de TiO₂ et Fe₂O₃ ; le tableau IV.A.1 montre que la cérine est la plus active pour l'oxydation totale du toluène ; on peut classer les activités des catalyseurs par ordre décroissant: CeO₂ > Fe₂O₃ > TiO₂. Il est important de noter que sur CeO₂, une conversion de 100% est atteinte à 297 $^{\circ}C$ alors que sur TiO₂ et Fe₂O₃, à 400 $^{\circ}C$ les conversions sont respectivement de 75% et 83%.

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [2] ; ces auteurs ont étudié l'oxydation du propène sur les catalyseurs Au supportés sur oxydes conventionnels oxyde de titane, cérine et alumine ; ils ont trouvé que seule la cérine est active dans cette réaction. Le tableau IV.A.1 montre que l'activité des oxydes mésoporeux ne peut être corrélée à leur surface spécifique. La cérine est plus active, certainement en raison de sa grande capacité à stocker de l'oxygène [3]. De plus, le tableau IV.A.1 montre que la cérine mésoporeuse est beaucoup plus active qu'une cérine conventionnelle obtenue par précipitation [1].

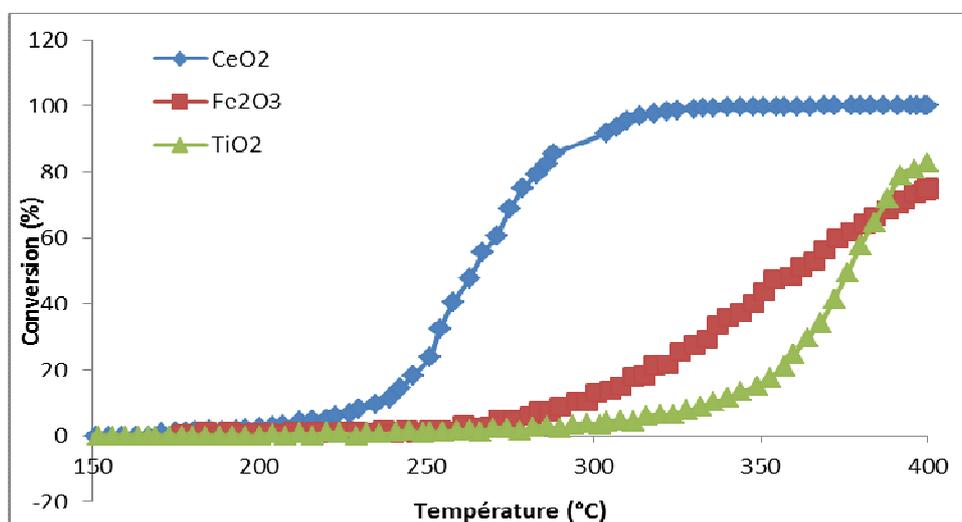


Figure IV.A.1: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les supports CeO₂, Fe₂O₃ et TiO₂ mésoporeux

IV.1.3. Oxydation du toluène sur les catalyseurs Au/ oxyde mésoporeux

a) Influence du temps de maturation

Pour étudier l'influence du temps de maturation, les catalyseurs 1%Au/CeO₂, 1%Au/TiO₂ et 1%Au/Fe₂O₃ ont été préparés en utilisant 2h, 4h et 15h de maturation et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/CeO₂ (t), 1%Au/TiO₂(t) et 1%Au/Fe₂O₃(t) où t est le temps de maturation.

La Figure IV.A.2 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂ (t) (figure IV.2. a), 1%Au/TiO₂(t) (figure IV.2.b) et 1%Au/Fe₂O₃(t) (figure IV.2.c). Les valeurs de T₅₀ pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.A.2. Les résultats présentés dans ce tableau montrent que l'activité des catalyseurs en fonction du temps de maturation dépend de la nature du support ; pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂ et 1%Au/Fe₂O₃, l'activité des catalyseurs diminue quand le temps de maturation augmente ; il est important de noter que pour un temps de maturation de 15h, l'activité est plus faible que celle de l'oxyde pur. Pour les catalyseurs Au/TiO₂, une évolution opposée est observée, pour un temps de maturation de 2h, l'activité est plus faible que celle de l'oxyde pur.

L'évolution différente en fonction du taux de maturation des activités de 1%Au/CeO₂ et 1%Au/Fe₂O₃ par rapport à celle de 1%Au/TiO₂ peut s'expliquer par le mode de greffage des espèces d'or sur CeO₂ et Fe₂O₃ différent de celui de TiO₂. Il a été suggéré la participation des ions Cl⁻ dans le greffage des complexes d'or (III) à la surface de la cérine [4].

Les résultats UV-visible (Chapitre III.5.2.1.c) ont montré pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂(t) que la taille des particules d'or diminue quand le temps de maturation augmente. Il faut noter que les résultats DRX n'ont pas mis en évidence les raies caractéristiques de l'or et ceci quel que soit le temps de maturation utilisé ce qui laisserait penser que l'augmentation de la taille des particules d'or n'est pas significative quand le temps de maturation diminue. Or, l'activité des catalyseurs 1%Au/CeO₂(t) diminue quand la taille des particules d'or diminue. A notre avis, la taille des particules d'or n'est pas le seul facteur qui peut expliquer l'activité de ces catalyseurs ; la teneur en oxygène de surface réductible est probablement un facteur important.

La plus faible activité observée sur le catalyseur 1%Au/TiO₂(2h) peut s'expliquer par la taille des particules d'or plus importante pour ce catalyseur comme cela a été trouvé sur les catalyseurs à base d'or supportés sur TiO₂ conventionnel préparés avec un temps de maturation de 2h [5].

Une caractérisation par MET est nécessaire pour confirmer ces résultats car les résultats DRX n'ont pas mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or et ceci quel que soit le temps de maturation utilisé.

Tableau IV.A.2: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène en fonction du temps de maturation

Catalyseur	T_{50} (°C)
CeO ₂	265°C
1%Au/CeO ₂ (2h)	240°C
1%Au/CeO ₂ (4h)	248°C
1%Au/CeO ₂ (15h)	281°C
TiO ₂	376°C
1%Au/TiO ₂ (2h)	387°C
1%Au/TiO ₂ (4h)	375°C
1%Au/TiO ₂ (15h)	356°C
Fe ₂ O ₃	360°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (2h)	320°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (4h)	340°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (15h)	384°C

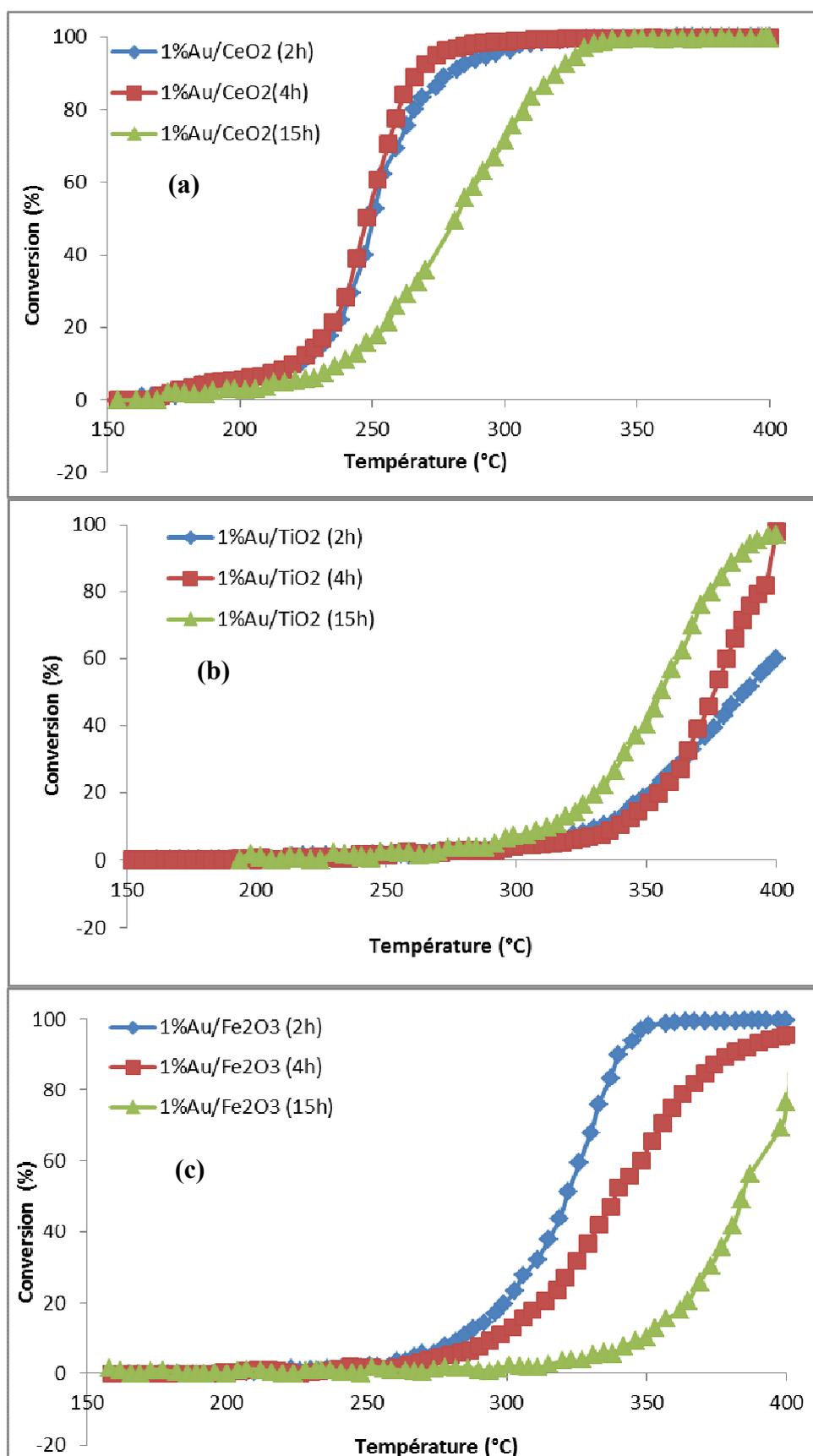


Figure IV.A.2: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température : Influence du temps de maturation : (a) 1%Au/CeO₂(t), (b) 1%Au/TiO₂(t), (c) 1%Au/Fe₂O₃(t)

b) Influence de la concentration initiale du précurseur d'or HAuCl_4

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de HAuCl_4 , les catalyseurs 1%Au/ CeO_2 , 1%Au/ TiO_2 et 1%Au/ Fe_2O_3 ont été préparés en utilisant deux concentrations initiales $3,65 \times 10^{-3}$ M et $3,65 \times 10^{-4}$ M et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/ CeO_2 (C), 1%Au/ TiO_2 (C) et 1%Au/ Fe_2O_3 (C) où C est la concentration initiale de HAuCl_4 . La Figure IV.A.3 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs 1%Au/ CeO_2 (C) (figure IV.3.a), 1%Au/ TiO_2 (C) (figure IV.3.b) et 1%Au/ Fe_2O_3 (C) (figure IV.3.c). Les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.A.3. Les résultats présentés dans ce tableau montrent que l'activité des catalyseurs en fonction de la concentration initiale est corrélée au taux de dépôt de l'or ; l'activité des catalyseurs augmente quand le taux de dépôt de l'or augmente. Rappelons que la taille des particules d'or pour le catalyseur 1% Au/ CeO_2 diminue avec la dilution de la solution de HAuCl_4 ce qui explique également l'activité plus élevée du catalyseur préparé à partir de la solution du précurseur la plus diluée. Pour les catalyseurs 1%Au/ TiO_2 , les résultats RTP (chapitre III.5.2.2.d) ont montré que le pic de réduction de TiO_2 se déplace vers les températures basses quand l'or est présent et ce déplacement est plus important pour le catalyseur préparé à partir de la solution la plus concentrée. Ceci est attribué à une meilleure dispersion des particules d'or [6] ce qui explique également l'activité plus élevée du catalyseur préparé à partir de la solution du précurseur la plus concentrée. Pour le catalyseur 1%Au/ Fe_2O_3 , une caractérisation par MET est nécessaire pour voir s'il y a corrélation entre la taille des particules d'or et l'activité des catalyseurs, les résultats DRX n'ayant pas mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or et ceci quelle que soit la concentration initiale utilisée.

Tableau IV.A.3: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène en fonction de la concentration initiale du précurseur d'or HAuCl_4

Catalyseur	Taux de dépôt de l'or(%)	T_{50} (°C)
1%Au/ CeO_2 ($3,65 \times 10^{-4}$ M)	100	240°C
1%Au/ CeO_2 ($3,65 \times 10^{-3}$ M)	70	293°C
1%Au/ TiO_2 ($3,65 \times 10^{-4}$ M)	71	375°C
1%Au/ TiO_2 ($3,65 \times 10^{-3}$ M)	82	346°C
1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-4}$ M)	59	340°C
1%Au/ Fe_2O_3 ($3,65 \times 10^{-3}$ M)	71	310°C

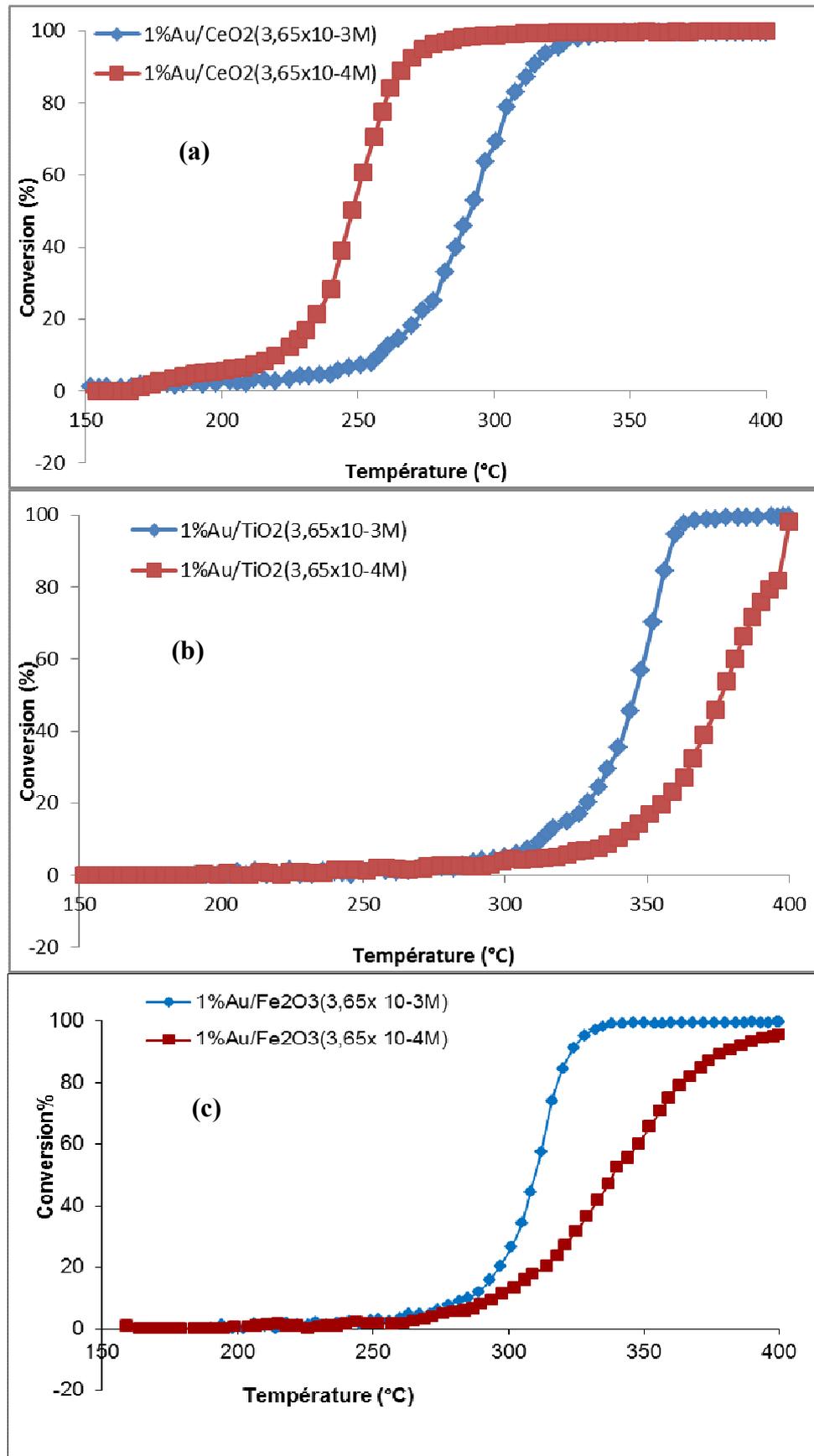


Figure IV.A.3: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température : Influence de la concentration initiale du précurseur d'or HAuCl_4 : (a) 1%Au/CeO₂(C), (b) 1%Au/TiO₂(C), (c) 1%Au/Fe₂O₃(C)

c) Influence de la température de calcination

Pour étudier l'influence de la température de calcination sur l'activité, le catalyseur 1%Au/CeO₂ a été calciné sous air à 300, 400 et 500°C et les catalyseurs 1%Au/TiO₂ et 1%Au/Fe₂O₃ ont été calcinés sous air à 400 et 500°C dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre III.5.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/CeO₂(T), 1%Au/TiO₂(T) et 1%Au/Fe₂O₃(T) où T est la température de calcination.

La Figure IV.A.4 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂(T) (figure IV.4. a), 1%Au/TiO₂(T) (figure IV.4.b) et 1%Au/Fe₂O₃(T) (figure IV.4.c). Les valeurs de T₅₀ pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.A.4. Les résultats présentés dans ce tableau montrent pour les trois oxydes mésoporeux utilisés que l'activité des catalyseurs diminue quand la température de calcination augmente. Cet effet est plus marqué sur le catalyseur 1%Au/CeO₂ où la T₅₀ augmente de 50°C quand la température de calcination passe de 400°C à 500°C. L'augmentation de la T₅₀ n'est que de 11°C et 26°C respectivement pour les catalyseurs 1%Au/TiO₂ et 1%Au/Fe₂O₃. L'évolution de l'activité des catalyseurs en fonction de la température de calcination est à corrélérer avec la taille des particules d'or. Pour le catalyseur 1%Au/CeO₂, les résultats DRX, UV-visible et RTP ont mis en évidence que la taille des particules d'or est plus importante pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ calciné à 500°C ce qui explique sa plus faible activité. Pour les catalyseurs 1%Au/TiO₂ et 1%Au/Fe₂O₃, les DRX n'ont pas mis en évidence la présence de l'or et ceci quelle que soit la température de calcination utilisée ; il faut toutefois souligner que les résultats UV-visible et RTP laissent penser que les particules d'or sont mieux dispersées sur les catalyseurs calcinés à 400°C ce qui explique leurs activités plus élevées comparativement aux catalyseurs calcinés à 500°C. Nos résultats sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [7]. Moreau et al. ont trouvé que, dans le cas de Au/TiO₂ préparé par DP NaOH, l'influence de la température de calcination dépend du pH final de la préparation [8] ; Sur des catalyseurs Au/TiO₂ P25 préparés à pH 9, ces auteurs montrent par DRX que l'augmentation de la température de calcination de 100 à 400°C ne modifie pas de façon significative la taille des cristallites d'or. Toutefois, une perte de l'activité dans l'oxydation de CO est observée si la calcination est réalisée à 400°C. Lorsque le catalyseur est préparé à pH 6,4, l'activité catalytique baisse avec l'augmentation de la température de calcination de 100 à 400°C.

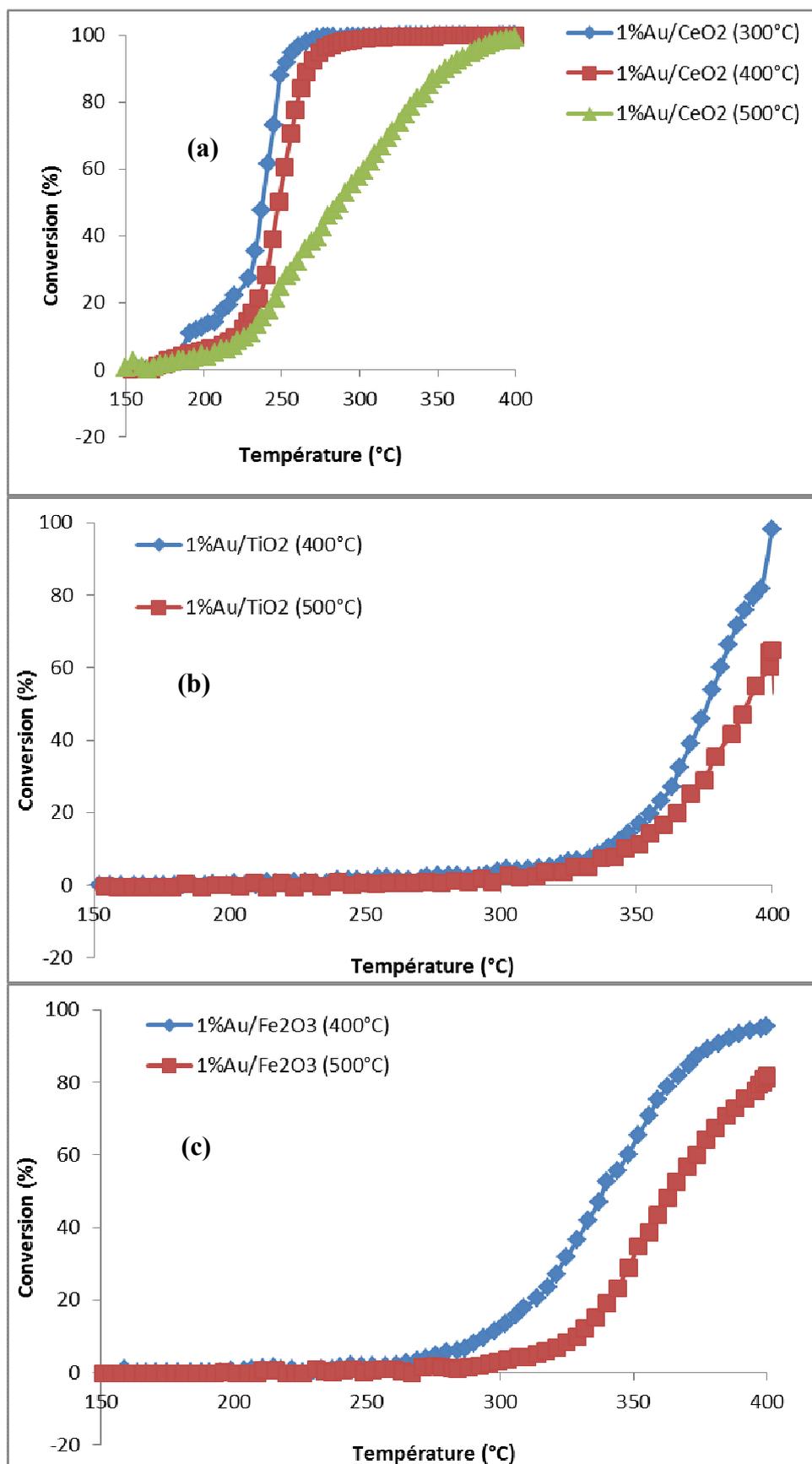


Figure IV.A.4: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température : Influence de la température de calcination : (a) 1%Au/CeO₂(T), (b) 1%Au/TiO₂(T), (c) 1%Au/Fe₂O₃(T)

Tableau IV.A.4: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène en fonction de la température de calcination

Catalyseur	T_{50} (°C)
1%Au/CeO ₂ (300°C)	237°C
1%Au/CeO ₂ (400°C)	240°C
1%Au/CeO ₂ (500°C)	290°C
1%Au/TiO ₂ (400°C)	378°C
1%Au/TiO ₂ (500°C)	389°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (400°C)	340°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (500°C)	366°C

d) Influence de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH)

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent précipitant, les catalyseurs 1%Au/CeO₂, 1%Au/TiO₂ et 1%Au/Fe₂O₃ ont été préparés en utilisant comme agent précipitant l'urée ou NaOH et ceci dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre III.1. Les catalyseurs sont nommés 1%Au/oxyde (DPU) et 1%Au/oxyde (DPNaOH) respectivement en utilisant l'urée et NaOH comme agent précipitant.

La Figure IV.A.4 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la méthode de préparation pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂ (figure IV.4. a), 1%Au/TiO₂ (figure IV.4.b) et 1%Au/Fe₂O₃ (figure IV.4.c). Les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.A.4. Les résultats présentés dans ce tableau montrent que les catalyseurs à base d'or supportés sur CeO₂ et TiO₂ préparés par DPU sont plus actifs que ceux préparés par DPNaOH ; l'activité est corrélée au taux de dépôt de l'or qui est plus important pour le DPU pour une même teneur en or visée (1%). Le tableau IV.A.4 montre également que pour ces catalyseurs l'activité est corrélée à la taille des particules d'or ; les activités des catalyseurs 1%Au/CeO₂ et 1%Au/TiO₂ sont exaltées quand la taille des particules diminue. Pour les catalyseurs à base d'or supportés sur Fe₂O₃, Le tableau IV.A.4 montre qu'en dépit d'un taux de dépôt de l'or plus élevé pour le DPNaOH, les activités des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(DPU) et 1%Au/Fe₂O₃(DPNaOH) sont similaires. Rappelons que le 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) subit une amorphisation partielle de la structure ce qui a entraîné une baisse assez importante de la surface spécifique. [9] Ivanova a montré que la présence des ions Na⁺ entraîne la croissance des particules d'or au cours du traitement thermique. D'après notre étude, il semble probable que les particules d'or soient mieux dispersées sur le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) ce qui explique son activité similaire à celle du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) et ceci en dépit du taux de dépôt de l'or bien plus faible. Il faut

toutefois noter que les résultats DRX (chapitre III.5.2.3.b) n'ont pas mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or et ceci quel que soit l'agent précipitant utilisé ; une caractérisation par MET est donc nécessaire pour confirmer ces résultats.

Il faut également noter que les résultats de RTP (chapitre III.5.2.3.d) ont mis en évidence la présence de AuO pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) et de AuO et de Au₂O₃ pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH). L'oxydation de CO sur des catalyseurs Au/Fe₂O₃ a été étudiée par Minico et al. [10]. Par IR-TF, ils ont mis en évidence que les espèces Au⁺ qui sont formées juste après contact avec le mélange CO/O₂, sont plus actives que les espèces Au⁰. Toutefois, ces espèces Au⁺ ne sont pas stables et sont réduites en Au⁰ pendant la réaction ; les catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃ que nous avons préparés ont été réduits sous hydrogène à 200°C pendant 2h avant le test catalytique ce qui écarte l'intervention directe des espèces Au⁺ et Au³⁺ en tant qu'espèces actives dans l'oxydation du toluène.

Tableau IV.A.5: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène en fonction de la méthode de préparation

Catalyseur	Taux de dépôt de l'or (%)	Taille des particules d'or (nm)	T ₅₀ (°C)
1%Au/CeO ₂ (DPU)	100	2	248°C
1%Au/CeO ₂ (DPNaOH)	72	21	285°C
1%Au/TiO ₂ (DPU)	71	Raie de l'or invisible (DRX)	378°C
1%Au/TiO ₂ (DPNaOH)	64	16	390°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (DPU)	59	12,6	340°C
1%Au/Fe ₂ O ₃ (DPNaOH)	100	Raie de l'or invisible (DRX)	342°C

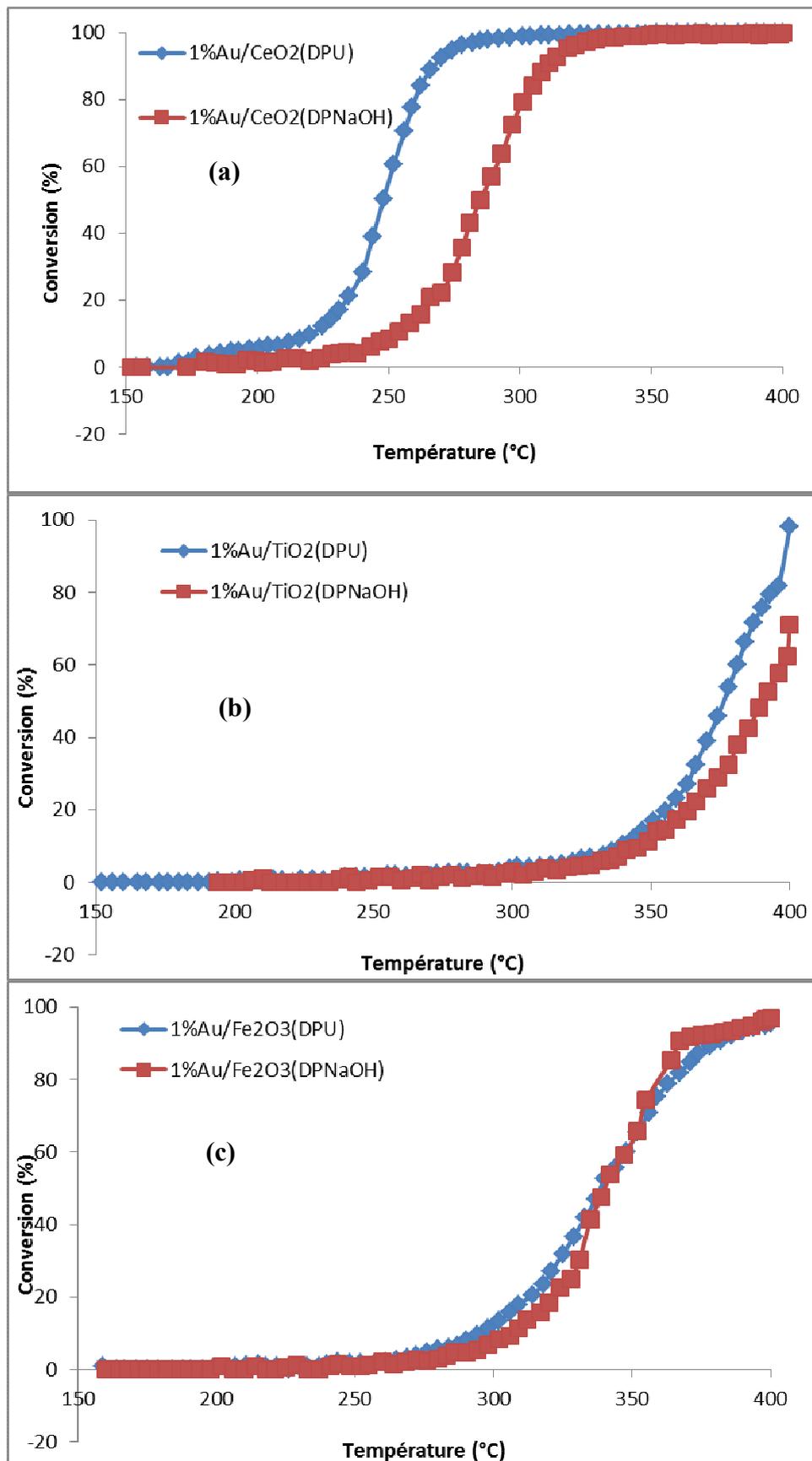


Figure IV.A.5: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température : Influence de la méthode de préparation : (a) 1%Au/CeO₂, (b) 1%Au/TiO₂, (c) 1%Au/Fe₂O₃

e) Influence de la teneur en or (1% ,2% et 4%)

Pour étudier l'influence de la teneur en or sur l'activité, les catalyseurs à 1, 2 et 4% en masse d'or supportés sur oxyde mésoporeux ont été préparés par DPU avec une concentration initiale de HAuCl_4 de $3,65 \times 10^{-4} \text{M}$ et calcinés à 400°C . Les catalyseurs sont nommés X Au/ oxyde où X est le pourcentage en masse de l'or.

La Figure IV.A.5 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les catalyseurs X Au/ CeO_2 (figure IV.5.a), X Au/ TiO_2 (figure IV.5.b) et X Au/ Fe_2O_3 (figure IV.5.c). Les valeurs de T_{50} pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV-5. Les résultats présentés dans ce tableau montrent que quelle que soit la teneur en or visée, les catalyseurs Au/ CeO_2 sont les plus actifs ; ce résultat peut s'expliquer d'une part par les taux de dépôt de l'or plus importants sur CeO_2 et d'autre part à la meilleure dispersion des particules d'or comparativement aux autres catalyseurs. Pour le catalyseur 4%Au/ TiO_2 , les raies de l'or n'ont pas été mises en évidence par DRX mais la caractérisation par UV-visible a montré que la taille des particules d'or est plus importante que celle du catalyseur à 1%Au ; l'activité plus importante du catalyseur à 4%Au est due probablement à sa teneur en or plus importante ; il faut noter que pour ce catalyseur le taux de dépôt de l'or est de 53% ce qui équivaut à une teneur réelle d'environ 2%.

Pour les catalyseurs Au/ CeO_2 , la meilleure activité est observée pour le catalyseur à 2% ; la taille des particules d'or étant la même que celle du catalyseur à 1%Au, l'exaltation de l'activité est due à la teneur en or qui est plus importante. Il faut toutefois souligner que la T_{50} diminue que de 10°C pour une teneur en or deux fois plus importante.

Pour les catalyseurs Au/ Fe_2O_3 , la meilleure activité est observée pour le catalyseur à 2% Au et ceci en raison de la plus faible taille des cristallites d'or. Le catalyseur à 4% Au a une activité supérieure à celle du catalyseur à 1% Au et ceci en dépit d'une dispersion plus faible des particules d'or. Mais il faut noter que pour le catalyseur à 1%Au le taux de dépôt de l'or est de 59% et donc sa faible teneur en or (teneur réel 0,59%) explique sa plus faible activité. Il ressort de cette étude que l'activité des catalyseurs Au/oxyde mésoporeux en oxydation du toluène dépend essentiellement de la dispersion des particules d'or ce qui est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs sur les catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde conventionnel [11]. Il faut toutefois noter que la teneur en or ne doit pas être trop faible et la teneur optimale en or serait d'environ 2%.

Tableau IV.A.6: Températures de demi-conversion (T_{50}) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène en fonction de la teneur en or

Catalyseur	Taux de dépôt de l'or (%)	Taille des particules d'or (nm)	T_{50} (°C)
1%Au/CeO ₂	100	2	240°C
2%Au/CeO ₂	100	2	235°C
4%Au/CeO ₂	80	5-30	262°C
1%Au/TiO ₂	71	16	378°C
2%Au/TiO ₂	74	Raie de l'or invisible (DRX)	363°C
4%Au/TiO ₂	53	Raie de l'or invisible (DRX)	358°C
1%Au/Fe ₂ O ₃	59	12,6	340°C
2%Au/Fe ₂ O ₃	63	4,9	314°C
4%Au/Fe ₂ O ₃	52	28,7	325°C

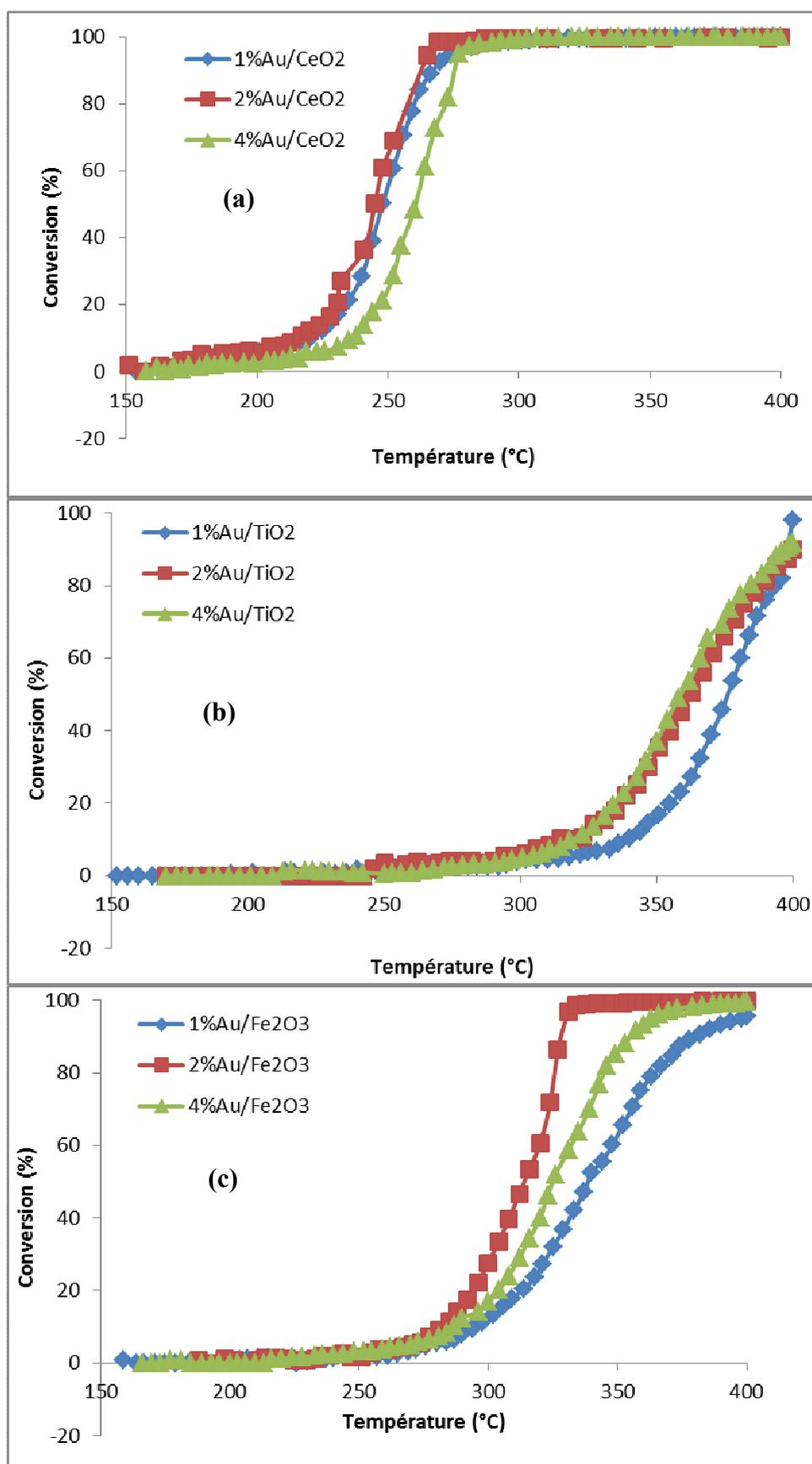


Figure IV.A.6: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température : Influence de la teneur en or : (a) X_{Au}/CeO_2 , (b) X_{Au}/TiO_2 , (c) X_{Au}/Fe_2O_3

IV.1.4. Stabilité du catalyseur 1%Au/CeO₂

La désactivation des catalyseurs pendant la réaction est un aspect très important. Elle se traduit par une perte d'activité et/ou de sélectivité en cours de réaction.

L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur 1%Au/CeO₂ qui a une activité légèrement inférieure à celle du catalyseur 2%Au/CeO₂, notre meilleur catalyseur, mais avec une teneur en or deux fois plus faible et le prix du catalyseur ne doit pas être un fardeau pour un procédé catalytique donné. Le catalyseur 1%Au/CeO₂ est testé au cours de quatre cycles successifs sans aucun prétraitement des catalyseurs entre les différents cycles.

La figure IV.A.7 montre que le niveau d'activité du catalyseur 1%Au/CeO₂ est maintenu après 4 cycles successifs, il faut également noter que les catalyseurs restent totalement sélectifs en CO₂ et H₂O ce qui montre la bonne stabilité de ce catalyseur.

La stabilité du catalyseur 1%Au/CeO₂ a été étudiée au cours du temps. Pour étudier la stabilité d'un catalyseur, il faut que la conversion initiale ne soit pas totale ; la conversion du toluène à environ 20% a été choisie dans le but d'augmenter la désactivation possible du catalyseur au cours du temps. Le test a été effectué pendant 80 h. La figure IV.A.8 montre que l'activité reste inchangée après 62h de réaction ; la conversion baisse légèrement après 80h de réaction. De plus, il est important de noter que la sélectivité du catalyseur n'est pas altérée.

L. Chérif et al. [12] ont montré que le catalyseur GaSBA-15 est beaucoup plus stable que la zéolithe H-BEA dans la réaction d'acylation de l'anisole et ils expliquent cela par les mésopores qui permettent une meilleure diffusion des réactifs et des produits réduisant considérablement les réactions secondaires conduisant au coke.

Il ressort de cette étude que la cérine mésoporeuse est un support potentiel intéressant pour les catalyseurs à base d'or pour l'oxydation totale des COV.

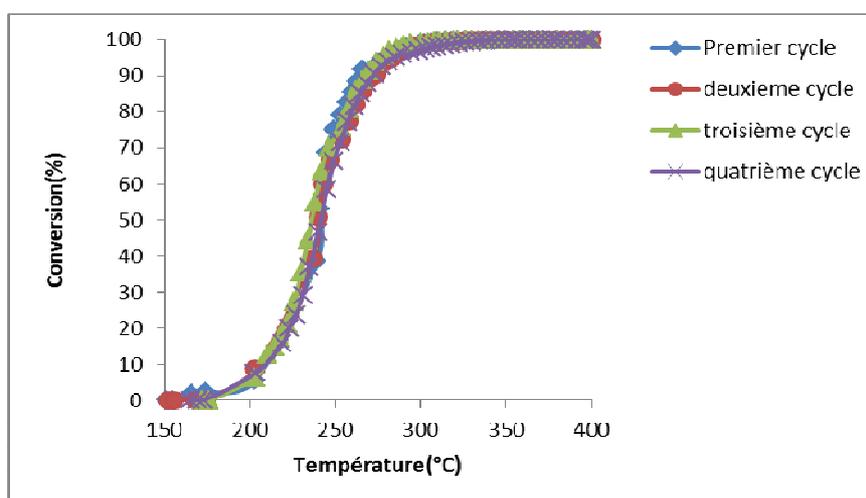


Figure IV.A.7: Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour le catalyseur 1%Au/CeO₂ mésoporeux pour 4 cycles successifs

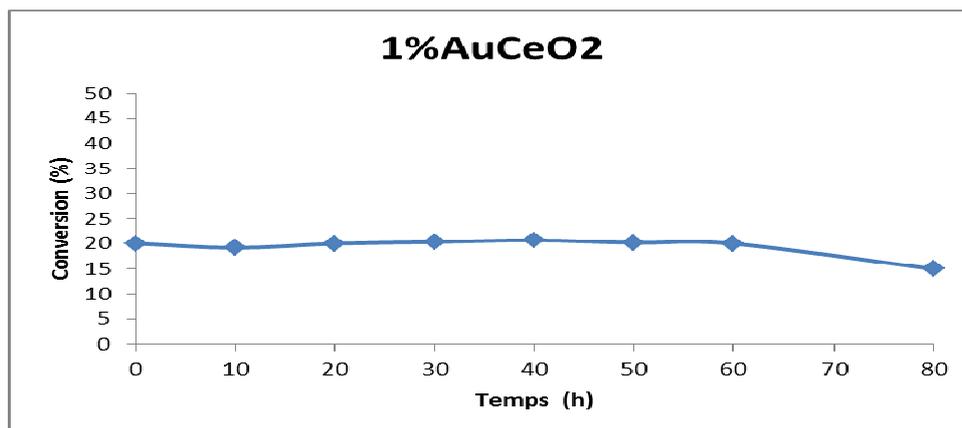


Figure IV.A.8: Evolution de la conversion du toluène en fonction du temps à 230°C sur le catalyseur 1%Au/CeO₂ mésoporeux

IV.1.5 . Références

- [1] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano Pistone, *Appl. Catal. B*, 40, (2003) 43-49.
- [2] L. Delannoy , K. Fajerweg , P.Lakshmanan, C.Potvin,C. Methivier, C.Louis, *Appl Catal.B*, 94 (2010) 117-124
- [3] L.Siller, M.R.C. Hunt, J.W. Brown, J.-C. Coquel, P. Rudolf, *Surface Science*, 513 (2002), 78.
- [4] T.Barakat,J.C.Rooke,H.L.Tidahy ,M. Hosseini, R. Cousin, J.F. Lamonier, J.M. Giraudon, G.De Weireld , B.-L. Su and S.Siffert ,*ChemSusChem*, 4 (10), 1420-1430. (2011).
- [5] C. Force, J.P. Belzunegui, J. Sanz, A. Martinez-Arias, J. Soria, *J. Catal*, 197(2001) 192.
- [6] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634-7642
- [7] V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.L.Su, *J. Porous Mater* 19 (2012) 25-30.
- [8] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *J. Catal.* 231 (2005) 105-114
- [9] S. Ivanova, Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg, (2004).
- [10] S. Minico, S. Scirè, C. Crisafulli, A. M. Visco and S. Galvagno, *Catalysis Letters* 47 (1997) 273- 276
- [11] G.C.Bond, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold, Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 41 (1999) 319.
- [12] F.Z. ElBerrichi, L .Chérif, O.Orsen, , J.P.Tessonier, B.Louis, J.Fraissard, M.J.Ledoux,C.Pham-Huu *Appl.Catal. A: General*, 298, (2006) 194.

IV.2. Oxydation du phénol

IV.2.1. Introduction

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. Avec le développement de nos sociétés ces derniers siècles, la consommation et les besoins en eau douce augmentent rapidement et le manque d'eau se fait déjà ressentir dans beaucoup de pays. Selon l'ONU et le conseil mondial de l'eau, une crise de l'eau affectera près de la moitié de la population mondiale d'ici 2030. Les causes sont la quantité limitée en eau douce dans la nature mais surtout la pollution et la dégradation progressive des ressources en eau douce. Il est donc impératif de traiter les eaux polluées avant de les rejeter dans la nature. Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les pesticides, les colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Des progrès dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants».

Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en CO_2 et H_2O : ce sont les **Procédés d'Oxydation Avancés (POA)**. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via souvent des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. Un de ces procédés d'oxydation est la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro-Fenton). Il faut toutefois noter que les catalyseurs homogènes utilisés posent un certain nombre de problèmes tels que la forte acidité du milieu réactionnel ($\text{pH}=3$) nécessaire pour la stabilisation du fer(II), la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Ces dernières années, l'attention a été axée sur le développement de catalyseurs hétérogènes de type Fenton; c'est dans ce contexte que nous avons travaillé.

IV.2.2. Les procédés d'oxydation avancés

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles OH^\bullet , à température et pression ambiantes [1,2]. Le radical OH^\bullet ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Les POA offrent différentes

possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles ; l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique.

Le Tableau IV.B.1 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau IV.B.1 : Différents procédés d'oxydation.

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédés Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/H ₂ O)

IV.2.2.1. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

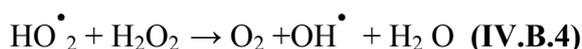
L'augmentation du pouvoir oxydant du H₂O₂ en présence de l'ion Fe²⁺ (réactif de fenton) a été observée en 1894 par Fenton [3] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [4] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton:



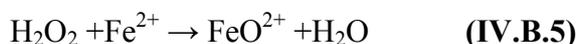
Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$ (IV.B.2)

Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer (III), Fe(OOH)²⁺, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser. Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [4] ont observé qu'en présence d'un excès de H₂O₂ par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:





Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferreux Fe^{2+} , formé d'après la réaction IV.B.5 [7,8]:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

La réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930, une fois son mécanisme réactionnel étudié. Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton pour les réactions dans l'environnement, dans les systèmes biologiques et pour le traitement des déchets est de plus en plus reconnu [9,10].

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont: le pH [11,12], la concentration de Fe^{2+} [13-15], la concentration de H_2O_2 [16,17], la concentration initiale des polluants [18,19] et la température [20,21].

IV.2.2.2. Effet du pH

Le procédé Fenton et les procédés reliés fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3 [22]. Pour les valeurs de pH supérieures à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En-dessous du pH 2,5, l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes [23] :

- 1- la formation de complexe ferreux,
- 2- l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 [24]
- 3- l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

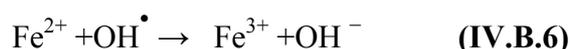
Il est à noter qu'au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction.

IV.2.2.3. Influence du rapport de concentration des réactifs $r = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$

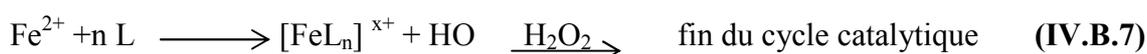
Le rapport de concentration des réactifs, $r = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$, est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Il a été montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport r et celle de la concentration du catalyseur [25]. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

IV.2.2.4. Influence de la concentration du catalyseur

Il a été démontré dans de nombreuses études [26], qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction IV.B.6) entre OH^\bullet et Fe^{2+} [27].



Le procédé Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques (L) sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie:



Ces inconvénients du procédé Fenton font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques:

Fenton et l'électrochimie (électro-Fenton), Fenton et la photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

IV.2.3. Procédé photo-Fenton :

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse et le taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton.

Ceci est dû à un recyclage du Fe(II) et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe(III) [10, 28,29]. Comme l'illustre le Schéma IV.B.1, cet effet s'explique principalement par *i*) la photoréduction du Fe(III), *ii*) l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à une production plus importante de radicaux.

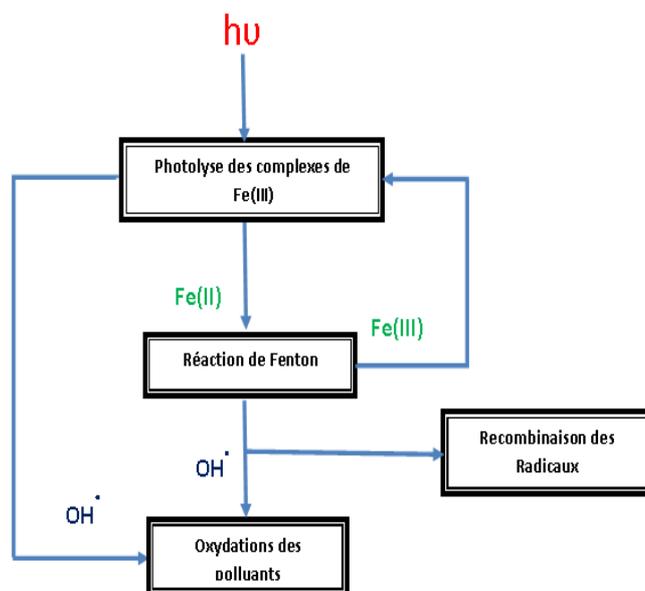


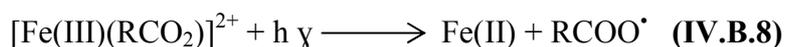
Schéma IV.B.1 : Principe du photo-Fenton

IV.2.3.1. Photolyse des complexes de Fe(III) avec les composés organiques

Le Fe(III) complexe un certain nombre de molécules organiques, en particulier celles se comportant comme des ligands polydentates (carboxylates ou composés hydroxylés).

Ces complexes ferriques sont généralement stables dans l'obscurité.

Ils ont généralement des coefficients d'absorption molaire dans le domaine du spectre visible plus élevés que ceux des complexes aqueux. Sous irradiation, ils se décomposent avec formation de Fe(II), de CO₂ et de radicaux organiques selon les équations IV.B.8 et IV.B.9.



IV.2.4. Applications des procédés Fenton et photo-Fenton

De nombreux travaux ont été publiés sur des études de dégradation de divers composés (polluants organiques de divers types, tensioactifs, colorants, pesticides...) [10, 30-37]. Il a été mis en place un système pilote pour le procédé photo-Fenton permettant le traitement d'un rejet d'eau industriel à teneur élevée en xylydine, composé toxique fréquemment présent dans les effluents pharmaceutiques. Dans les conditions optimales, la xylydine a été dégradée en 30 minutes et un abattement de 90 % du COT initial (2,9 gL⁻¹) a été atteint en 2 heures d'irradiation.

IV.2.4.1. Les limitations des procédés Fenton

Al-Hayek [38] a montré que l'action du réactif de fenton se limite d'une part, aux composés réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles et d'autre part, à la présence de fer ferreux dans le milieu. D'après lui, les composés oxydables sont des composés organiques susceptibles de former des intermédiaires réactionnels, capables de régénérer le fer ferrique en fer ferreux. C'est le cas du phénol, dont les premiers intermédiaires sont le catéchol et l'hydroquinone (voir Schéma réactionnel Figure IV.B.2). Les composés réfractaires sont des composés organiques saturés qui ne réagissent pas avec les radicaux OH^\bullet , des composés organiques (acide carboxylique, alcools) dont l'oxydation est possible mais qui ne régèrent que très lentement le fer ferreux ou encore des composés organiques peu enclins à produire des intermédiaires réducteurs.

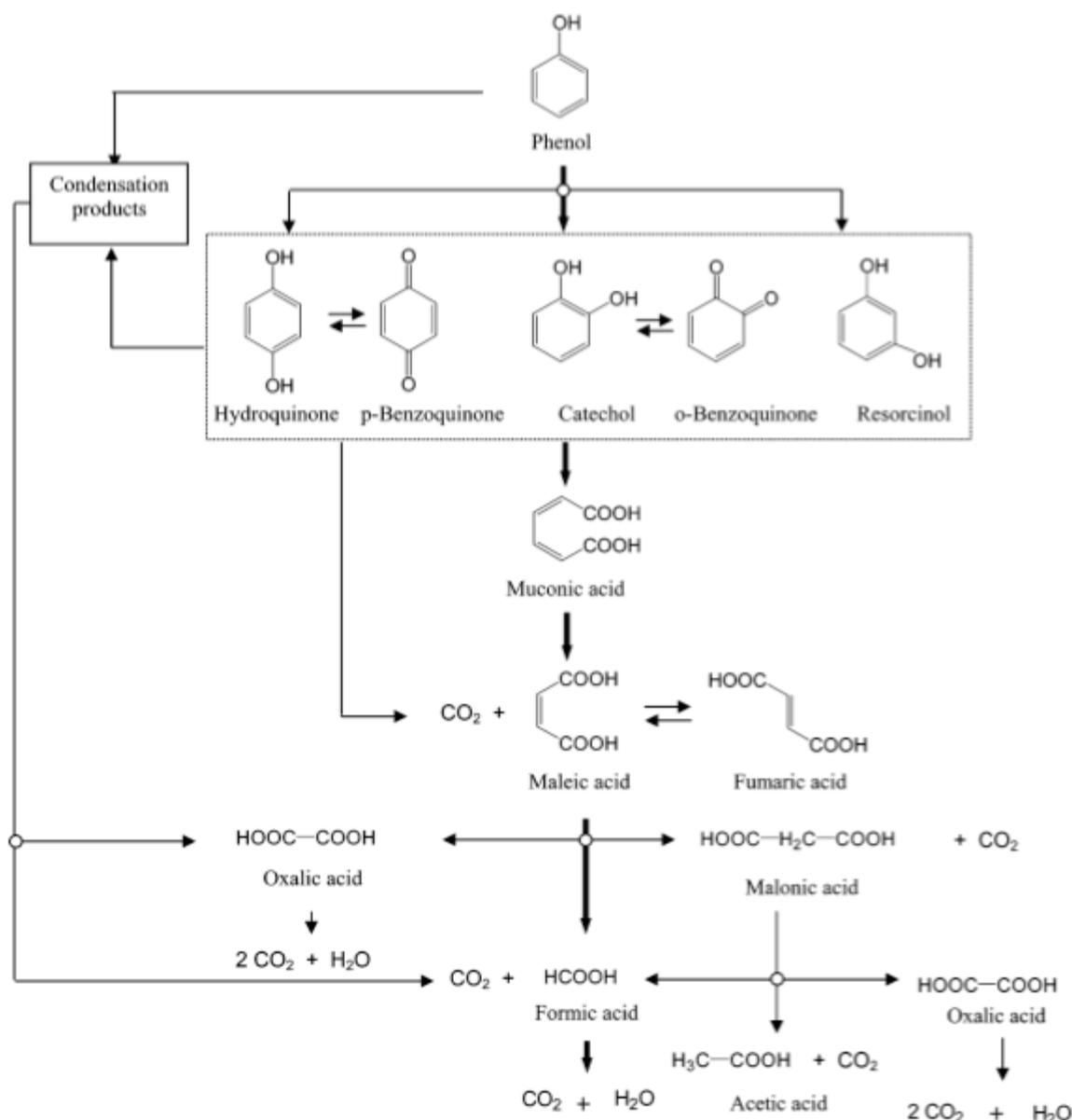


Figure IV.B.2 : Voies de dégradation du phénol par la réaction de Fenton [38]

IV.2.4.2. Les Procédés Fenton hétérogènes

Des résultats intéressants ont été obtenus sur la dégradation du phénol par les procédés Fenton et photo-Fenton sur les catalyseurs à base de fer supporté sur silice mésostructurée [39-49]. Une série de catalyseurs de type FeSBA-15 ont été testés dans la réaction de photo-oxydation du phénol en présence de H₂O₂ [39,40]. Ces études révèlent que la résistance du fer à la lixiviation est influencée par le pH du milieu réactionnel mais aussi par la nature des espèces de fer au sein de la silice mésoporeuse. L'imprégnation d'un sel de fer (FeCl₃) sur une silice SBA-15, dont les mésopores sont enrobés d'une couche d'alumine (FeAlSBA-15) a conduit à la formation de nanoparticules d'oxyde de fer dispersées. Ce catalyseur a été testé en oxydation du colorant RB5 (Reactive Black 5) par le peroxyde d'hydrogène, l'activité du catalyseur FeAlSBA-15 est très élevée contrairement à celle du FeSiO₂ [48].

Le catalyseur Fe/SBA-15 a été testé dans la réaction de photo-oxydation du 2,4-dichlorophénol(DCP) en présence de H₂O₂; le catalyseur s'est révélé très actif; l'activité dépend de la teneur en fer, de la concentration de H₂O₂, de la concentration du DCP et du pH de la solution [49].

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux mésoporeux FeSBA-15 via différentes stratégies et de les tester dans la dégradation d'une molécule organique modèle, le phénol, par des réactions de type Fenton et photo Fenton.

Le phénol est un produit majeur de la grande industrie, en servant de précurseur pour la fabrication d'une variété de résines (phénolique, époxy, polycarbonate et polyamide) [50].

Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets d'eaux industrielles provenant des industries de produits chimiques, pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole etc. A cause de sa toxicité [51,52], il est important de développer des procédés permettant sa dégradation rapide, tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques ou difficiles à éliminer. L'objectif final est d'arriver à sa minéralisation totale, en utilisant un minimum de réactifs chimiques et au plus faible coût possible.

IV.2.5. Préparation des matériaux mésoporeux de type FeSBA-15

Les matériaux mésoporeux FeSBA-15 de rapports Si/Fe = 20 et 60, sont préparés via différentes stratégies : par incorporation post-synthétique du fer dans la matrice du matériau mésoporeux SBA-15 et par synthèse hydrothermale en milieu faiblement et fortement acide selon les schémas respectifs IV.B.3 et IV.B.4

IV.2.5.1. Préparation du matériau mésoporeux SBA-15

Le matériau SBA-15 est préparé selon le protocole décrit au chapitre III.4.1.1

IV.2.5.2. Préparation des matériaux mésoporeux à base de fer:

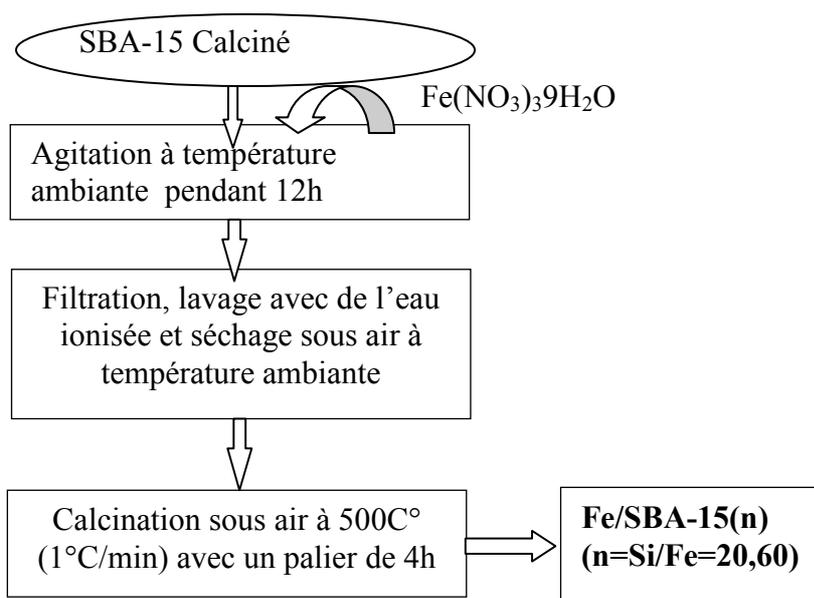


Figure IV.B.3 : Schéma de la synthèse des matériaux Fe/SBA-15 par imprégnation

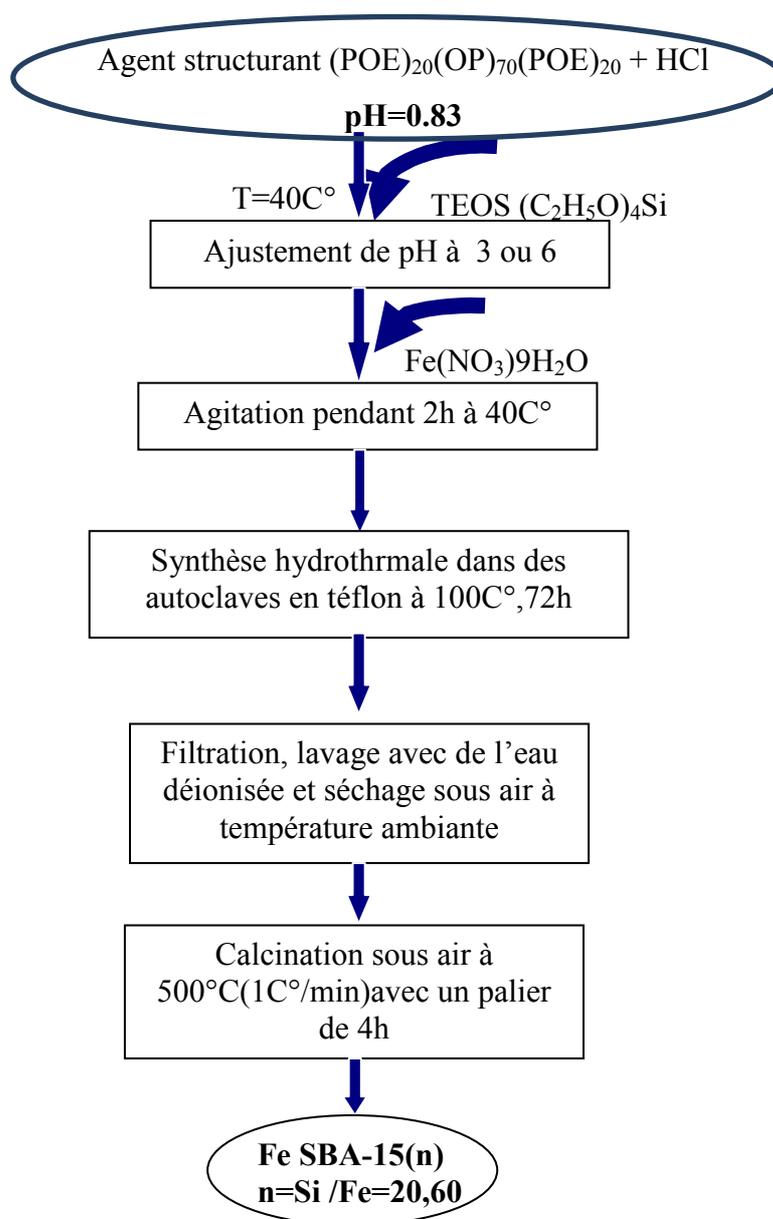


Figure IV.B.4: Protocole de la synthèse hydrothermale des matériaux FeSBA-15 en milieu faiblement et fortement acide

(OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

IV.2.6. Caractérisations:

A l'aide des techniques, diffraction des rayons X, microscopie électronique, adsorption d'azote et UV visible, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux FeSBA-15 en fonction du rapport Si/Fe et de la stratégie de synthèse.

IV.2.6.1. Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Fe/SBA-15 et Fe-SBA-15 de rapports Si/Fe=20 et 60 sont représentés sur la figure IV.B.5.

La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg (d_{100} , d_{110} , d_{200}) sont toujours présentes après insertion du fer dans le matériau mésoporeux SBA-15 ce qui montre que la modification par voie post-synthétique ou directe par le fer n'entraîne pas des modifications structurales du matériau SBA-15.

Il faut cependant noter que pour les matériaux préparés par synthèse hydrothermale les réflexions 110 et 200 sont présentes sous forme d'une seule bande large donc moins bien résolue que dans le cas des matériaux préparés par voie post-synthétique ; ceci peut s'expliquer par la distorsion du réseau après insertion d'un hétéroélément.

La réflexion 100 provient de la répétition régulière de la distance entre deux plans réticulaires, les réflexions 110 et 200 sont indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux ; l'absence de ces réflexions secondaires indique un réseau désordonné de canaux. Il faut noter que la raie 100 est moins intense pour les matériaux préparés par synthèse directe de rapport Si/Fe=20 et ceci à pH=3 et pH=6 ; ceci indique que la structure est moins bien ordonnée que pour les autres matériaux.

Tableau IV.B.2 : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15, FeSBA-15

Catalyseur	SBA-15	Fe/SBA-15		FeSBA-15pH6		FeSBA-15pH3	
Si/Fe	/	20	60	20	60	20	60
d_{100} (Å)	96	103,8	101,4	91,9	101,5	92,3	103,7
a (Å)	110,8	119,9	117,1	106,1	117,2	106,6	119,7

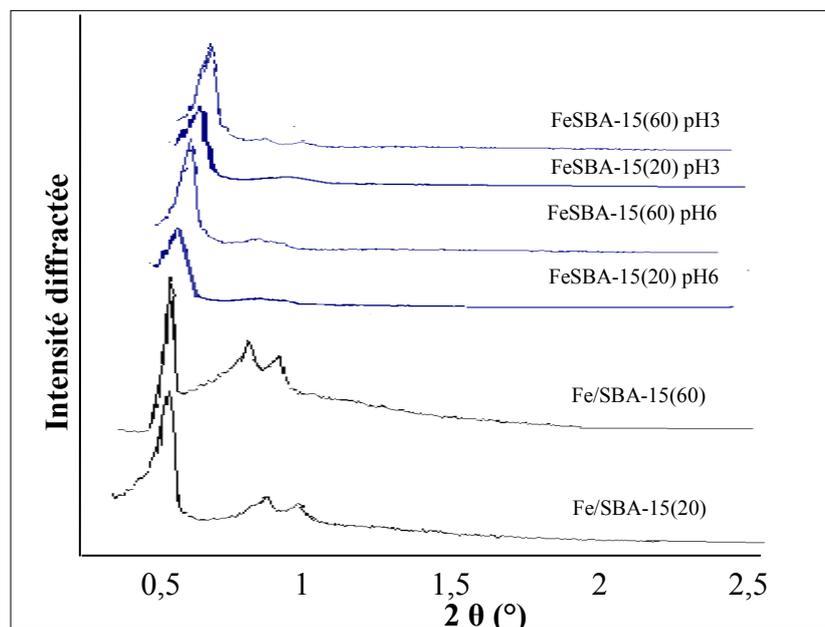


Figure IV.B.5 : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux FeSBA-15

D'autre part le tableau IV.B.2 montre que les paramètres de maille des matériaux mésoporeux, préparés par voie post-synthétique (Si/Fe=60 et 20) et par voie hydrothermale (Si/Fe=60), sont plus élevés que le paramètre de maille du matériau mésoporeux purement silicaté SBA-15 ; ceci s'explique par le fait que les cation Fe(III) plus larges (rayon ionique 0,63 Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV) (rayon ionique 0,40 Å). A l'inverse pour le rapport Si/Fe=20 c'est-à-dire à teneur plus élevée en fer, on constate une diminution du paramètre de maille pour les matériaux mésoporeux, préparés par voie hydrothermale en milieu fortement et faiblement acide. Ce résultat peut s'expliquer par une condensation plus difficile des ferrisilicates à teneur élevée en fer ; un résultat analogue a été observée par El Berrichi et al. [53] pour GaSBA-15 et par Cheng et al. [54] pour GaMCM41. D'autre part, la diffraction des rayons X pour des valeurs 2θ comprises entre 10 et 60° ne montrent pas des raies correspondantes à Fe_2O_3 ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont bien dispersées ou sous forme d'une phase amorphe.

IV.2.6.2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les résultats des analyses MET des échantillons FeSBA-15 sont présentés dans la figure IV.B.6. Les micrographies des matériaux Fe/SBA-15 font apparaître la structure en nid d'abeille qui est caractéristique des matériaux mésoporeux décrits par une symétrie hexagonale ce qui indique clairement que l'introduction du fer par voie post-synthétique ne modifie pas la microstructure des matériaux siliciques SBA-15 confirmant ainsi les résultats trouvés par diffraction des rayons X et adsorption d'azote (voir IV.B.1 et IV.B.3).

Pour ces échantillons le fer se présente sous forme de petites particules difficilement observables notamment pour Fe/SBA-15(60) à cause d'une teneur en fer plus faible. Pour les rares particules visibles, la taille est estimée à 1,5nm et est inférieure à 1,5nm respectivement pour Fe/SBA-15(20) et Fe/SBA-15(60) ce qui explique l'absence des raies de diffraction caractéristiques de l'oxyde de fer aux grands angles.

Les micrographies des matériaux FeSBA-15 synthétisés à pH=6 font apparaître une structure moins bien ordonnée que celle des matériaux Fe/SBA-15 ce qui peut s'expliquer par une condensation plus difficile des ferrisilicates comparativement aux silicates. Les micrographies mettent en évidence la présence du fer sous forme de particules dispersées dans les canaux et sur les parois des canaux et dont le diamètre est nettement inférieur à celui des canaux. Selon les quelques clichés MET, on observe une taille des particules comprise entre 1,5nm et 2,5nm pour FeSBA-15(20) et à peine de 1nm pour FeSBA-15(60).

Les micrographies des matériaux FeSBA-15 synthétisés à pH=3 montrent des zones de silice poreuse non structurée. Le dépôt de fer semble hétérogène, les zones les plus sombres correspondent probablement à une superposition de plusieurs couches. La taille des particules est comprise entre 1,5nm et 3nm ; il faut noter que certaines particules ont une taille qui atteint 6nm.

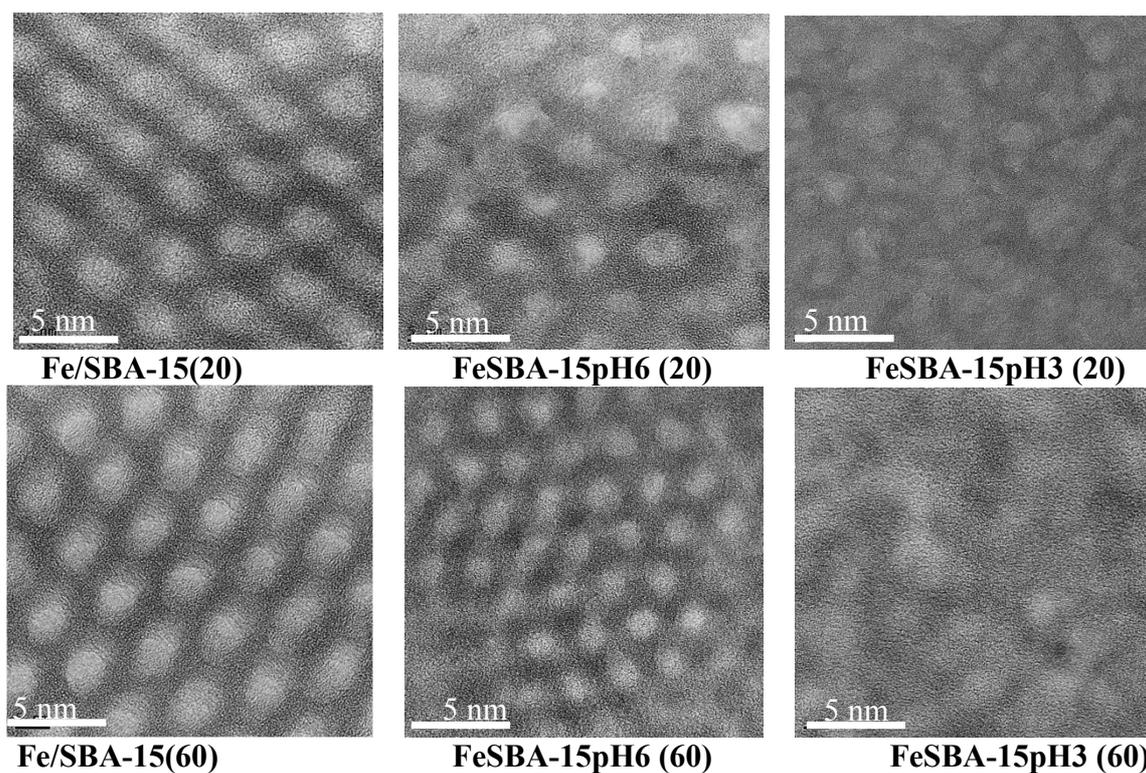
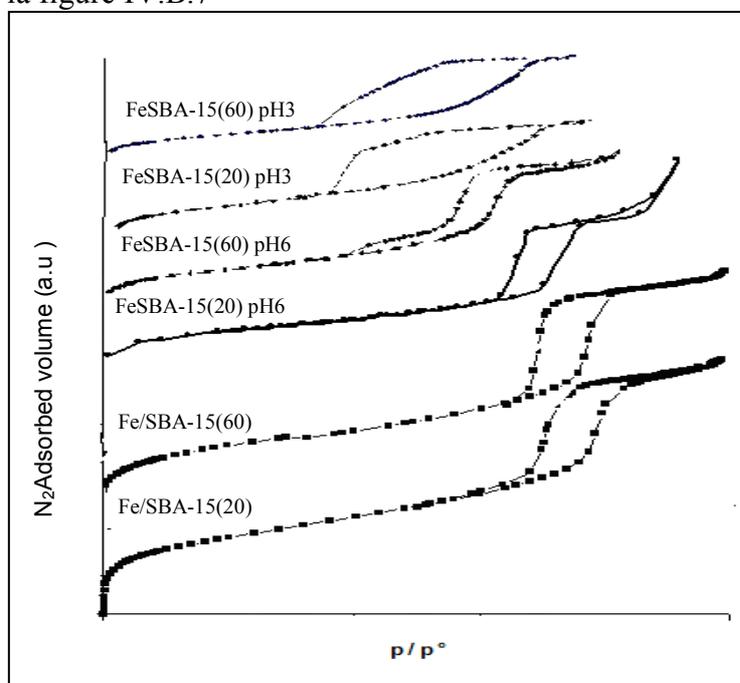


Figure.IV.B.6 : Images MET obtenus pour les matériaux mésoporeux à base de fer

IV.2.6.3. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption désorption d'azote des matériaux mésoporeux à base de fer sont représentées sur la figure IV.B.7



FigureIV.B.7: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux à base de fer

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [55], les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux. Il faut cependant noter que pour les matériaux synthétisés par voie hydrothermale en milieu fortement acide, le saut de condensation capillaire n'est pas très prononcé ce qui indique que la taille de pores est moins homogène que celle des autres matériaux. Les surfaces spécifiques des matériaux mésoporeux à base de fer sont plus faibles que celle de la SBA-15 (Tableau IV.B.3), ce qui confirme l'incorporation du fer ; en effet, cette diminution des surfaces spécifiques peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de fer les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote. Il faut cependant noter que pour le catalyseur FeSBA-15(20) synthétisé à pH=3, on assiste à une diminution drastique de la surface spécifique ce qui peut s'expliquer par un effondrement partiel de la structure (en accord avec les résultats DRX).

Tableau IV.B.3 : Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15, FeSBA-15

matériaux	SBA-15	Fe/SBA-15		FeSBA-15pH6		FeSBA-15pH3	
		20	60	20	60	20	60
Si/Fe	/	20	60	20	60	20	60
S_{BET} (m^2/g)	1011	732	601	822	623	502	895
Diamètre des pores (nm)	4,8	6,3	6,3	6,8	6,2	4,0	3,8

IV.2.6.4. Caractérisation par spectroscopie UV visible

Il nous a paru intéressant d'étudier à l'aide de la réflexion diffuse UV –visible la nature des espèces de fer dans les matériaux mésoporeux FeSBA-15 avant et après calcination.

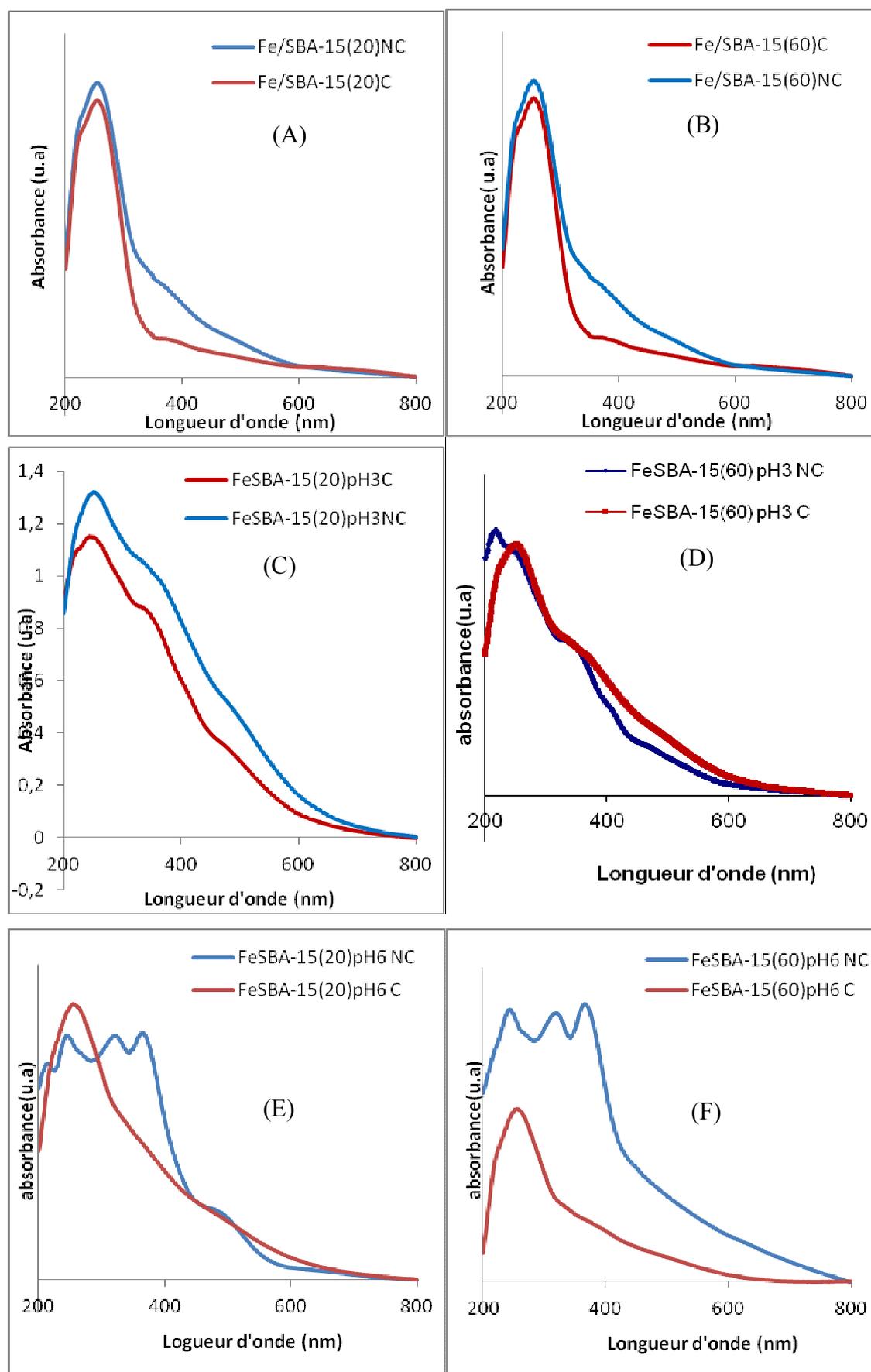


Figure IV.B.8 : Caractérisation par spectroscopie UV des matériaux FeSBA-15

Le spectre de FeSBA-15 (20)pH 6 non calciné (figure IV.B.8.C) montre deux bandes au-dessous de 250nm (204nm, 245nm) et deux bandes entre 300 et 400 nm. Les bandes en-dessous de 250 nm sont attribuées aux ions Fe^{3+} isolés en coordination tétraédrique et celles entre 300 et 400nm sont attribuées aux nanoclusters d'oxyde de fer (Fe_xO_y) [58-64]. La bande entre 400 et 600nm attribuée aux grosses particules Fe_2O_3 est absente.

Les deux bandes (< 250nm) sont attribuées aux ions Fe^{3+} isolés en coordination tétraédrique, une correspond au fer du réseau et l'autre probablement à une phase isolée. En utilisant la MET couplée à l'analyse élémentaire par rayons X émis, Kloestra et al [64] ont mis en évidence, pour le matériau AIMCM-41 la ségrégation de l'aluminium en phase isolée dans laquelle ce dernier était en coordination tétraédrique. La RMN n'étant pas capable de distinguer l'aluminium en coordination tétraédrique inséré dans la charpente mésoporeuse de celui d'une phase annexe extra-réseau. Le spectre de FeSBA-15 (60) pH 6 non calciné (figure IV.B.8.D) montre un spectre similaire à celui de FeSBA-15 (20) pH 6 non calciné sauf qu'au-dessous de 250nm une seule bande est observée. Les figures IV.B.8.E et F montrent après calcination l'exaltation de la bande attribuée aux ions Fe^{3+} en coordination tétraédrique (<250nm), disparition des bandes attribuées aux nanoclusters d'oxyde de fer (300-400nm) et apparition d'une bande à 258nm (<300nm) attribuée aux ions Fe^{3+} en coordination octaédrique. Après calcination, on assiste donc à la redispersion du fer et à son insertion partielle dans le réseau. Rappelons que ces matériaux FeSBA-15 ont été préparés en milieu faiblement acide (pH=6) en ajustant le pH par ajout de NH_4OH ; lors de la calcination, il y a dégagement de NH_3 ce qui pourrait expliquer l'insertion du fer dans le réseau ; pour les zéolithes désaluminées, on assiste à l'insertion de l'aluminium extra réseau en milieu alcalin. L'insertion du fer dans le réseau après calcination du matériau FeSBA-15 est en contradiction avec ce qui est observé habituellement avec les matériaux mésoporeux échangés par des métaux où on assiste après calcination à l'extraction du métal du réseau.

Les spectres des catalyseurs synthétisés à pH3 (figure IV.B.8) montrent la présence d'une bande vers 250nm et un épaulement vers 380nm attribués respectivement aux ions Fe^{3+} isolés en coordination tétraédrique et aux nanoclusters d'oxyde de fer (Fe_xO_y). Il est à noter qu'après calcination, contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs synthétisés à pH=6, l'intensité de la bande attribuée au fer du réseau diminue notamment pour FeSBA-15(20) ce qui est dû à l'extraction du fer du réseau. Rappelons que les résultats DRX ont montré que ce catalyseur est moins bien ordonné que FeSBA-15(60) ce qui explique l'extraction plus importante du fer observé pour le catalyseur FeSBA-15(20). La comparaison des spectres des catalyseurs synthétisés par voie post-synthétique avant et après calcination (figure IV.B.8.A, B) met en évidence l'extraction du fer après calcination.

IV.2.7. Oxydation du phénol par les procédés Fenton et photo-Fenton

Nous avons étudié la cinétique de destruction et de minéralisation du phénol par les procédés Fenton et photo-Fenton sur les catalyseurs mésoporeux à base de fer synthétisés via différentes stratégies. L'utilisation des catalyseurs mésoporeux à base de fer présente un intérêt direct en catalyse de dépollution. L'étude de cette réaction modèle permet d'appréhender et de discuter de l'efficacité des matériaux mésoporeux à base de fer dans l'oxydation en phase liquide ; la lixiviation des espèces actives est l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolitiques des oxydants (H_2O_2 , ROOH).

IV.2.7.1. Mode opératoire

Le mélange réactionnel, constitué du catalyseur en suspension dans la solution phénolique est mis sous agitation. Le pH de la solution est ajusté à la valeur de 3 ou 6. On procède ensuite à l'ajout de H_2O_2 . Le temps zéro de la réaction coïncide avec l'addition de H_2O_2 dans le mélange réactionnel. Les conditions opératoires sont : température de réaction = $25^\circ C$; rapport molaire oxydant/phénol = 1,14 ; $[phénol]_0 = 5 \times 10^{-4} M$; masse du catalyseur = 100mg.

Il faut 14 moles de H_2O_2 pour oxyder totalement 1 mole de phénol (équation IV.B.10) ce qui correspond à un rapport molaire oxydant/phénol = 14. Nous avons choisi de travailler avec un rapport bien plus faible.



Des prises d'échantillons sont effectuées à intervalles de temps réguliers après séparation des phases liquide/solide par filtration. Le dosage des produits contenus dans la solution est réalisé par chromatographie liquide à haute performance Waters (HPLC) et par un analyseur de carbone. A la fin de chaque test, les principaux paramètres déterminés sont la concentration du phénol, le carbone organique total (COT) et le taux de lixiviation du fer.

IV.2.7.2. Oxydation du phénol par procédé Fenton

a) Influence du pH

Nous avons étudié l'influence du pH (pH=3 et pH=6-7) sur l'activité des catalyseurs et sur le taux d'abattement de COT. Le pH de la solution phénolique a été ajusté avant la mise en suspension du catalyseur.

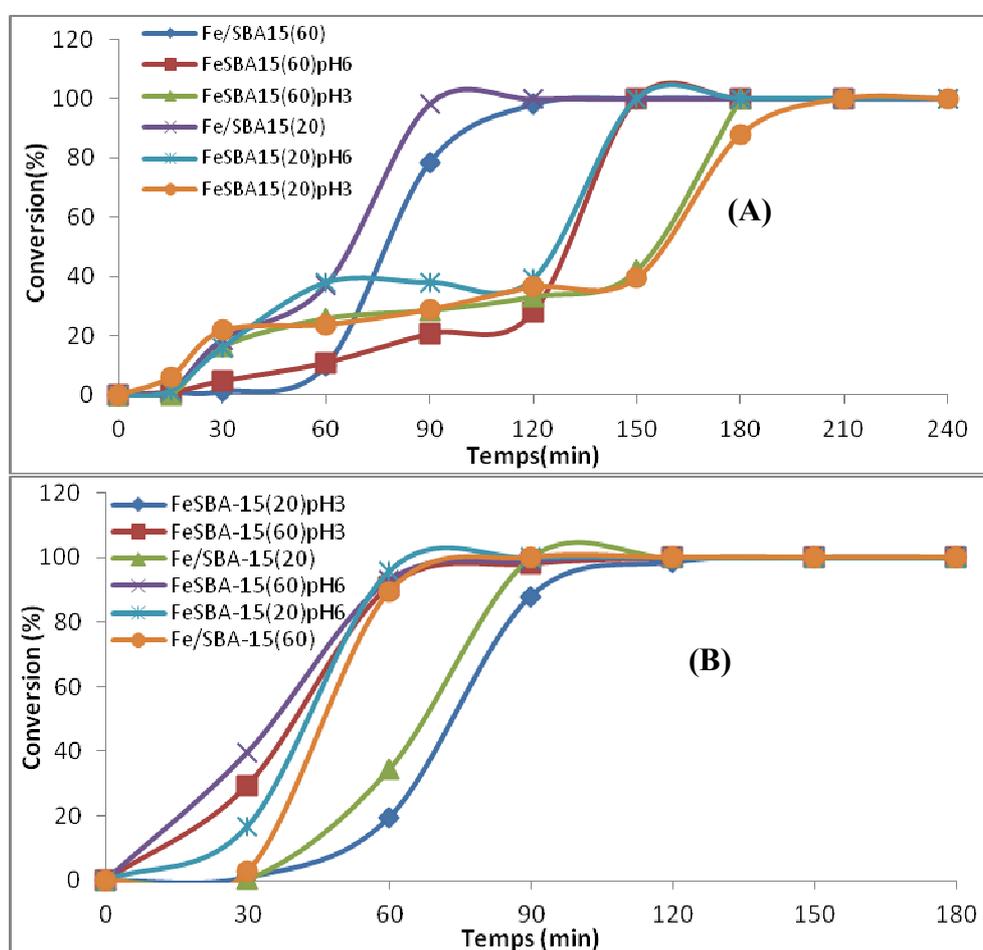


Figure IV.B.9 : Evolution de la conversion du phénol sur les matériaux mésoporeux à base de fer
(A) pH= 6 -7, (B) pH= 3

A pH=6-7, bien que totale dans tous les cas après 4h de réaction (Figure IV.B.9.A), la conversion du phénol est plus rapide sur les catalyseurs préparés par voie post-synthétique que sur les catalyseurs préparés par synthèse directe. Il faut souligner que les catalyseurs préparés par synthèse directe en ajustant le pH à 6 sont plus actifs que ceux préparés par synthèse directe en ajustant le pH à 3. Par contre, l'abattement de COT est plus faible pour les catalyseurs préparés par voie post-synthétique que pour ceux préparés par synthèse directe (Tableau IV.B.4). La plus grande activité des catalyseurs préparés par voie post-synthétique peut être directement liée à la forte lixiviation des espèces de fer dans le milieu réactionnel (Tableau IV.B.4) impliquant que le processus n'est pas totalement hétérogène.

A pH=3, les catalyseurs sont beaucoup plus actifs qu'à pH=6-7, une conversion totale est atteinte pour tous les catalyseurs après 2h de réaction ce qui conforte le fait que le processus n'est pas totalement hétérogène. Pour le procédé Fenton homogène, le fait généralement observé que le pH optimal pour la réaction de Fenton soit de 3 est principalement dû à la spéciation du Fe(III) plutôt qu'à celle du Fe(II). Pour des pH compris entre 2 et 2,5, les complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ coexistent en proportions égales et leurs concentrations relatives atteignent un maximum à pH = 3 [65].

A partir de pH = 3, des colloïdes commencent à se former. La précipitation commence avec la formation des dimères qui polymérisent et continue en raison de la très faible solubilité des hydroxydes ferriques amorphes [66]. Il apparaît donc que l'effet dû au pH sur les réactions de Fenton est important, le pH optimal généralement observé étant compris entre 2,5 et 4. Oliveira et al. [67] ont étudié la dégradation du 2,4-dichlorophenol(DCP) en fonction du pH par le procédé Fenton homogène ; ils ont trouvé que le pH optimal est de 3,5. Shukla et al. [49] ont également rapporté que la dégradation du 2,4-dichlorophenol(DCP) sur les catalyseurs Fe/SBA-15 est optimale à pH= 3.

Il est important de noter que pour les catalyseurs synthétisés par voie hydrothermale, les taux d'abattement de COT sont plus importants à pH=6 bien que ces catalyseurs soient plus actifs à pH=3 ; le meilleur taux d'abattement de COT est obtenu pour le catalyseur de rapport Si/Fe=60 et synthétisé par voie directe par ajustement de pH=6 ce qui peut être en partie attribué à la meilleure dispersion des espèces de fer (Tableau IV.B.4) comme cela a été rapporté par d'autres auteurs [46].

Il faut toutefois noter que les tailles des particules des espèces de fer notamment pour le catalyseur Fe/SBA-15(60) et FeSBA-15(60) (synthétisé à pH6) sont très voisines ce qui nous laisse penser que le meilleur taux d'abattement de COT observé pour le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH6 n'est pas seulement dû à la taille des particules mais également à la nature, la localisation et la teneur des espèces actives supportées.

Pour les catalyseurs synthétisés par voie post-synthétique, les taux d'abattement de COT à pH=6-7 et 3 sont similaires (Tableau IV.B.4).

Le Tableau IV.B.4 montre que les taux de lixiviation des espèces actives, à pH=6-7 et 3 sont similaires pour les catalyseurs synthétisés par voie post-synthétique. Il est connu que la formation d'espèces extra-réseau est plus importante lorsque le métal est introduit par voie post-synthétique que par voie directe. Les espèces de fer extra-réseau sont plus facilement lixiviées que le fer inséré dans le réseau ce qui explique le taux de lixiviation important même à pH faiblement acide. Il faut noter que pour les catalyseurs synthétisés par voie directe (pH=3 et 6) et de rapport Si/Fe=20, le taux de lixiviation des espèces actives est triplé lorsque le pH varie de 6-7 à 3 ce qui est probablement dû à un effondrement partiel de la structure en milieu fortement acide ; les résultats DRX ont montré que ces 2 catalyseurs sont moins bien ordonnés que les autres catalyseurs. La dépendance entre la quantité de fer lixiviée et les concentrations en agents complexants (hydroquinone, catéchol, ...) n'est cependant pas à écarter.

Tableau IV.B.4 : Taux d'éluion du fer et taux d'abattement de COT pour les matériaux mésoporeux à base de fer

Catalyseur	Taille des particules d (nm)	Elution du fer %		COT %	
		pH 6-7	pH 3	pH 6	pH 3
Fe/SBA-15(20)	1,5	39	34,13	9,83	9,43
Fe/SBA-15(60)	1<d<1,5	34	33,33	16,35	16,35
FeSBA-15(20)pH6	1,5<d<2,5	17,1	53,8	30,10	7
FeSBA-15(60) pH6	1	14,5	19,7	45,68	14,5
FeSBA-15(20) pH3	1,5<d<3	4,5	12	35,76	23,63
FeSBA-15(60) pH3	1,5<d<3	1,02	9,1	23,21	12,23

IV.B.5.3: Oxydation du phénol par procédé Photo- Fenton

Le tableau IV.B.5 résume l'activité des catalyseurs à base de fer dans la photo-oxydation du phénol en milieu neutre en fonction du temps. Une conversion totale du phénol est observée après 10 à 15mn de réaction et les catalyseurs FeSBA-15 synthétisés à pH=6 (Si/Fe=20 et 60) et le catalyseur FeSBA-15 (20) synthétisé à pH=3 sont les plus actifs.

Les tableaux IV.B.4 et IV.B.5 montrent l'influence du rapport Si/Fe et de celle de la stratégie de synthèse sur les performances des catalyseurs dans la dégradation du phénol.

Pour les catalyseurs synthétisés par voie directe à pH= 3 et dont les tailles des particules d'oxyde de fer sont similaires, la diminution du rapport Si/Fe de 60 à 20 accélère l'oxydation du phénol et sa dégradation ce qui peut s'expliquer par une teneur plus élevée en OH[•] quand la teneur en fer augmente (eq IV.B.11-IV.B.14). Il faut cependant remarquer que cet effet n'est pas observé pour les catalyseurs préparés par voie directe à pH=6 et ceux préparés par voie post-synthétique. Il faut souligner que pour ces catalyseurs, les tailles des particules d'oxyde de fer sont légèrement plus faibles pour les catalyseurs de rapport Si/Fe=60 ; ceci montre que la dispersion des espèces actives reste un facteur clé dans l'oxydation du phénol par procédé Fenton et Photo- Fenton. Il faut noter que le meilleur abattement de COT est obtenu pour le catalyseur Fe/SBA-15 (60). Il a été reporté que l'activité des catalyseurs par le procédé photo-Fenton peut être influencée par la surface spécifique du catalyseur, sa structure, la dispersion des espèces actives ou de la densité des hydroxyles de surface [68]. Le tableau IV.B.5 montre que l'activité des catalyseurs que nous avons préparés n'est pas corrélée à la surface spécifique.

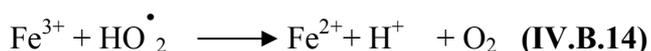
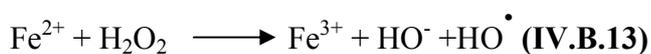
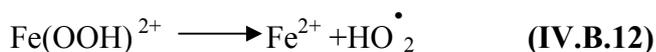


Tableau IV.B.5 : Performances catalytiques des matériaux mésoporeux à base de fer

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des particules (nm)	t (min)	X _{Phenol} (%)	Elution du fer (%)	COT (%)
Fe/SBA-5(20)	732	1,5	0	0	33,3	13,3
			5	93,9		
			10	98,7		
			15	100		
Fe/SBA-5(60)	601	1<d<1,5	0	0	11,8	16,3
			5	84,0		
			10	96,2		
			15	100		
FeSBA-15(20) pH6	822	1,5<d<2,5	0	0	22,5	5,3
			5	90,5		
			10	100		
			15	100		
FeSBA-15(60) pH6	623	1	0	0	15,9	7,3
			5	90,0		
			10	100		
			15	100		
FeSBA-15(20) pH3	502	1,5<d<3	0	0	17,0	11,4
			5	90,7		
			10	100		
			15	100		
FeSBA-15(60) pH3	895	1,5<d<3	0	0	15,0	9,6
			5	79,2		
			10	96,7		
			15	100		

IV.2.7.3. Stabilité des catalyseurs aux cours des tests catalytiques successifs

Bien que le catalyseur FeSBA-15(20) synthétisé à pH=3 soit aussi actif et avec un meilleur taux d'abattement de COT par procédé photo-Fenton que le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH=6, nous avons choisi de tester la stabilité de ce dernier catalyseur car sa teneur en fer est beaucoup plus faible, sa synthèse se fait en milieu faiblement acide et il est mieux ordonné. La stabilité est étudiée au cours de trois cycles successifs dans l'oxydation du phénol par procédé Photo-Fenton en milieu neutre ; après chaque cycle le solide est filtré et séché à 60°C pendant une nuit. Le tableau IV.B.6 montre que le catalyseur reste très actif après 3 cycles successifs ; les taux d'abattement de COT sont similaires pour les 2 premiers cycles ; le taux d'abattement de COT pour le troisième cycle est légèrement supérieur aux deux premiers cycles.

Il est important de noter que le taux d'élution des espèces actives diminue au cours des cycles successifs. Cette diminution de la lixiviation des espèces actives permet de supposer l'existence d'une diversité de sites retenant les particules d'oxyde de fer avec des forces différentes ; on ne peut cependant pas écarter la dépendance entre la quantité de fer lixivié et les concentrations en agents complexants (hydroquinone, catéchol, ...).

Il ressort de cette étude que le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH=6 est un candidat potentiel dans la dégradation de polluants organiques par procédé photo-Fenton.

Tableau IV.B.6 : Stabilité du catalyseur FeSBA-15(60) pH=6 au cours de trois cycles successifs

FeSBA-15(60)	t (min)	X _{Phenol} (%)	Taux d'élution (%)	COT (%)
1 ^{er} Cycle	10	100	15,9	7,3
2 ^{ème} cycle	15	100	15	7,5
3 ^{ème} cycle	15	100	11,8	8,8

IV.3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène, et l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle, le phénol, par des réactions de type Fenton et photo Fenton

L'oxydation du toluène en phase gazeuse a été effectuée sur les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes mésoporeux (oxyde de cérium, oxyde de titane et oxyde de fer) ; l'influence des paramètres liés aux caractéristiques des catalyseurs -liées aux conditions de synthèse- sur les performances de ces catalyseurs a été étudiée.

Il faut tout d'abord noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO₂ et H₂O.

En comparant les performances des trois oxydes purs, l'oxyde de cérium est de loin le plus actif pour l'oxydation totale du toluène probablement en raison de sa grande capacité à stocker de l'oxygène ; l'activité des oxydes mésoporeux n'est pas corrélée à leur surface spécifique. Sur les catalyseurs Au /CeO₂, Au/TiO₂ et Au/Fe₂O₃, les performances catalytiques dépendent des conditions de synthèse des catalyseurs et de la nature de l'oxyde utilisé.

Les résultats exposés dans la première partie de ce chapitre montre que :

- ✓ l'évolution des activités de 1%Au/CeO₂ et 1%Au/Fe₂O₃ en fonction du taux de maturation est différente de celle de 1%Au/TiO₂ ; ceci peut s'expliquer en partie par la dispersion des particules d'or qui dépend du temps de maturation et de la nature de l'oxyde ; la teneur en oxygène de surface réductible est probablement un facteur important.
- ✓ l'activité des 3 catalyseurs en fonction de la concentration initiale de HAuCl₄ est corrélée au taux de dépôt de l'or ; elle est également corrélée à la dispersion des particules d'or pour les catalyseurs 1%Au/CeO₂ et 1%Au/TiO₂. Pour le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃, une caractérisation par MET est nécessaire pour voir s'il y'a corrélation entre la taille des particules d'or et l'activité des catalyseurs, les résultats DRX n'ayant pas mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or et ceci quelle que soit la concentration initiale utilisée.
- ✓ l'activité des catalyseurs diminue quand la température de calcination augmente ; cet effet est plus marqué sur le catalyseur 1%Au/CeO₂. L'évolution de l'activité des catalyseurs en fonction de la température de calcination est corrélée à la taille des particules d'or, la taille des cristallites d'or augmente quand la température de calcination augmente.

Les catalyseurs à base d'or supportés sur CeO₂ et TiO₂ préparés par DPU sont plus actifs que ceux préparés par DPNaOH ; l'activité est corrélée d'une part au taux de dépôt de l'or qui est plus important pour le DPU pour une même teneur en or visée (1%) et d'autre part, à la taille des particules d'or ; les activités des catalyseurs 1%Au/CeO₂ et 1%Au/TiO₂ sont exaltées quand la taille des particules diminue. Pour les catalyseurs à base d'or supportés sur Fe₂O₃, les activités des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(DPU) et 1%Au/Fe₂O₃(DPNaOH) sont similaires. Il semble probable que les particules d'or soient mieux dispersées sur le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) ce qui explique son activité similaire à celle du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) et ceci en dépit du taux de dépôt de l'or bien plus faible.

- ✓ les catalyseurs Au/CeO₂ sont les plus actifs quelle que soit la teneur en or visée. Ce résultat peut s'expliquer d'une part par les taux de dépôt de l'or plus importants sur CeO₂ et d'autre part par la meilleure dispersion des particules d'or comparativement aux autres catalyseurs. La meilleure activité est observée pour le catalyseur à 2% Au ; la taille des particules d'or étant la même que celle du catalyseur à 1%Au, l'exaltation de l'activité est due à la teneur en or qui est plus importante. Il faut toutefois souligner que la T₅₀ diminue que de 10°C pour une teneur en or deux fois plus importante.
- ✓ le catalyseur 1%Au/CeO₂ est très stable au cours de quatre cycles successifs et au cours du temps.

✓ la cérine mésoporeuse est un support potentiel pour les catalyseurs à base d'or pour l'oxydation totale des COV.

L'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle le phénol par des réactions de type Fenton et photo Fenton a été effectuée sur les catalyseurs FeSBA-15 synthétisés via différentes stratégies. Nous avons étudié l'influence du pH du milieu réactionnel et celle des paramètres liés aux caractéristiques des catalyseurs -liées aux conditions de synthèse- sur les performances de ces catalyseurs. Les résultats exposés dans la deuxième partie de ce chapitre montre que :

- l'effet dû au pH sur l'oxydation du phénol par procédé Fenton est important, les catalyseurs sont plus actifs à pH=3 qu'à pH=6 et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse de ces catalyseurs. Il est important de noter que pour les catalyseurs synthétisés par voie hydrothermale et quel que soit le pH de synthèse, les taux d'abattement de COT sont plus importants à pH=6 bien que ces catalyseurs soient plus actifs à pH=3 ; le meilleur taux d'abattement de COT est obtenu pour le catalyseur de rapport Si/Fe=60 et synthétisé par voie directe par ajustement de pH=6 ce qui peut être en partie attribué à la meilleure dispersion des espèces de fer. Il faut toutefois souligner que le meilleur taux d'abattement de COT observé pour ce catalyseur n'est pas seulement dû à la taille des particules d'oxyde de fer mais probablement aussi à la nature, la localisation et la teneur des espèces actives supportées. Pour les catalyseurs synthétisés par voie post-synthétique, les taux d'abattement de COT à pH=6 et 3 sont similaires. L'activité de ces derniers catalyseurs peut être directement liée à la forte lixiviation des espèces de fer dans le milieu réactionnel impliquant que le processus n'est pas totalement hétérogène.
- l'oxydation du phénol par procédé photo- Fenton a été effectuée en milieu neutre ; elle est bien plus rapide que par procédé Fenton. Une conversion totale du phénol est observée après 15mn de réaction pour tous les catalyseurs. Les performances catalytiques dépendent du rapport Si/Fe et de la taille des particules des espèces de fer, la taille des particules étant directement liée à la stratégie de synthèse des catalyseurs. Il faut toutefois souligner que la dispersion des espèces actives reste un facteur clé dans l'oxydation du phénol par procédé Fenton et Photo-Fenton. Les catalyseurs synthétisés par voie hydrothermale sont les plus actifs ; il faut toutefois noter que le meilleur abattement de COT est obtenu pour le catalyseur Fe/SBA-15(60). Les performances des catalyseurs que nous avons préparés ne sont pas corrélées à leur surface spécifique.

- le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH=6 est très actif et très stable au cours de trois cycles successifs. Il est important de noter que le taux d'éluion des espèces actives diminue au cours des cycles successifs ce qui montre que l'oxydation du phénol par procédé photo-Fenton sur ce catalyseur est en grande partie un processus hétérogène.

Il ressort de cette étude que le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH=6 est un candidat potentiel dans la dégradation de polluants organiques par procédé Fenton et photo-Fenton en milieu neutre. Il faut souligner que le taux de minéralisation reste à optimiser.

IV.4. References

- [1] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- [2] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, *Ozone-Sci Eng*, 17(1995) 183-194.
- [3] Fenton H.J.H, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899.
- [4] F.Haber, J.Weiss, *Proc. R. Soc.* 147 (1934) 332-351.
- [5] H.Gallard, J.De Laat, B.Legube New, *J. Chem.* 22 (1998) 263-268.
- [6] J.De Laat, G.T, Le ,B.Legube, *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.
- [7] G.Lopez-Cueto, M.Ostra, C.Ubide, J.Zuriarrain, *Anal. Chim. Acta* 515(2004) 109-116.
- [8] W.G.Bray, M.Gorin, Ferryl ion, *J. Am. Chem.Soc.* 54 (1932) 2134.
- [9] M.A. Tarr, *Environ .Sci .Pollut .control series*, 26 (2003)165-200.
- [10] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Envi.Sci. Technol.* 36(2006) 1-84; Erratum, 37(2007) 273-275.
- [11] J. J.Pignatello, Y.Sun, *Wat. Res*, 8 (1995) 1837-1844.
- [12] J. H.Sun, S. P .Sun, M. H.Fan, H. Q.Guo, L. P.Qiau, R. X.Sun, *J. Hazard. Mater*, 148 (2007) 172-177.
- [13] T.Krutzler, K.Bauer, *Chemosphere*, 38 (1999)2517-2532.
- [14] M. A.Behnajady, N.Modirshahla, F.Ghanbary, *J. Hazard. Mater*, 148(2007), 98-102
- [15] M. A.Oturan, M. C.Edelahi, N.Oturan, K.El Kacemi, J. J.Aaron, *Appl. Catal B*, 97 (2010), 82-89.
- [16] A.Santos, P.Yustos, S.Rodriguez, E.Simon, F.Garcia-Ochoa, *J. Hazard Mater*,146 (2007), 595-601.
- [17] P.Bautista, A. F.Mohedano, M. A.Gilarranz,, J. A.Casas, J. J.Rodriguez, *J Hazard.Mater*, 143 (2007), 128-134
- [18] G.Rupert,R.Bauer, G.Heisler, *J. Photoch. Photobio .A*, 73(1993) 75-78.
- [19] S.Bouafia-Chergui, N.Oturan, H. Khalaf, M. A.Oturan,*J. Environ .Sci .Health. A*, 45 (2010), 622-629.
- [20] M.Rodriguez, N.Abderrazik, S.Contreras, E.Chamarro, J.Jiménez, , S.Esplugas,, *Appl.Catal. B:Environmental*, 37 (2002) 131-137.
- [21] I.Gulkaya,G. A.Surucu, F. B.Dilek, *J. Hazard. Mater. B*, 136 (2006),763-769.
- [22] J.J.Pignatello, , *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992)944-951.
- [23] W.Z.Tang, C.P.Huang, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1996) 1371-1378.
- [24] A.Chakir Doctorat d'état. Université Mohammed V- Agdal - Rabat, 2002.
- [25] M. C.Edelahi, Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.

- [26] E.Brillas, B.Boye, I.Sirès, J.A.Garrido, R.M.Rodriguez, C.Arias, P-L.Cabot, C.Comninellis, ,
Electrochim.Acta 49 (2004) 4487-4496.
- [27] M.A.Oturan, J.J.Aaron, N.Oturan, J.Pinson, Pestic. Sci. 55(1999) 558-562.
- [28] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovo, M.R.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliveira,Quimica
Nova, 30(2007) 400-408.
- [29] R. Bauer, H. Fallmann, Res .chem .intermed, 23(1997) 341-354.
- [30] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, Catal. Today, 54(1999) 309.
- [31] G. Yu, W. Zhu, Z. Yang, Chemosphere, 37(1998) 487-494.
- [32] R.J. Bigda, Chem. Eng.Progress,91(1995) 62-66.
- [33] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.Rodriguez, J.Chem. Technol. Biot ,
83(2008) 1323-1338.
- [34] HD .Burros, LM.Canle, JA .Santaballa , S.Steenken J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 67
(2002)71-108.
- [35] S .Chiron, A .Fernandez-Alba, A .Rodriguez , E .Garcia-Calvo state-of-the-art. Water Res. 34
(1999) 366-377.
- [36] JL .Acero, FJ.Benitez, M.Gonzalez, R.Benitez ,Ind. Eng.Chem. Res.41(2002)4225-4232.
- [37] S. Hammami, Doctorat d'état. Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008
- [38]N.Alhayek, M.Doré, Wat.Res, 24(1990)973.
- [39]R.Molina,F.Martinez,J.A.Melero,D.H.Bremner,A.G.Chakinala,Appl.catal.B,66(2006)198.
- [40]J.A.Melero,G.Calleja,F.Martinez,R.Molina,Catal ;commun,7(2006)478.
- [41] F. Martinez, Y. Jhan, G. Stucky, J.L. Sotelo, G. Ovejero, J.A. Melero, Stud. Surf. Sci.
Catal. 142 (2002) 1109-1116.
- [42] K. Lázár, G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina,Stud. Surf.Sci. Catal. 154 (2004)
805-812.
- [43] G. Calleja, J.A. Melero, F. Martinez, R. Molina,Water Res. 39 (2005) 1741-1750.
- [44] F. Martinez, G. Calleja, J.A. Melero, R. Molina,Appl. Catal. B 60 (2005) 181-190.
- [45] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M.I. Pariente,Chem. Eng. J. 131 (2007) 245-
246.
- [46]L. Xiang, S. Royer, H. Zhang, J.-M. Tatibouët, J. Barrault, S. Valange,J .Hazard .Mater ,172
(2009) 1175-1184
- [47] J.A. Botas, J.A. Melero, F. Martinez, M.I. Pariente, Catal Today 149 (2010) 334-340.
- [48]H.Lim,J.Lee,S.Jin,J.Kim ,J.Yoon,T.Hyeon,Chem.commun (2006)463.
- [49] P. Shukla, S. Wang, H. Sun, H-M. Ang, M. Tadé, Chem. Eng. J, 164(2010) 255-260
- [50] S. E. Agarry, A. O. Durojaiye, B. O. Solomon, Int. J. Environ. Pollut 32 (2008) 12.

- [51] T. P. Kauppinen, T. J. Partanen, S. G. Hernberg, J. I. Nickels, R. A. Luukkonen, T. R. Hakulinen, E. I. Pukkala, *Brit. J. Ind. Med.* 50(1993) 143.
- [52] D. A. Eastmond, M. T. Smith, L. O. Ruzo, D. Ross, *Mol. Pharmacol.*, 30(1986) 674.
- [53] Z. EL Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. P. Tessonier, E. Vanhaecke, B. Louis, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu; *Appl. Catal. A*, 298(2006)194.
- [54] C. F. Cheng, M. D. Albo, J. Klouski. *Chem. Pyhys. Lett*, 250(1996)328.
- [55] F. Hamidi, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen(2005).
- [56] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin and R. Fricke, *Micro. Mater.*, 9(1997)133
- [57] S. Schwarz, D. R. Corbin, A. J. Vega, *Mater. Res. Soc. Symp. Procc*, 421(1996)137
- [58] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158(1996)486
- [59] A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramirez, R. Sheldon, *J. Catal.* 195(2000)287
- [60] Z. Sobalik, V. Vondrova, Z. Tvaruzkova, B. Wichterlova, *Catal. Today* 75(2002)347
- [61] J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, J. C. Groen, A. Doménech, G. Mul, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 214(2003)33
- [62] G. Lehmann, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 72(1970)279
- [63] H. H. Tippins, *Phys. Rev. B*, 1(1969)126.
- [64] K. R. Klostra, H. W. Zandbergen et H. Van Bebbum, *Catal. Letters*, 33(1995)157
- [65] J. De Laat, H. Gallard, *Environ. Sci. Technol.*, 33(1999) 2726-2732.
- [66] R. N. Sylva, The hydrolysis of iron (III), *Rev. Pure Appl. Chem.* 22,(1972) 115-130.
- [67] R. Oliveira, M. F. Almeida, L. Santos, L. M. Madeira, *Ind Eng Chem Res* 45(2006)1266.
- [68] D. W. Bahnemann, in: E. Pelizzetti, M. Schiavello (Eds.), *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, (1991)251-276

Conclusion générale

L'objet de ce travail était la préparation contrôlée des catalyseurs supportés sur oxydes mésoporeux afin de développer une application dans la dépollution de l'air et de l'eau. .

La première partie de ce travail a concerné la préparation contrôlée des catalyseurs Au/oxydes mésoporeux. Les oxydes mésoporeux TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 ont été préparés via deux stratégies de synthèse Soft et Hard template en utilisant respectivement le tribloc copolymère (Pluronic 123) et la SBA-15 comme agents structurants. Différentes techniques (ICP, DRX, MET, Adsorption d'azote, UV-VIS, RTP) ont été utilisées pour la caractérisation des catalyseurs en fonction du temps de maturation, de la concentration initiale de HAuCl_4 , de la température de calcination, de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH) et de la teneur en or.

Le taux de dépôt de l'or dépend de la concentration initiale de HAuCl_4 , de la méthode de préparation, de la teneur en or visée et de la nature du support ; les taux de dépôt de l'or sur TiO_2 et Fe_2O_3 augmentent lorsque la concentration du précurseur d'or augmente contrairement à ce qui est trouvé sur CeO_2 . Le DPU conduit à un meilleur taux dépôt de l'or sur CeO_2 et TiO_2 . A l'inverse, c'est le DPNaOH qui conduit à un meilleur taux de dépôt de l'or sur Fe_2O_3 . Ces résultats sont à relier à la spéciation des espèces or en solution en fonction du pH final de la solution ; l'espèce $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ dont la formation est favorisée quand le pH augmente, semble posséder sur les oxydes mésoporeux étudiés une cinétique d'adsorption plus lente par rapport aux espèces contenant du chlore.

Pour la teneur en or visée la plus élevée (4%), le taux de dépôt de l'or (DPU) est le plus faible et ceci quel que soit le support utilisé ce qui pourrait s'expliquer par le nombre limité de groupements à la surface des oxydes ; il faut cependant noter que les taux de dépôt de l'or sont plus importants sur CeO_2 et ceci quelle que soit la teneur en or visée dans ce travail ; la participation des lacunes d'oxygène présentes dans la structure de la cérine dans le mode de greffage semble évidente.

Pour la méthode DPU une dispersion plus importante des particules d'or sur CeO_2 et TiO_2 est obtenue pour des temps de maturation supérieurs à 2h ; le temps de maturation conditionne le pH de la préparation au fur et à mesure de la décomposition de l'urée. Un temps de maturation supérieur à 2 h semble nécessaire afin d'atteindre un pH suffisamment basique et d'éliminer efficacement le chlore résiduel car il est connu qu'un abaissement de la teneur en chlore est favorable à la formation de petites particules d'or. Il faut toutefois souligner qu'une caractérisation des catalyseurs par MET est nécessaire pour déterminer le temps de maturation nécessaire pour l'obtention d'une dispersion optimale des particules d'or sur les trois oxydes mésoporeux étudiés. Par ailleurs, plus la concentration initiale en HAuCl_4 est faible ($3,65 \times 10^{-4} \text{M}$), plus la dispersion des particules d'or sur CeO_2 est élevée.

Il faut noter que la dispersion des particules d'or sur TiO_2 et Fe_2O_3 semble rester élevée lorsque la concentration initiale en HAuCl_4 est plus importante ($3,65 \times 10^{-3} \text{M}$) ; les DRX n'ayant pas mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or contrairement à ce qui a été trouvé sur CeO_2 .

Pour la méthode DPU, les particules d'or sur TiO_2 et Fe_2O_3 résistent mieux au frittage que sur CeO_2 lorsque la température de calcination augmente de 400°C à 500°C . Il est à noter que sur TiO_2 et CeO_2 l'or est complètement réduit après calcination à 400°C et sur Fe_2O_3 après calcination à 500°C .

Comparativement au DPNaOH , le DPU conduit à une meilleure dispersion des particules d'or sur CeO_2 et TiO_2 ; une dispersion très élevée est obtenue (la taille moyenne des particules d'or est de 2nm) sur le catalyseur à 1% et 2% Au/CeO_2 . Sur Fe_2O_3 , le DPU et le DPNaOH conduisent à une dispersion élevée des particules d'or. Il faut noter que pour le DPNaOH , les particules d'or sont mieux dispersées sur Fe_2O_3 que sur CeO_2 et TiO_2 . Par ailleurs, pour la méthode DPU la plus faible dispersion des particules d'or sur CeO_2 , TiO_2 et Fe_2O_3 est obtenue pour la teneur en or visée la plus élevée (4%). Il est à noter que la présence de l'or facilite la réduction des trois oxydes mésoporeux étudiés.

La deuxième partie de ce travail a concerné l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène, et l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle, le phénol, par des réactions de type Fenton et photo Fenton.

L'oxydation du toluène en phase gazeuse a été effectuée sur les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes mésoporeux (oxyde de cérium, oxyde de titane et oxyde de fer) ; l'influence des paramètres liés aux caractéristiques des catalyseurs -liées aux conditions de synthèse- sur les performances de ces catalyseurs a été étudiée.

Il faut tout d'abord noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO_2 et H_2O . Les performances catalytiques dépendent des conditions de synthèse des catalyseurs et de la nature de l'oxyde utilisé :

- ✓ l'évolution des activités de 1% Au/CeO_2 et 1% $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ en fonction du temps de maturation est différente de celle de 1% Au/TiO_2 . Ceci peut s'expliquer en partie par la dispersion des particules d'or qui dépend du temps de maturation et de la nature de l'oxyde ; la teneur en oxygène de surface réductible est probablement un facteur important.
- ✓ l'activité des 3 catalyseurs en fonction de la concentration initiale de HAuCl_4 est corrélée au taux de dépôt de l'or ; elle est également corrélée à la dispersion des particules d'or pour les catalyseurs 1% Au/CeO_2 et 1% Au/TiO_2 ; le taux de dépôt de l'or et la dispersion dépendent de la concentration initiale et de la nature du support.

- ✓ l'activité des catalyseurs diminue quand la température de calcination augmente ; cet effet est plus marqué sur le catalyseur 1%Au/CeO₂. L'évolution de l'activité des catalyseurs en fonction de la température de calcination est corrélée à la taille des particules d'or et la taille des cristallites d'or augmente quand la température de calcination augmente.
- ✓ les catalyseurs à base d'or supportés sur CeO₂ et TiO₂ préparés par DPU sont plus actifs que ceux préparés par DPNaOH et ceci en raison d'un meilleur taux de dépôt de l'or et d'une meilleure dispersion des particules d'or. Pour les catalyseurs à base d'or supportés sur Fe₂O₃, les activités des catalyseurs 1%Au/Fe₂O₃(DPU) et 1%Au/Fe₂O₃(DPNaOH) sont similaires. Il semble probable que les particules d'or soient mieux dispersées sur le catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPU) ce qui explique son activité similaire à celle du catalyseur 1%Au/Fe₂O₃ (DPNaOH) et ceci en dépit du taux de dépôt de l'or bien plus faible.
- ✓ les catalyseurs Au/CeO₂ sont les plus actifs quelle que soit la teneur en or visée ; ce résultat peut s'expliquer d'une part par les taux de dépôt de l'or plus importants sur CeO₂ et d'autre part par la meilleure dispersion des particules d'or comparativement aux autres catalyseurs.
- ✓ le catalyseur 1%Au/CeO₂ est très actif et très stable au cours de quatre cycles successifs mais aussi au cours d'une réaction effectuée sur une longue période.

Il ressort de cette étude que la cérine mésoporeuse est un support potentiel pour les catalyseurs à base d'or pour l'oxydation totale des COV.

L'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle, le phénol par des réactions de type Fenton et photo Fenton a été effectuée sur les catalyseurs FeSBA-15 synthétisés via différentes stratégies : introduction du fer par voie post-synthétique et par voie hydrothermale en milieu faiblement et fortement acide respectivement à pH=6 et pH=3. L'oxydation du phénol par procédé photo-Fenton en milieu neutre est bien plus rapide que par procédé Fenton en milieu neutre et en milieu acide à pH=3 ; une conversion totale du phénol est observée après 10 à 15mn de réaction pour tous les catalyseurs. Les performances catalytiques dépendent du rapport Si/Fe et de la taille des particules des espèces de fer, la taille des particules étant directement liée à la stratégie de synthèse des catalyseurs.

Il faut toutefois souligner que la dispersion des espèces actives reste un facteur clé dans l'oxydation du phénol par procédé Fenton et Photo-Fenton. Le meilleur taux d'abattement de COT par procédé Fenton est obtenu pour le catalyseur de rapport Si/Fe=60 et synthétisé par voie directe par ajustement de pH=6. Pour le procédé photo-Fenton, le meilleur abattement de COT est obtenu pour le catalyseur synthétisé par voie post-synthétique Fe/SBA-15(60).

Il faut toutefois souligner que l'activité des catalyseurs synthétisés par voie post-synthétique peut être directement liée à la forte lixiviation des espèces de fer dans le milieu réactionnel impliquant que le processus n'est pas totalement hétérogène.

Le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH=6 est très actif et très stable au cours de trois cycles successifs. Il est important de noter que le taux d'éluion des espèces actives diminue au cours des cycles successifs ce qui montre que l'oxydation du phénol par procédé photo-Fenton sur ce catalyseur est en grande partie un processus hétérogène.

Il ressort de cette étude que le catalyseur FeSBA-15(60) synthétisé à pH=6 est un candidat potentiel dans la dégradation de polluants organiques par procédé Fenton et photo-Fenton en milieu neutre.

Les métaux supportés sur les oxydes réductibles montrent des interactions fortes ; la cérine étant un support réductible. Il serait par la suite intéressant de comparer l'activité des catalyseurs Au/CeO₂ mésoporeux dans l'oxydation du toluène avant et après traitement par NaCN. Ce traitement permet d'éliminer les particules d'or métallique ce qui nous permettrait de vérifier si d'autres espèces d'or sont des sites actifs dans cette réaction. Une caractérisation par XPS des catalyseurs après traitement par NaCN permettrait d'identifier ces espèces. Il serait également intéressant d'une part, de comparer les propriétés catalytiques de Au/cérine mésoporeuse à celles de Ag/ cérine mésoporeuse et d'autre part, d'étudier l'effet d'un mélange de COV au cours de son oxydation sur Au/cérine mésoporeuse; les COV étant principalement émis sous cette forme.

ملخص

جزئين إلى الأطروحة هذه في العمل ينقسم:
يختص الأول القسم بتحضير محفزات من الذهب نوع من ميزوبرية بمواد مدعم TiO_2 و CeO_2 Fe_2O_3 بواسطة
انواع مختلف التحضير. تشخيص في المستعملة التقنيات مختلف تبيين المحضرة لمحفزات ان
ترسب معدل يتعلق لذهب تركيز على HAuCl_4 الدعم طبيعة كذا و المحفز تحضير وطريقة
أكسدة في المواد هذه بتطبيق يتعلق الثاني القسم يعضو جزئي Toluène في وسط غازي
طرق كذا و لتفاعل هذا على المؤثرة لعوامل بدراسة قننا سالف المذكورة للمحفزات الفعالية على المحفز تحضير
سائل وسط في يعضو جزئي Phenol تفاعل بواسطة Fenton وعن 15 محفزات على FeSBA -انواع مختلف بواسطة
التحضير. أعدا FeSBA-15 بنسبة يتعلق Si/Fe و pH الوسط
الكلمات المفتاحية: ميزوبرية, FeSBA-15 , Fenton , Phenol , Toluène , TiO_2 و CeO_2 , Fe_2O_3 , SBA-15 .

Résumé

L'obtention de nanoparticules d'or nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support. Pour cela, le choix du support est très important. Le premier volet de la thèse concerne la préparation contrôlée des catalyseurs à base d'or supporté sur les oxydes mésoporeux réductibles TiO_2 , CeO_2 et Fe_2O_3 synthétisés via deux stratégies Soft et hard template en utilisant respectivement comme agents structurants le tribloc copolymère (Pluronic 123) et la silice mésoporeuse SBA-15. Les différentes techniques de caractérisation mettent bien en évidence que le taux de dépôt de l'or dépend de la concentration initiale de HAuCl_4 , de la méthode de préparation (DPU, DP NaOH), de la teneur en or visée et de la nature du support ; Ces résultats sont à relier à la spéciation des espèces or en solution en fonction du pH final de la solution. Les taux de dépôt de l'or sont plus importants sur CeO_2 et ceci quelle que soit la teneur en or visée dans ce travail. Une dispersion très élevée est obtenue (la taille moyenne des particules d'or est de 2nm) sur les catalyseurs à 1% et 2% Au/ CeO_2 préparés par la méthode DPU et calcinés à 400°C. Le deuxième volet de cette étude concerne l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle le toluène et l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle le phénol par des réactions de type Fenton et photo Fenton. Dans l'oxydation du toluène en phase gazeuse, les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes mésoporeux sont totalement sélectifs en CO_2 et H_2O . Les performances catalytiques dépendent des conditions de synthèse des catalyseurs et de la nature de l'oxyde utilisé ; le catalyseur 1% Au/ CeO_2 est très actif et très stable au cours de quatre cycles successifs et au cours du temps. L'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle le phénol par des réactions de type Fenton et photo Fenton a été effectuée sur les catalyseurs FeSBA-15 synthétisés via différentes stratégies : introduction du fer par voie post-synthétique et par voie hydrothermale en milieu faiblement et fortement acide respectivement à $\text{pH}=6$ et $\text{pH}=3$. Les performances catalytiques dépendent du rapport Si/Fe et de la taille des particules des espèces de fer, la taille des particules étant directement liée à la stratégie de synthèse des catalyseurs. Le catalyseur $\text{FeSBA-15}(\text{Si/Fe}=60)$ synthétisé à $\text{pH}=6$ est un candidat potentiel dans la dégradation de polluants organiques par procédé Fenton et photo-Fenton en milieu neutre.

Mots clés : oxydes mésoporeux, TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , nanoparticules d'or, oxydation du toluène, Fenton et photo Fenton

Abstract

Well dispersed gold nanoparticles are the key to obtain an active gold catalyst. Obtaining gold nanoparticles requires control of many parameters and understanding of the interaction mode between gold and the support. For this reason the choice of the support is very important. The first part of this thesis concerns the controlled preparation of gold catalysts supported on reducible mesoporous oxides TiO_2 , CeO_2 and Fe_2O_3 synthesized via two strategies Soft and Hard template using respectively triblock copolymer (Pluronic 123) and mesoporous silica SBA-15 as template. This study clearly shows that the gold loading depends on the initial concentration of HAuCl_4 , the method of preparation (DPU DP NaOH), theoretical gold content and the nature of the support. These results are to relate to the gold speciation which is a function of pH of the solution. The gold loading is higher on CeO_2 than on TiO_2 and Fe_2O_3 whatever the theoretical gold content. Very high gold dispersion is obtained (the gold particle size is 2 nm) on 1wt% and 2wt% Au/ CeO_2 prepared by DPU and calcined at 400°C. The second part of this study concerns the toluene oxidation in the gas phase on Au/mesoporous oxide catalysts and the Fenton and photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions by H_2O_2 on FeSBA-15 catalysts prepared following different synthesis routes, direct synthesis by adjusting pH at 3 and 6 and with post synthesis procedure. In the toluene oxidation in the gas phase Au/mesoporous oxide catalysts are totally selective for CO_2 and H_2O . The catalytic performances depend on the synthesis conditions of catalysts and the support; the 1wt% Au/ CeO_2 catalyst is very active and exhibits a long-term stability. In the Fenton and photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions the catalytic performances depend on the Si/Fe ratio and the particle size of the iron species, the particle size being directly related to the synthesis strategy of the catalysts. The catalyst $\text{FeSBA-15}(\text{Si/Fe} = 60)$ synthesized at $\text{pH} = 6$ is a potential candidate in the degradation of organic pollutants by Fenton and photo-Fenton process in neutral medium.

Key words: mesoporous oxides, TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , nanogold, oxidation, toluene, Fenton and photo Fenton