



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

Mention: Chimie

Par **Houeida ISSA HAMOUD**

---

Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique  
des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton

---

Soutenue publiquement le 15 décembre 2015 devant le jury composé de:

<b>Descorme Claude</b>	Directeur de Recherches CNRS, IRCELYON-Université de Lyon	<i>Rapporteur</i>
<b>Hanna Khalil</b>	Professeur des Universités, ENSCR- Rennes	<i>Rapporteur</i>
<b>Colbeau-Justin Christophe</b>	Professeur des Universités, LCP- Université de Paris-Sud	<i>Examineur</i>
<b>Keller Nicolas</b>	Chargé de recherche-ICPEES- ICPEES-Université de Strasbourg	<i>Examineur</i>
<b>Ruby Christian</b>	Professeur des Universités, LCPME-Université de Lorraine	<i>Examineur</i>
<b>Azambre Bruno</b>	Maître de Conférences-HDR LCP-A2MC, Université de Lorraine	<i>Directeur de thèse</i>
<b>Fingueneisel Gisèle</b>	Professeur des Universités, LCP-A2MC, Université de Lorraine	<i>Co-directeur de thèse</i>



## Résumé

Dans cette étude nous avons cherché à évaluer les paramètres et les mécanismes gouvernant la réactivité des catalyseurs à base de cérium lors de la dégradation des colorants textiles, seuls ou en mélange binaire, dans le cadre du procédé Fenton/photo-Fenton. Dans ce but, 5 séries de catalyseurs à base de cérium ont été testées pour déterminer les effets respectifs : (i) de la surface spécifique de  $\text{CeO}_2$  commercial ( $S_{\text{BET}} = 11, 101,5 ; 148 ; 235$  et  $284 \text{ m}^2/\text{g}$ ), (ii) du dopage au zirconium (oxydes mixtes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  avec différentes teneurs en cérium ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$ )), (iii) d'un traitement de sulfatation de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , et (iv) de l'imprégnation de  $\text{CeO}_2$  par différents métaux ( $M = \text{Ba}, \text{Bi}, \text{La}, \text{V}$  et  $\text{Mo}$ ). Les propriétés texturales, structurales et chimiques des catalyseurs à base de cérium étudiés ont été dans la plupart des cas caractérisées par porosimétrie à l'azote, DRX, Raman, XPS, FTIR/ATR, DR-UV-Vis et ATG.

Les cinétiques de décoloration et de minéralisation de l'Orange II en présence de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  dépendent fortement de la surface spécifique des catalyseurs ainsi que des paramètres opératoires (présence d'irradiation UV-Vis, pH, température, concentration initiale en catalyseur et en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Par comparaison avec les colorants pris séparément, l'adsorption compétitive de l'Orange II et de l'Acide Vert 25 sur les mêmes sites d'adsorption à  $\text{pH} = 3$  réduit les taux de dégradation des deux colorants en mélange. En revanche, l'association de l'Orange et du Vert de Malachite en paires d'ion, permet d'améliorer la cinétique apparente de dégradation du Vert de Malachite d'un facteur 5. Dans ce cas, la réaction de Fenton et la coagulation-floculation contribuent simultanément à l'élimination de deux colorants de charge opposée en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .

De plus, les performances des oxydes mixtes Ce-Zr dans le procédé Fenton hétérogène sont étroitement liées à leurs caractéristiques texturales, structurales et chimiques. Les analyses effectuées ont permis de vérifier les phases cristallines des oxydes mixtes de révéler la formation de solutions solides. Le traitement de sulfatation conduit à la diminution de la surface spécifique et l'augmentation de la taille des cristallites des oxydes riches en Ce. La dissolution de  $\text{CeO}_2$  lors de sulfatation suivie par formation d'une phase amorphe  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  à la surface du catalyseur a été mise en évidence. Le traitement de sulfatation ainsi que le dopage au Zr permettent d'augmenter la densité de surface en sites réduits Ce(III).

Les études en spectroscopies DR-UV-Vis, FTIR/ATR et Raman relatives à l'adsorption et l'activation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  par les oxydes mixtes ont permis de mettre en évidence l'existence d'espèces Ce-peroxo de surface, comme intermédiaires pour générer les radicaux hydroxyles. La détermination quantitative de ces espèces par TPD-MS s'est avérée utile pour mieux comprendre les performances catalytiques des oxydes mixtes modifiés ou non. La concentration en Ce de surface, la densité de défauts Ce(III) (augmenté par dopage et le traitement de sulfatation) et la surface spécifique semblent être à cet égard parmi les paramètres les plus influents sur l'activité. L'imprégnation de  $\text{CeO}_2$  par différents métaux n'a pas montré un impact positif sur la réactivité de ce matériau en procédé Fenton. Un mécanisme général d'activation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  a été proposé sur la base des résultats expérimentaux obtenus et la littérature.

De point de vue mécanistique, les analyses spectroscopiques par ATR/FTIR et UV-Vis montrent que l'adsorption de l'Orange II à la surface du catalyseur est fortement dépendante du pH du milieu et se fait par des interactions électrostatiques. Le mécanisme de dégradation de l'Orange II, en phase liquide et à la surface du catalyseur, a été étudié par différentes techniques (DR-UV-VIS et ATR/IR, HPLC et GC/MS).

**Mots-Clés:** espèces peroxo, oxydes mixtes de cérium-zircone, sulfatation directe, mélange binaire, Fenton.



## Abstract

In this work, the parameters and mechanisms governing the reactivity of cerium based materials towards the degradation of textile dyes, taken separately or in binary mixture, in Fenton/photo-Fenton process have been investigated. For this purpose, five sets of catalysts were performed in order to determine the respective effects of : (i) the specific surface area of commercial  $\text{CeO}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 11, 101,5 ; 148 ; 235$  and  $284 \text{ m}^2/\text{g}$ ); (ii) the zirconia doping ( $(\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  with different Ce content ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$ )); (iii) the treatment with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; and (iv) the impregnation of different metals in  $\text{CeO}_2$  ( $M = \text{Ba}, \text{Bi}, \text{La}, \text{V}$  and  $\text{Mo}$ ). The textural, structural and chemical properties of the studied ceria-based materials were systematically characterized by nitrogen porosimetry, Raman, XRD, XPS, ATR/FTIR, DR-UV-Vis and TGA.

Discoloration and mineralization kinetics of Orange II dye in presence of  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  system are strongly related to the surface area of catalysts and other parameters (UV-Vis irradiation, pH, temperature, concentration of catalyst and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). The presence of another dye with similar (Acid Green 25) or opposite charge (Malachite Green) can also influence the discoloration kinetics of Orange II. Comparing with single dye solutions, the degradation efficiency of both Orange II and Acid Green 25 were reduced in the mixture due to the competitive adsorption of both anionic dyes onto the same surface Ce sites. However, the discoloration of Malachite Green was enhanced in the presence of Orange II due to the simultaneous contribution of both coagulation/flocculation and Fenton-like process. It is suggested that a Malachite Green ion is electrostatically attracted by an Orange II ion at  $\text{pH} = 3$ .

In addition, the performance of the mixed oxides in the heterogeneous Fenton process is strongly related to their textural, structural and chemical properties. Briefly, characterizations by XRD and Raman spectroscopy indicate that these nanosized mixed oxides can be considered as good quality solid solutions and possess structural properties consistent with the known phase diagram of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . The sulfation treatment mostly affects the Ce rich catalysts by increasing the crystallite size and lowering the specific surface area. The dissolution of ceria during sulfation followed by formation of  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  amorphous phase on catalyst surface was investigated by UV-Vis and TGA analysis. Sulfation treatment as well as doping ceria with Zr increases the amount of reduced sites Ce (III) and defect sites.

DR-UV-Vis, FTIR/ATR and Raman spectroscopic studies for adsorption and activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on mixed oxides show the formation of surface Ce-peroxo species as intermediate to generate hydroxyl radicals. The relative amounts of these species on the mixed oxides and/or not modified was indirectly determined using TPD-MS, giving rather good indication about the performances of catalysts towards the degradation of dye. The concentration of surface Ce, the density of defects Ce(III) sites (increased by doping and sulfation treatment) and the surface area appear to be among the most important parameters affecting the catalytic activity. Impregnation of ceria with different metals did not show a positive effect on the reactivity of this material in Fenton process. A possible mechanism for the activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was discussed in details according to all the experimental results and to the literature.

From a mechanistic viewpoint, it is shown using FTIR/ATR and liquid UV-Vis spectroscopic measurements that the adsorption of the anionic dye is highly pH-dependent and proceeds via electrostatic interactions with surface metal centers. A possible pathway for Orange degradation is proposed on the basis of qualitative and quantitative detection of intermediate compounds, in liquid phase and on catalyst surface, using various techniques (FTIR/ATR, DR-UV-VIS, HPLC and GC/MS).

**Key-words:** peroxo species, ceria-zirconia mixte oxides, direct sulfation, binary mixtures, Fenton.



لن تنضج ثماري إلا في حينها.....

في الموسم الموعد.....

في الانتظار.....

الى أبي .. أهديك بعض من قليل . .



## *Remerciements*

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein de Laboratoire de Chimie et de Physique Approches Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) à l'Université de Lorraine, sous la direction du Dr. HDR. Bruno AZAMBRE et prof. Gisèle FINQUENEISEL. Je saisis cette occasion pour les remercier vivement pour m'avoir acceptée dans leur équipe, leur aide inestimable, leur compétence, leur grande expérience et les conseils qu'ils m'ont prodigués et m'ont permis de conduire ce travail jusqu'à son terme. Mes plus vifs remerciements à Bruno pour les discussions constructive, sa grande contribution à ce travail et sa disponibilité.

Monsieur Descorme, directeur de recherche à l'Université de Lyon, m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect. Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Hanna, Professeur des universités à Rennes, pour avoir accepté d'être le rapporteur de cette thèse. Monsieur Colbeau-Justin, Mr. Ruby et Mr. Keller, vous m'avez fait l'honneur d'avoir examiné ce mémoire, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Mr. Renard et Mme. Mallet, pour m'avoir donnée la possibilité de travailler en collaboration avec le laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME). Merci également pour les analyses XPS, le traitement des spectres ainsi que vos conseils et encouragements.

Je ne saurais également oublier de remercier Mr. Gleize, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour effectuer les analyses Raman et Mr. Franchetti pour m'avoir aidée, pour sa serviabilité et sa grande gentillesse.

Qu'il me soit permis de remercier tout les personnels de l'IUT à Saint-Avold, en particulier, Mr. Alain Koch, Mr. Lavalette et Mr. Antoine Piscopo, Epec et tous ceux et celles que j'oublie, pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail.

Je voudrais également remercier tout les doctorants à l'IUT. Un grand merci à Mohamad, Farah, Prisca, Cédric et Mouheb pour leur aide, leur amitié et les bons moments passés ensemble. Je ne saurais terminer sans remercier vivement mes parents, Joséphine, Bernadette, Mariana, Issa et mon fiancé Houssein, pour leur immense soutien dans les moments opportuns.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



## Liste des abréviations

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

COT : Carbone Organique Total

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

CT : Carbone Total

$k_{app}$  : Constante de vitesse apparente

POA : Procédé d'Oxydation Avancée

T : Température

$p_k$  : Constante d'acidité

$\lambda$  : Longueur d'onde

K : Kelvin

PCN : Point de Charge Nulle

$C_0$  : Concentration initiale

P : Pression

$P_0$  : Pression relative

D : Taille des cristallites

$S_{BET}$  : Surface spécifique

$E_a$  : Energie d'activation

E : Energie d'adsorption

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DR-UV-Vis : Spectroscopies en  
Réflexion Diffuse

ATR/IR : Attenuated Total Reflexion

TPD-MS : Desorption à Température  
Programmée couplée à la  
Spectrométrie de Masse.

DRX : Diffraction des rayons X

XPS : Spectroscopie de photoélectrons  
X

## Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

<b>CHAPITRE I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>5</b>
---	----------

1. Les procédés classiques de traitement des eaux .....	5
1.1. Adsorption sur charbon actif .....	5
1.2. Traitements chimiques .....	6
1.3. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation .....	6
1.4. Conclusion sur les procédés classiques.....	7
2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux.....	7
2.1. Généralités sur les POA.....	7
2.2. Classification des POA.....	9
2.2.1. Procédés basés sur l'ozonation .....	9
2.2.2. Procédés basés sur le réactif de Fenton .....	9
2.2.3. Procédés basés sur un semi-conducteur .....	10
2.2.4. Procédés basés sur l'électro-oxydation .....	11
2.3. Performances des différents POA.....	11
2.4. Conclusion sur les POA .....	13
3. Procédés Fenton en phase homogène .....	14
3.1. Fenton classique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	14
3.1.1. Principales réactions en l'absence de polluants organiques .....	14
3.1.2. Principales réactions en présence de polluants organiques.....	16
3.2. Fenton modifié.....	18
3.2.1. Procédé photo-Fenton .....	18
3.2.2. Procédé électro-Fenton .....	18
3.2.3. Procédé sono-Fenton .....	19
3.3. Les espèces réactives intervenant dans le procédé Fenton .....	19
3.3.1. Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) .....	20
3.3.2. Les radicaux $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ .....	20
3.3.3. Les ions ferryles ( $\text{FeO}^{2+}$ ) .....	20
3.3.4. L'oxygène atmosphérique ( $\text{O}_2$ ) .....	21
3.4. Approche cinétique lors du procédé Fenton .....	21
3.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton .....	22
3.5.1. Effet de la concentration initiale en catalyseur .....	22
3.5.2. Effet de la concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	22
3.5.3. Effet du rapport $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ .....	23
3.5.4. Effet du mode d'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	24
3.5.5. Effet de la température.....	25
3.5.6. Effet des ions inorganiques .....	25



3.5.7.	<i>Effet des sous-produits de dégradation</i> .....	28
3.5.8.	<i>Effet du pH</i> .....	28
<b>3.6.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>30</b>
4.	Procédé Fenton en phase hétérogène .....	31
<b>4.1.</b>	<b>Catalyseurs solides contenant du fer</b> .....	<b>31</b>
4.1.1.	<i>Minéraux du fer</i> .....	31
4.1.2.	<i>Argiles pontées au fer</i> .....	33
4.1.3.	<i>Zéolites échangées au fer</i> .....	33
4.1.4.	<i>Fer supporté sur silice mésoporeuse</i> .....	34
4.1.5.	<i>Oxydes mixtes</i> .....	34
<b>4.2.</b>	<b>Mécanisme de la réaction de Fenton en phase hétérogène</b> .....	<b>35</b>
<b>4.3.</b>	<b>Développement de catalyseurs de Fenton non-ferreux</b> .....	<b>36</b>
5.	Choix du système étudié .....	39
<b>5.1.</b>	<b>Choix des catalyseurs à base de cérium</b> .....	<b>40</b>
5.1.1.	<i>Oxyde de cérium pur</i> .....	40
5.1.2.	<i>Oxydes mixtes de cérium-zircone</i> .....	41
5.1.4.	<i>Application des oxydes de cérium simples et mixtes</i> .....	42
<b>5.2.</b>	<b>Choix du polluant modèle</b> .....	<b>44</b>
6.	Conclusions.....	45

## **CHAPITRE II : Partie expérimentale**.....**52**

1.	Produits chimiques.....	52
2.	Catalyseurs solides.....	53
<b>2.1.</b>	<b>Oxydes mixtes de cérium-zircone</b> .....	<b>53</b>
<b>2.2.</b>	<b>Oxyde de cérium de différentes surfaces spécifiques</b> .....	<b>54</b>
<b>2.3.</b>	<b>Oxyde de cérium imprégné par différents métaux</b> .....	<b>54</b>
3.	Techniques de caractérisation .....	54
<b>3.1.</b>	<b>Diffraction des rayons X</b> .....	<b>55</b>
<b>3.2.</b>	<b>Spectroscopie Raman</b> .....	<b>56</b>
<b>3.3.</b>	<b>Porosimétrie à l'azote</b> .....	<b>57</b>
<b>3.4.</b>	<b>Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)</b> .....	<b>59</b>
<b>3.5.</b>	<b>Spectroscopie infrarouge ATR/IR</b> .....	<b>61</b>
<b>3.6.</b>	<b>Spectroscopie UV-Visible</b> .....	<b>62</b>
<b>3.7.</b>	<b>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</b> .....	<b>65</b>
<b>3.8.</b>	<b>Désorption à Température Programmée couplée à la Spectrométrie de Masse (TPD/MS)</b> .....	<b>66</b>

<b>3.9. Mesure du Point de Charge Nulle (PCN).....</b>	<b>68</b>
4. Adsorption des colorants textiles .....	68
<b>4.1. Détermination des capacités d'adsorption.....</b>	<b>68</b>
<b>4.2. Effet du pH .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3. Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>70</b>
<b>4.4. Isotherme d'adsorption en phase liquide.....</b>	<b>71</b>
5. Dégradation des colorants textiles .....	72
<b>5.1. Suivi de la décoloration par spectroscopie UV-Vis.....</b>	<b>72</b>
<b>5.2. Suivi de la minéralisation par mesure du Carbone Organique Total (COT) .....</b>	<b>77</b>
6. Adsorption du peroxyde d'hydrogène .....	78
<b>6.1. Dosage par manganimétrie.....</b>	<b>78</b>
<b>6.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel .....</b>	<b>78</b>
7. Mise en évidence des radicaux .....	80
8. Suivi analytique des produits intermédiaires de dégradation .....	81
<b>8.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) .....</b>	<b>83</b>
<b>8.2. Chromatographie gazeuse à Spectrométrie de Masse (GC/MS) .....</b>	<b>87</b>

### **CHAPITRE III :**

#### **Dégradation de l'Orange II en présence du système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....91**

1. Caractérisation des oxydes de cérium commerciaux .....	91
2. Dégradation de l'OII en présence du système CeO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	94
<b>2.1. Décoloration et minéralisation du colorants dans les conditions standards.....</b>	<b>94</b>
<b>2.2. Stabilité de CeO<sub>2</sub> en milieu acide.....</b>	<b>96</b>
<b>2.3. Dégradation d'OII en présence du sel de cérium : phase homogène.....</b>	<b>97</b>
3. Influence des conditions opératoires sur la dégradation de l'OII .....	98
<b>3.1. Effet de l'irradiation UV-Visible .....</b>	<b>99</b>
3.1.1. <i>Sans catalyseur.....</i>	99
3.1.2. <i>Avec catalyseur.....</i>	100
3.1.3. <i>Mise en évidence des radicaux.....</i>	101
<b>3.2. Effet du pH .....</b>	<b>104</b>
<b>3.3. Effet de la température.....</b>	<b>106</b>
<b>3.4. Effet de la surface spécifique de CeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>107</b>
<b>3.5. Effet de la concentration initiale en catalyseur .....</b>	<b>108</b>

3.6. Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène .....	109
3.6.1. Effet de la décoloration de l'Orange II.....	109
3.6.2. Suivi cinétique de la décomposition d' $H_2O_2$ .....	111
3.7. Conclusion .....	112
4. Adsorption de peroxyde d'hydrogène sur $CeO_2$ .....	112
4.1. Formation des espèces $Ce(IV)$ -peroxo .....	112
4.1.1. Analyse par DR-UV-Vis.....	113
4.1.2. Analyse par spectroscopie Raman.....	114
4.2. Réactivité des espèces $Ce(IV)$ -peroxo en procédé Fenton .....	117
4.3. Etude semi-quantitative des espèces $Ce(IV)$ -peroxo.....	119
4.3.1. Effet de la surface spécifique.....	120
4.3.2. Effet de la concentration initiale en $H_2O_2$ .....	121
4.4. Proposition d'un mécanisme d'activation de peroxyde d'hydrogène par la cérine .....	122
4.5. Conclusions.....	124
5. Adsorption de l'Orange II sur $CeO_2$ .....	125
5.1. Adsorption en fonction du pH .....	125
5.2. Cinétique d'adsorption.....	127
5.3. Isotherme d'adsorption .....	129
5.4. Etude spectroscopique en phase adsorbée.....	130
5.5. Conclusions.....	133
6. Etude de l'interaction entre $H_2O_2$ et le colorant à la surface du catalyseur .....	134
6.1. Adsorption compétitive en phase liquide.....	134
6.2. Interaction en phase adsorbée .....	136
7. Etude des produits de dégradation de l'Orange II .....	138
7.1. Détection et évolution cinétique des intermédiaires de dégradation en phase liquide.....	138
7.1.1. Evolution des spectres UV-Visible pendant la réaction de Fenton.....	138
7.1.2. Cinétique d'apparition des produits d'oxydation.....	141
7.2. En phase adsorbée.....	147
7.2.1. Suivi de l'évolution de l'Orange II adsorbé par DR/UV-Vis.....	147
7.2.2. Suivi de l'évolution de l'Orange II adsorbé par ATR/IR.....	149
7.3. Mécanisme global.....	150
8. Conclusions.....	152

## CHAPITRE IV :

### Dégradation d'un mélange de deux colorants en présence du système $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .....157

Introduction.....	157
1. Etude préliminaire sur l'adsorption des colorants individuels.....	158
1.1. Cinétiques d'adsorption .....	159
1.2. Effet du pH .....	162
1.3. Isothermes d'adsorption.....	164
1.4. Conclusions.....	166
2. Mélange de deux colorants de même charge : OII/AV 25.....	167
2.1. Etude des interactions entre OII et AV 25 en solution aqueuse à pH = 3.....	167
2.2. Cinétique d'adsorption du mélange OII/AV 25 à la surface de $\text{CeO}_2$ .....	168
2.3. Dégradation du mélange OII/AV 25 en présence du système $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	170
2.3.1. En présence de 0,0618 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	170
2.3.2. En présence de 0,116 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	172
2.4. Conclusions .....	173
3. Mélange de deux colorants de charge opposée : OII/VM.....	174
3.1. Coagulation/floculation de l'OII et du VM à pH = 3 .....	174
3.1.1. En absence du catalyseur.....	174
3.1.2. En présence du catalyseur .....	176
3.2. Dégradation du mélange OII/VM en présence du système $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .....	180
3.2.1. En présence de 0,0618 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	182
3.2.2. En présence de 0,12 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	186
3.3. Conclusions .....	186
4. Conclusions.....	187

## CHAPITRE V :

### Performances d'oxydes mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ modifiés par sulfatation ou imprégnation pour la dégradation de l'Orange II en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$ ..... 191

1. Etude des oxydes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ calcinés et sulfatés .....	191
1.1. Caractérisations des oxydes modifiés ou non .....	191
1.1.1. Analyse structurale par DRX .....	192
1.1.2. Analyse structurale et chimique par spectroscopie Raman .....	193
1.1.3. Analyse chimique par spectroscopie ATR/IR.....	197

1.1.4.	<i>Analyse texturale par porosimétrie par physisorption d'azote à 77 K</i> .....	199
1.1.5.	<i>Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons X</i> .....	202
1.1.6.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	207
1.1.7.	<i>Analyse en spectroscopie optique par DR-UV-Vis</i> .....	209
1.1.8.	<i>Analyse UV-Visible en phase liquide pendant la sulfatation</i> .....	212
1.1.9.	<i>Conclusions</i> .....	214
<b>1.2.</b>	<b>Dégradation de l'Orange II en présence des oxydes mixtes calcinés et sulfatés</b> .....	<b>216</b>
1.2.1.	<i>Décoloration de l'OII à l'obscurité et sous irradiation UV-Vis</i> .....	216
1.2.2.	<i>Production des radicaux hydroxyles</i> .....	219
<b>1.3.</b>	<b>Quantification des espèces adsorbées sur les oxydes mixtes calcinés et sulfatés</b> .....	<b>220</b>
1.3.1.	<i>Quantification de l'Orange II adsorbé sur les oxydes calcinés et sulfatés</i> .....	221
1.3.2.	<i>Adsorption et activation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les oxydes calcinés et sulfatés</i> .....	222
<b>1.4.</b>	<b>Discussion</b> .....	<b>230</b>
1.4.1.	<i>Effet de la composition des solutions solides en rapport à l'OSC de coeur et de surface</i> .....	228
1.4.2.	<i>Effet de la sulfatation sur les performances catalytiques</i> .....	229
1.4.3.	<i>Effet « scavenger » des oxydes pour les radicaux formés</i> .....	231
<b>2.</b>	<b>Réactivité de catalyseurs au cérium imprégnés par différents métaux</b> .....	<b>231</b>
<b>2.1.</b>	<b>Oxydes imprégnés au fer</b> .....	<b>232</b>
<b>2.2.</b>	<b>Cérine imprégnée aux différents métaux</b> .....	<b>233</b>
2.2.1.	<i>Propriétés structurales</i> .....	233
2.2.2.	<i>Propriétés texturales</i> .....	236
2.2.3.	<i>Propriétés chimiques et optiques</i> .....	236
2.2.4.	<i>Décoloration de l'Orange II en présence de la cérine imprégnée</i> .....	237
<b>3.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>238</b>
	<b>Conclusion générale</b> .....	<b>244</b>
	<b>Annexe</b> .....	<b>248</b>

# Introduction générale

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), basés sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles très oxydants, ont démontré leur efficacité dans le traitement de nombreux types d'effluents organiques en phase aqueuse. A cet égard, le principe du procédé Fenton en phase homogène consiste à initier des réactions d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en vue de générer des espèces radicalaires réactives ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Bien qu'ayant démontré son efficacité pour la minéralisation quasi-totale d'eaux chargées en polluants, le procédé Fenton conventionnel présente l'inconvénient d'être applicable à un domaine étroit de pH. A  $\text{pH} > 3-4$ , le fer est susceptible de précipiter sous forme de boues d'hydroxydes, ce qui demande des coûts de traitement supplémentaires et limite l'utilisation pérenne du procédé. L'application du procédé Fenton en phase hétérogène, c'est-à-dire en présence de catalyseurs solides, apparaît donc comme une alternative intéressante permettant une régénération plus aisée du catalyseur et éventuellement de travailler à pH neutre voire basique. Ces dernières années, de nombreux oxydes, oxydes mixtes et catalyseurs supportés ont fait l'objet d'études académiques pour étendre le champ d'application du procédé, avec plus ou moins de succès [1,2,3,4].

La plupart des systèmes actifs connus utilisent des phases actives cationiques pouvant évoluer facilement entre des états d'oxydation différents ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  ;  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ ) en présence d'eau oxygénée et de rayonnements UV-visible, par analogie avec le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . A cet égard, l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , est connu pour présenter une non-stoechiométrie en oxygène dans certaines conditions, en lien avec sa capacité à facilement alterner entre les degrés d'oxydation +III et +IV et sa structure fluorite. Cette faculté à stocker et relarguer réversiblement des oxygènes actifs (OSC) a été exploitée depuis les années 80-90 dans de nombreuses réactions d'oxydo-réduction en phase gazeuse à moyenne-haute température. De plus, la stabilité thermique et la mobilité des oxygènes de la cérine peuvent être considérablement améliorée en présence de nanocristallites de petite taille ou encore par dopage avec certains ions polyvalents ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ). De nos jours, les catalyseurs et promoteurs à base de cérium sont largement utilisés en dépollution automobile, mais aussi pour la production d'hydrogène, de combustibles synthétiques et d'énergie à partir de différentes sources.

Cependant, l'utilisation d'oxydes de cérium ou d'oxydes mixtes dopés pour des réactions catalytiques en phase liquide ou à des températures proches de l'ambiante reste très limitée. Ces 5 dernières années, quelques-uns de ces systèmes ont cependant fait l'objet d'études pour le traitement des lixiviats de décharge et de colorants textiles par le procédé Fenton. Ces études ont suggéré qu' $\text{H}_2\text{O}_2$  réagit spécifiquement avec les défauts  $\text{Ce}^{3+}$  pour former des

espèces peroxydes de surface, qui serviraient d'intermédiaires vers la formation de radicaux plus réactifs. A l'inverse, il a également été montré que l'oxyde de cérium peut agir comme antioxydant par capture des radicaux libres dans les cellules biologiques, ce qui fait qu'au final, les aspects mécanistiques des oxydes de cérium avec  $H_2O_2$  et les radicaux sont encore mal compris.

A cet égard, l'équipe « dépollution » du LCP-A<sub>2</sub>MC s'intéresse depuis une dizaine d'années à l'influence des aspects structuraux et chimiques de catalyseurs à base de cérine-zircone modifiée sur leur réactivité dans différentes réactions, comme la réduction catalytique des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrocarbures, l'oxydation des suies diesel assistée par les NO<sub>x</sub> ou encore l'oxydation de colorants textiles en présence d' $H_2O_2$  par des systèmes supportés  $Fe^{x+}/Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Du point de vue des applications en Fenton hétérogène, les travaux initiés lors des stages de Master de Mrs Westermann (2009) et Scheibe (2012) ont permis de montrer que les catalyseurs supportés à base de fer et cérine, modifiés ou non par un traitement de sulfatation préalable, étaient en général très actifs pour la décoloration et la minéralisation d'un colorant azo modèle, l'Orange II. Comme attendu, la réactivité de ces catalyseurs supportés semble étroitement liée à la fois à leurs caractéristiques structurales et compositionnelles, mais également au relargage d'une partie du fer supporté en solution, qui devient important à pH acide (< 3). Lors de ces premiers travaux, il était difficilement possible de distinguer les processus se déroulant à l'interface catalyseur/solution de ceux en phase homogène (avec le fer relargué) et notamment la contribution des oxydes mixtes Ce-Zr dans la réactivité globale des catalyseurs préparés.

En raison aussi de certains aspects contradictoires existant sur la réactivité de  $CeO_2$  dans la littérature, nous avons voulu ainsi revenir lors de ces travaux de thèse à des systèmes plus simples, en se focalisant sur le rôle de la cérine et d'oxydes mixtes Ce-Zr dans la réaction de Fenton hétérogène. Pour la majorité de l'étude, une cérine commerciale de grande surface spécifique ainsi qu'une série d'oxydes mixtes, modifiés ou non par sulfatation, ont été utilisés. Le traitement de sulfatation avait pour objectif (en lien avec la thèse de L. Zenbourny) de modifier la réactivité de surface en diminuant la mobilité des oxygènes et par l'augmentation des propriétés acides. Trois colorants modèles, largement utilisés dans les industries textiles, ont été choisis dans cette étude : l'Orange II (OII), ainsi que des mélanges binaires de ce colorant avec l'Acide Vert 25 (AV 25) et le Vert de Malachite (VM). L'objectif principal de ce travail est d'évaluer les paramètres et les mécanismes gouvernants la réactivité des catalyseurs à base de cérium en procédé Fenton/photo-Fenton.



Ce travail est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par les polluants organiques : les procédés classiques et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).  
Après une mise au point des POA, nous nous sommes focalisés sur le procédé Fenton en phase homogène en détaillant les réactions mises en jeu ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de ce système. Nous avons ensuite présenté une synthèse bibliographique concernant l'application de différentes classes de matériaux solides en procédé Fenton en phase hétérogène, surtout en ce qui concerne l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) pur et dopé au Zr qui fait l'objet de notre étude.
- Dans le deuxième chapitre, sont présentés les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des catalyseurs à base de cérium, ainsi que la description des protocoles expérimentaux utilisés pour étudier l'adsorption et la dégradation des colorants textiles.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la réactivité du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  lors de la dégradation d'Orange II. En premier lieu, l'effet de certains paramètres opératoires (irradiation UV-Visible, pH, température, surface spécifique, concentrations en catalyseur et en peroxyde d'hydrogène) sur la cinétique de décoloration sera étudié. En second lieu, les processus impliqués dans l'adsorption d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface du catalyseur seront étudiés et un mécanisme complet d'activation sera proposé. Enfin, les modes d'adsorption de l'Orange II ainsi que ses sous-produits de dégradation en solution et en phase adsorbée seront identifiés afin d'aboutir à un mécanisme global de dégradation.
- En raison du nombre limité de travaux portant sur la dégradation de colorants en mélange, le quatrième chapitre a pour objectif général d'étudier la dégradation de mélanges binaires de deux colorant portant soit la même charge (OII/AV 25), soit des charges opposées (OII/VM) en présence du système Fenton  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Des études cinétiques et thermodynamiques seront menées sur l'adsorption des colorants seuls ou en mélange binaire.

- Le dernier chapitre porte sur la caractérisation fine ( étude des propriétés texturales, structurales et chimiques des catalyseurs par porosimétrie à l'azote, DRX, Raman, XPS, FTIR/ATR, DR-UV-Vis et ATG) et les performances en Fenton hétérogène de différents catalyseurs à base de cérium tels que : (i) les oxydes mixtes de cérium-zircone sans ou avec traitement par l'acide sulfurique (ii) ou d'autres systèmes plus exploratoires tels que des cérites supportées avec (M = La, V, Mo, Ba et Bi). Dans ce chapitre, nous essaierons d'établir des relations structure-propriétés entre les performances catalytiques et certains paramètres relatifs à ces matériaux.

- [1] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 1–26.  
[2] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review, *Applied Clay Science*, 47 (2010) 182–192.  
[3] Ai Ni Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269 (2011) 1–16.  
[4] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 275 (2014) 121–135.

# CHAPITRE I :

## Mise au point bibliographique

Les problèmes posés par la pollution des eaux et leur qualité sont à présent de plus en plus à l'ordre du jour ; longtemps négligés, ils ne peuvent plus être considérés comme accessoires. La dégradation de la qualité de l'eau à l'échelle mondiale fait appel au développement de différentes technologies de traitement afin de permettre le respect des normes de plus en plus exigeantes.

Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter les principales techniques appliquées au traitement de l'eau polluée telles que les procédés classiques et les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). En premier lieu, nous exposerons le principe, ainsi que les avantages/inconvénients de chaque procédé, avant de détailler le procédé Fenton en phase hétérogène. En dernier lieu, le choix des colorants textiles et des catalyseurs à base de cérium comme réactif de Fenton sera pleinement justifié.

### **1. Les procédés classiques de traitement des eaux**

Traditionnellement, différents traitements ont été mis en œuvre dans le but d'éliminer des polluants organiques. Parmi ces procédés, nous pouvons citer : l'adsorption sur charbon actif, les traitements chimiques (l'oxydation thermique, la chloration et l'ozonation), les traitements physico-chimiques (coagulation-floculation) et les traitements biologiques.

#### **1.1. Adsorption sur charbon actif**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus utilisés industriellement pour le traitement des micropolluants organiques et minéraux [1]. Ils sont composés de micro-cristallites élémentaires de graphite assemblées avec une orientation aléatoire. La surface de charbon actif est essentiellement non polaire. Dans ce sens, il est utilisé, de préférence, pour piéger les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Cependant, un caractère acide ou basique de la surface d'un charbon actif peut être obtenu par différents traitements physico-chimiques.

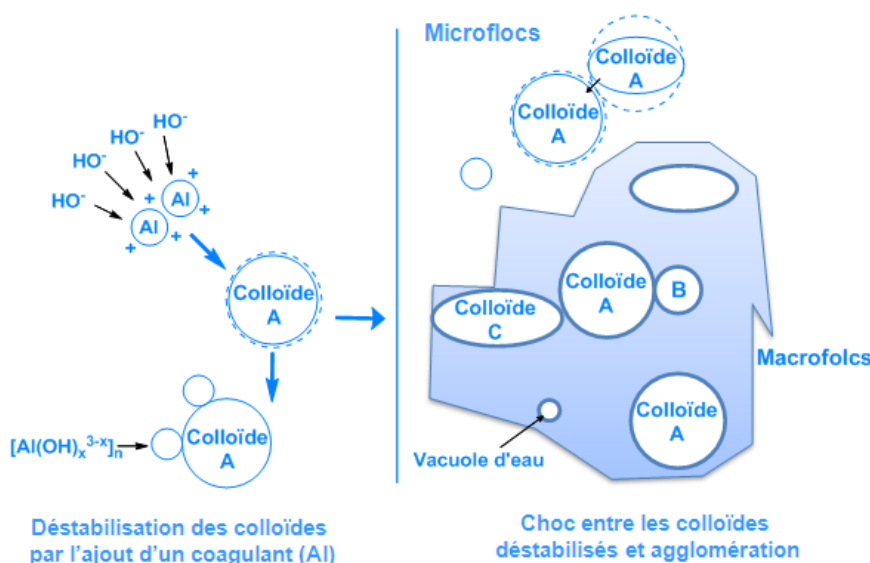
Les charbons actifs présentent d'excellentes propriétés texturales (grande diversité de la porosité (microporeux, mésoporeux et macroporeux), grande surface spécifique (500 à 1500 m<sup>2</sup>/g), large gamme de granulométrie), qui permettent d'expliquer leur grand pouvoir d'adsorption et leur application pour le traitement des effluents colorants textiles. Cependant, le charbon actif pose des problèmes d'élimination après usage et de saturation rapide ce qui demande des étapes de régénération très coûteuses en énergie. Afin d'éviter ces problèmes, de nombreuses études ont été menées pour remplacer le charbon actif par d'autres adsorbants tels que : les alumines activées, les gels de silice et les résines commerciales.

## 1.2. Traitements chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques classiques utilisent des oxydants puissants tels que le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), l'hypochlorite de sodium ( $\text{HClO}$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et le chlore ( $\text{Cl}_2$ ). L'application de ce procédé sur le traitement des eaux polluées permet d'augmenter la biodégradabilité du polluant sans affecter la teneur en Carbone Organique Total (COT). En effet, il a été démontré, que la décomposition de produits organiques est partielle dans certains cas, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que le polluant parent. En particulier, l'utilisation du chlore comme oxydant chimique, peut conduire à la formation de substances cancérogènes, notamment des dérivés organo-halogénés qui font l'objet de nombreux débats. Contrairement au peroxyde d'hydrogène, l'ozone moléculaire dissout est capable d'oxyder directement de nombreux composés organiques. Cependant, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide en dioxygène. Par conséquent, l'oxydation chimique par  $\text{O}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ , est de préférence mise en œuvre dans les conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (décomposition en radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ) [2].

## 1.3. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation

Ce traitement permet d'éliminer les matières en suspension et les particules colloïdales qui n'ont pas tendance à s'agglomérer naturellement à cause de la répulsion entre les particules portant la même charge. Ce procédé est divisé en deux étapes : la coagulation et la floculation (Fig. 1).



**Figure 1.** Principe de la coagulation-floculation [3].

La coagulation est basée sur la déstabilisation des particules colloïdales après l'ajout d'un ou plusieurs produits chimiques nommés coagulants. Les coagulants à base de fer ou d'aluminium ( $\text{FeClSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), réagissent avec les ions hydroxydes, formant ainsi des floes d'hydroxydes métalliques. Ces derniers s'adsorbent à la surface des colloïdes grâce à des interactions électrostatiques entraînant leur déstabilisation et leur agglomération sous forme de microflocs. Le pontage de ces microflocs, grâce à un adjuvant de floculation (polymères naturels, minéraux ou de synthèse), conduit à la formation de floes plus denses, volumineux et surtout facilement séparables par flottation ou décantation. Il est généralement recommandé de contrôler la concentration de floculant dans la solution. Une surdose du floculant ionique peut provoquer une inversion de charge et une restabilisation des particules colloïdales [4]. Bien qu'elle soit bien adaptée au traitement des effluents industriels chargés en colorants textiles, la coagulation-floculation est limitée par la formation des boues et le couplage obligatoire au traitement chimique.

### 1.4. Conclusion sur les procédés classiques

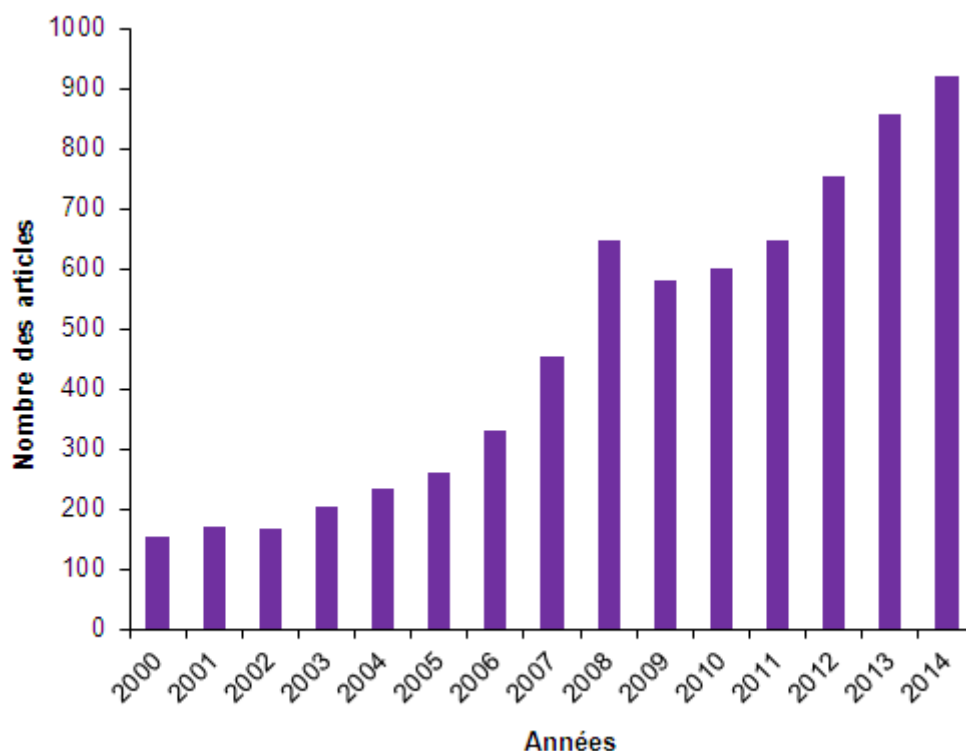
La facilité de mise en œuvre des procédés classiques et leur contribution à améliorer significativement la qualité de l'eau justifient leur large application au niveau industriel. Cependant, ces procédés ont leurs limites techniques et/ou économiques, en particulier pour les eaux fortement chargées en matières organiques, d'où la formation d'importantes quantités de boues toxiques. Pour éliminer efficacement les polluants organiques, il apparaît important de trouver des techniques complémentaires ou alternatives aux traitements classiques. Une voie possible est la mise en œuvre des Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

## 2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux

### 2.1. Généralités sur les POA

En 1987, Glaze a donné la définition suivante : « *Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* » [5]. Durant les dernières décennies, les POA ont été largement étudiés à l'échelle laboratoire (Fig. 2), et à l'échelle d'unité pilote semi-industrielle (étude de faisabilité sur sites, évaluation technico-économique). Ces procédés sont particulièrement appropriés pour le traitement d'effluents chargés en produits bio-récalcitrants, toxiques et/ou non-biodégradables. Ils peuvent être

utilisés également en prétraitement pour augmenter la biodégradabilité de certains composés [6].



**Figure 2.** Evolution du nombre d'articles sur les POA (source : web of science consulté le 11/05/2015).

Les POA présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés classiques tels que [7] :

- i. La génération dans le milieu d'espèces très réactives et très oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ . Ces radicaux présentent l'avantage d'être peu sélectifs et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques ;
- ii. La minéralisation totale du polluant organique en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO ( $\text{DCO} > 10 \text{ g/L}$ ) contrairement aux technologies conventionnelles ;
- iii. Ils ne produisent pas des boues qui requièrent un traitement additionnel ;
- iv. Ils sont faciles à mettre en œuvre et moins coûteux ;
- v. Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables, pouvant ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques ;
- vi. Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants toxiques comme le chlore.

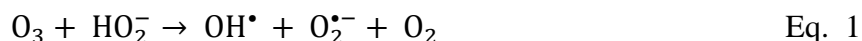
## 2.2. Classification des POA

Les POA peuvent être classés en quatre types : les procédés basés sur l’ozonation (i.e.  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ), les procédés basés sur le réactif de Fenton (i.e.  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ), les procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photocatalyse (ex.  $TiO_2/UV$ ) et les procédés basés sur l’électro-oxydation. Dans un premier temps, nous allons présenter les mécanismes généraux intervenants dans chaque procédé, afin de montrer leurs avantages et inconvénients.

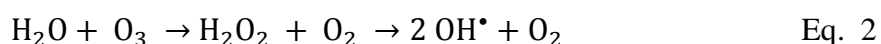
### 2.2.1. Procédés basés sur l’ozonation

Dans le but d’accélérer la décomposition de l’ozone et de produire une quantité plus grande de radicaux hydroxyles, l’ozonation est souvent couplée soit à l’ $H_2O_2$  dans le procédé dit “peroxonation” ( $O_3/H_2O_2$ ) ; soit à l’irradiation UV ( $O_3/UV$ ) ou les deux ensemble ( $O_3/H_2O_2/UV$ ). Le dernier procédé est le plus efficace puisqu’il combine plusieurs voies de formation des radicaux  $OH^\bullet$ , et offre de ce fait de plus larges applications. Les radicaux hydroxyles peuvent être formés selon deux voies :

- i. A partir du système ( $O_3/H_2O_2$ ), dont l’ $H_2O_2$  réagit, sous sa forme ionisée  $HO_2^-$ , avec l’ozone pour générer des radicaux libres ( $OH^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$ ) selon la réaction suivante [8] :



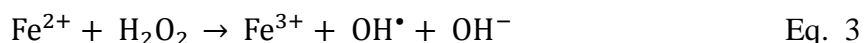
- ii. A partir du système ( $O_3/UV$ ), dont l’ozone présent dans l’eau absorbe les irradiations UV à une longueur d’onde maximale de 253 nm ce qui conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l’équation suivante [8] :



### 2.2.2. Procédés basés sur le réactif de Fenton

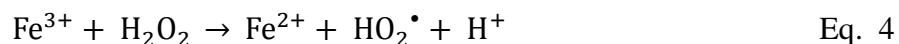
Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin de 19<sup>ème</sup> siècle, son application en POA pour dégrader les polluants organiques n’a été expérimentée qu’à la fin des années 1960 [9]. Le système de Fenton classique est un mélange de deux réactifs, le fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et le peroxyde d’hydrogène.

La réaction principale du procédé Fenton est basée sur la décomposition de l’eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) en présence de sels métalliques (en particulier du fer) pour générer des espèces radicalaires très réactives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis des polluants organiques (Eq. 3) [10].

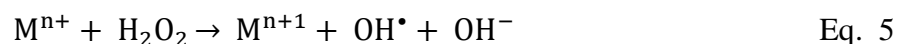




Les ions ferriques ainsi formés peuvent ensuite réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour régénérer les ions  $\text{Fe}^{2+}$  selon la réaction suivante :



D'autres métaux possédant deux états d'oxydation ou plus (généralement les métaux de transition) sont susceptibles d'initier la réaction de décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  tels que Cr, Ti, Al, Cu, Co et Mn (Eq. 5). Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse [11].



### 2.2.3. Procédés basés sur un semi-conducteur

Suite à l'irradiation d'un semi-conducteur (ex.  $\text{TiO}_2$ ), dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, une excitation d'un électron (noté  $e_{CB}^-$ ) vers la bande de conduction aura lieu laissant ainsi un trou (noté  $h_{VB}^+$ ) dans la bande de valence (Fig. 3). Les entités formées peuvent ensuite se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du catalyseur et, ainsi réagir avec un accepteur ( $\text{O}_2$ ) ou un donneur ( $\text{H}_2\text{O}$ ) d'électrons pour générer des radicaux libres. Les entités  $e_{CB}^-$  et  $h_{VB}^+$ , peuvent contribuer directement à la dégradation des produits organiques à la surface du semi-conducteur.

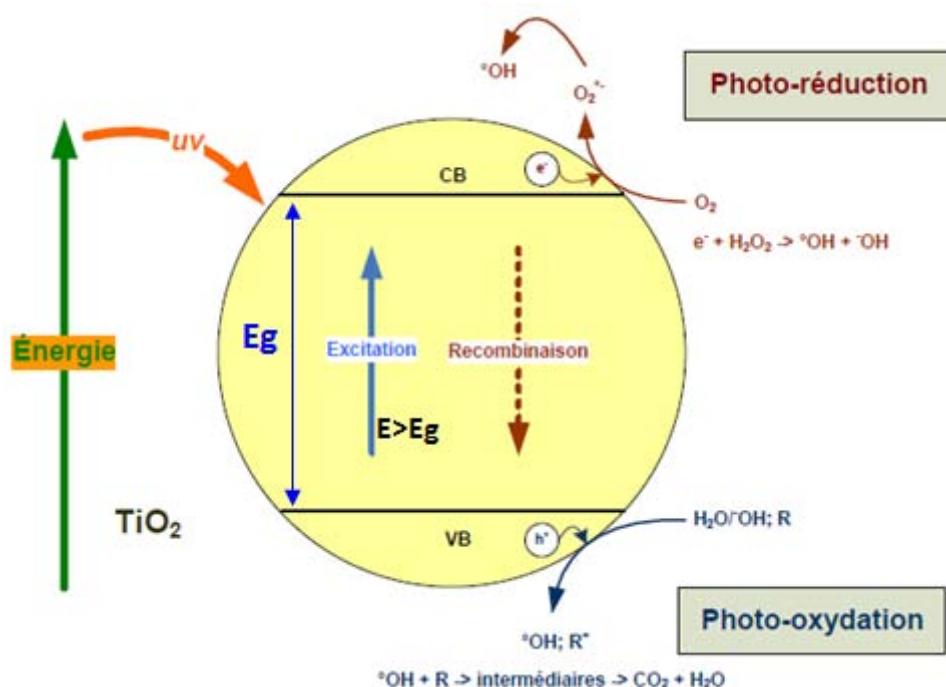


Figure 3. Photo-excitation d'un semi-conducteur de type  $\text{TiO}_2$  [12].

En outre, les trous peuvent réagir avec l'eau ou les ions hydroxyles pour générer les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , tandis que, les électrons réagissent avec l' $\text{O}_2$  pour générer des radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ou du

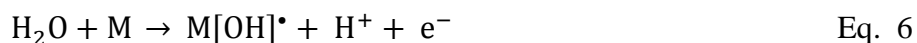
peroxyde d'hydrogène. Le  $\text{TiO}_2$  est largement utilisé en photocatalyse parce qu'il est stable dans un large domaine de pH, moins toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  ou  $\text{ZnS}$ ) [12].

#### 2.2.4. Procédés basés sur l'électro-oxydation

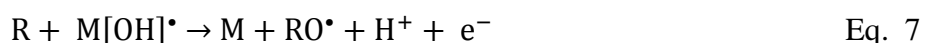
Les eaux polluées peuvent être traitées par action directe ou indirecte d'un courant électrique au cours de l'électrolyse. Plusieurs électrodes anodiques sont couramment utilisées telles que  $\text{SnO}_2$ , Pt,  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  et BDD (Boron Doped Diamond) [13].

Le mécanisme d'oxydation électrochimique s'effectue généralement en deux étapes :

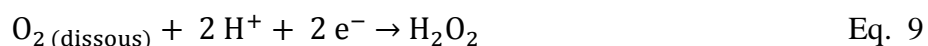
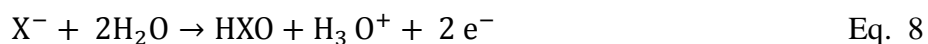
1<sup>ère</sup> étape : la production de radicaux hydroxyles sur l'électrode métallique notée M :



2<sup>ème</sup> étape : l'oxydation de produits organiques (R) par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  :



Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente ce qui nécessite de générer électro-chimiquement un oxydant qui réagira par la suite avec les molécules organiques. L'action indirecte est obtenue par l'oxydation des halogénures ( $\text{X} = \text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), ou encore par la réduction de l'oxygène dissout, ce qui permet de générer différents oxydants chimiques comme  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{IOH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  selon les équations suivantes [14] :



#### 2.3. Performances des différents POA

Pour chaque cible, l'efficacité de chaque système d'oxydation avancée dépend de nombreux facteurs tels que :

- i. La qualité d'eau à traiter, laquelle est fonction de son origine, de sa composition et de la concentration en polluants ;
- ii. L'intensité et la pénétration des rayonnements UV dans le cas des procédés photochimiques ;
- iii. La dose de réactif (catalyseur solide, oxydant chimique) qui agit sur les vitesses des différentes réactions et sur le transfert de matière ;
- iv. La géométrie et le dimensionnement du réacteur qui influent sur la qualité de la mise en contact et le temps de réaction.

Depuis leur introduction sur le marché dès les années 1970, plus de 150 installations des Procédés d'Oxydation Avancée ont été mises en œuvre à l'échelle industrielle.

Le domaine d'application de ces procédés est ainsi multiple et cible une large gamme de polluants tels que les pesticides, les colorants textiles, les Composés Organiques Volatiles (COV), les solvants, les explosifs, les cyanures et etc. (Tableau 1) [15,16]. Cependant, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés.

**Tableau 1.** Les principales installations de taille industrielle des Procédés d'Oxydation Avancée.

Procédé	Applications	Cible à éliminer
Procédé basé sur l'ozonation ( $O_3/H_2O_2$ )	Eau potable Industrie électronique	Pesticides, Goûts, Composés organiques traces
Procédé Fenton ( $Fe/H_2O_2$ )	Raffineries Métallurgie Industrie agroalimentaire Industrie textile Industrie du papier Eaux souterraines Lixiviats de décharge Eaux industrielles	Phénols Huiles Cyanures Colorants textiles
Procédé basé sur un semi-conducteur ( $TiO_2/UV$ )	Industrie chimique Industrie électronique Armement Eaux industrielles	Composés Organiques Volatiles (COV), Explosifs aromatiques
Procédé basé sur l'électro-oxydation	Application limitée pour le traitement des eaux usées municipales ou industrielles	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) Hydrocarbures Aromatiques Pesticides Explosifs : trinitrotoluène (TNT), Royal Demolition Explosive (RDX)

Les conditions générales d'application, ainsi que les principaux avantages et inconvénients des POA présentés pour le traitement des eaux polluées, sont récapitulés dans le tableau 2 [12].

Une dégradation efficace et une minéralisation presque totale peuvent être obtenues particulièrement par le procédé Fenton qui couvre une large gamme de concentrations en polluants (1 mg/L-10 g/L). En comparaison, les autres procédés ( $O_3/UV$  et  $TiO_2/UV$ ) sont souvent limités par le transfert de matière, alors que l'électro-oxydation est assez coûteuse du

point de vue de la consommation énergétique. Cependant, le procédé Fenton requiert l'ajout de réactifs ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et l'élimination du fer résiduel (limitation par le pH), ce qui rend le procédé assez coûteux. Actuellement, les recherches s'orientent sur l'optimisation de la quantité de réactifs ajoutés et sur le choix des catalyseurs pour une application du procédé Fenton satisfaisante.

**Tableau 2.** Performance des POA pour la dégradation des polluants organiques.

Procédé	Conditions d'applications	Avantages	Inconvénients
Procédé basé sur l'ozonation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	pH neutre [R] <sub>0</sub> = 1 µg/L-20 mg/L t = 10 min $\text{O}_3$ = 2-10 mg/L $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ = 0,5 mol/mol	Oxydant puissant Production relativement simple des radicaux libres Minéralisation élevée Temps de contact court Biodégradabilité améliorée	Traitement onéreux Vitesse de réaction limitée entre $\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}_2$ Faible solubilité de $\text{O}_3$ dans l'eau Forte consommation énergétique
Procédé Fenton ( $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	pH acide [R] <sub>0</sub> = 2 mg/L-10 g/L t = 30-60 min $\text{H}_2\text{O}_2/\text{R}$ = 6-20 mol/mol	Mise en œuvre facile Oxydant puissant Décoloration rapide de la solution Minéralisation des colorants organiques	Requiert un apport constant en $\text{H}_2\text{O}_2$ Régénération limitée du catalyseur Très sensible au pH Transport, stockage et manipulation d' $\text{H}_2\text{O}_2$
Procédé basé sur un semi-conducteur ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )	pH acide à basique $\text{TiO}_2$ 1-30 g/L [R] <sub>0</sub> = 50-100 mg/L t = 25-140 min	Installation simple Dégradation efficace des polluants organiques Formation d' $\text{H}_2\text{O}_2$ <i>in situ</i>	Limiter par le transfert de masse Nécessité de récupération du catalyseur après réaction Efficacité et durée de vie limitée des lampes UV Appliqué aux eaux peu chargées en polluant organique
Procédé basé sur l'électro-oxydation	[R] <sub>0</sub> = 50-1 000 mg/L	Élimination efficace des polluants organiques Pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques	Efficacité du courant diminue au cours du traitement Réaction parasite (formation d' $\text{O}_2$ )

R : composé organique. [R]<sub>0</sub> : concentration initiale en R. t : temps de réaction.

## 2.4. Conclusion sur les POA

Les POA sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de

produits moins ou non toxiques), ou être combinés avec d'autres procédés classiques (ex. coagulation-floculation), et ce, afin de pallier à certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels. Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas. C'est pourquoi, il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée. Ainsi par exemple, le réactif de Fenton semble prometteur pour la dégradation des effluents chargés en colorants textiles puisque les autres procédés photochimiques ne sont pas directement applicables (limitation par la turbidité de l'eau). Dans ce qui suit, nous allons détailler l'état de l'art relatif au procédé Fenton en phase homogène, tout en expliquant les différentes réactions mises en jeu, ainsi que l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du procédé.

### 3. Procédés Fenton en phase homogène

#### 3.1. Fenton classique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

En 1876, H. Fenton a décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Des expériences réalisées en 1894 ont démontré que cette coloration était due à l'oxydation de l'acide tartrique [17]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss ont montré que l'espèce oxydante à  $\text{pH} < 3$  était le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  [18]. En 1979, la présence du radical hydroxyle a été observée par spectroscopie de résonnance de spin électronique [19]. En milieu neutre, d'autres études ont proposé la formation du radical superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) ou de l'ion ferryle ( $\text{FeO}^{2+}$ ) comme espèces oxydantes [20].

Les nombreux travaux menés sur l'oxydation par le réactif Fenton en phase aqueuse, ont permis d'établir l'ensemble des réactions mises en jeu. Ces réactions peuvent être divisées en deux grandes catégories selon l'absence ou la présence d'un polluant organique.

##### 3.1.1. Principales réactions en l'absence de polluants organiques

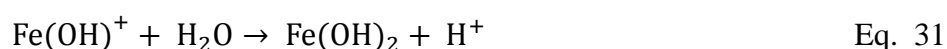
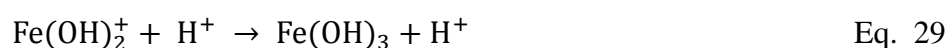
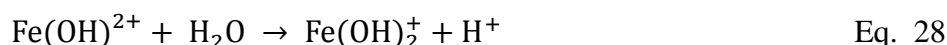
Les principales réactions impliquées dans la décomposition de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de fer (Tableau 3) peuvent être divisées en trois étapes : l'initiation, la propagation de chaîne et les réactions de terminaison.

**Tableau 3.** Les principales réactions en procédé Fenton en phase homogène [21,22].

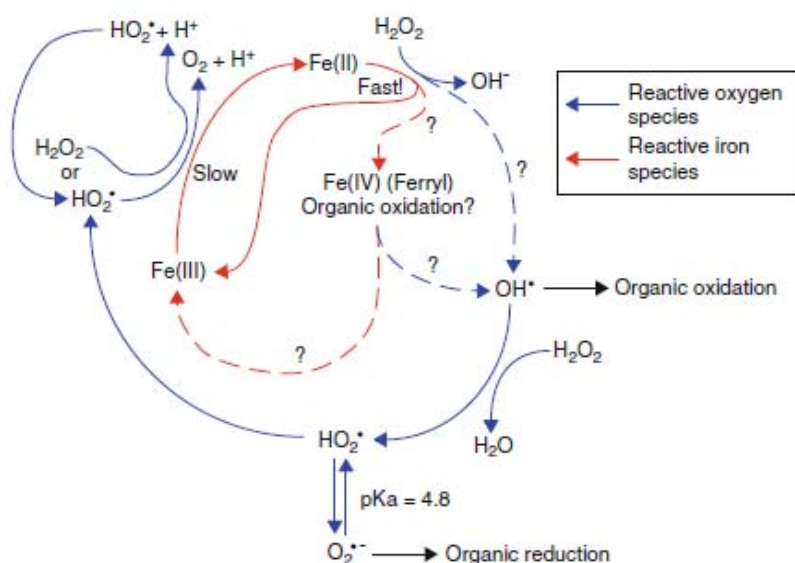
La réaction	La constante de vitesse correspondante	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	$k = 6,3 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 10
$\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	$k = 3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 11
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet$	--	Eq. 12
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$k = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 13
$\text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$\text{pKa} = 4,8$	Eq. 14
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$k < 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 15
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$k = 2,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 16
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	$k = 3,1 \times 10^{-3}$	Eq. 17
$\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$k = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Eq. 18
$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k = 5,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 19
$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k = 8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 20
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k < 0,35$	Eq. 21
$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 0,71 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 22
$\text{OH}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$k = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 23
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k = 9,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Eq. 24
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 0,5$	Eq. 25
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	$k = 0,13 - 2,25$	Eq. 26

- i. L'étape d'initiation : c'est l'ensemble des réactions qui impliquent la formation des radicaux libres à partir d'un réactif non-radicalaire (Eq. 10, 16 et 17-18). Il est à noter que le fer est susceptible de changer son état d'oxydation d'une façon réversible entre les formes Fe(II) et Fe(III).
- ii. L'étape de propagation de chaîne : c'est la réaction d'un réactif radical avec un autre composé pour produire différents radicaux tels que  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$  (Eq. 11 et 12).
- iii. L'étape de terminaison : c'est la réaction d'un radical avec un autre composé sans produire des espèces réactives. Ces réactions sont dites « désirables » si elles impliquent la régénération de Fe(II) (Eq. 15) ou « indésirables » si elles conduisent à la recombinaison des radicaux entre eux (réactions de scavenging ; Eq. 19-24).

D'autres part, la prépondérance des différentes réactions élémentaires (Eq. 10-26) du procédé Fenton dépend fortement des conditions utilisées. En particulier, le pH a une influence importante sur les constantes de vitesse de certaines réactions du fait de la protonation ou de la dissociation de certaines espèces. Comme tous les métaux dissous dans l'eau, le fer ferrique est susceptible de s'hydrolyser en milieu aqueux selon les équations (27-31) [23].



Un schéma simplifié décrivant le procédé Fenton en présence du fer a été proposé (Fig. 4). Ces réactions sont plus ou moins applicables aux différents métaux de transition solubles dans l'eau, en particulier à ceux qui peuvent subir un changement de valence d'une unité (ex. Cu(I) en Cu(II)) [23].



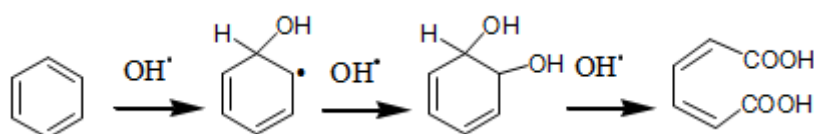
**Figure 4.** Schéma simplifié de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'espèces fer solubles dans l'eau [23].

### 3.1.2. Principales réactions en présence de polluants organiques

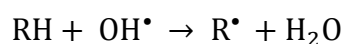
Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction Fenton sont extrêmement réactifs et non sélectifs vis-à-vis des produits organiques, contrairement aux radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  qui présentent une faible réactivité et une sélectivité plus élevée. En revanche, l'oxydation

de nombreux composés organiques par le peroxyde est très lente. Ainsi, l'attaque directe d'un substrat organique par  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est souvent pas considérée.

En présence d'un composé organique, les radicaux hydroxyles réagissent, i) soit par un mécanisme d'addition sur une liaison insaturée (cycle aromatique, composé hétérocyclique, alcène ou alcyne) (Eq. 32) ; ii) soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène labile présent dans le substrat initial (RH) pour former les intermédiaires réactionnels radicalaires ( $\text{R}^\bullet$ ) (Eq. 33) [24].

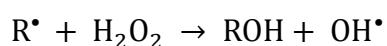


Eq. 32

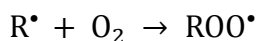


Eq. 33

Les radicaux organiques intermédiaires ( $\text{R}^\bullet$ ), peuvent ensuite être oxydés par  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , ou réduits par  $\text{Fe}^{2+}$ , ou encore dimérisés (Eq. 34-38) [24].



Eq. 34



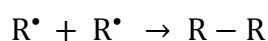
Eq. 35



Eq. 36



Eq. 37



Eq. 38

Deux processus chimiques peuvent contribuer à l'élimination d'un polluant organique par le procédé Fenton : l'oxydation et la coagulation. La coagulation chimique est associée à la formation des complexes hydroxo-ferriques [25]. L'importance relative de l'oxydation et de la coagulation chimique est fonction du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Selon Neyens et Baeyens [24], l'oxydation chimique prédomine pour des faibles rapports  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , tandis que la coagulation prédomine pour des rapports élevés. Ainsi, des relations stœchiométriques entre  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et RH doivent être établies pour maximiser l'efficacité de la dégradation.



### 3.2. Fenton modifié

D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances du procédé et limiter les réactions de compétition qui consomment les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Il s'agit des procédés photo-Fenton, électro-Fenton et sono-Fenton.

#### 3.2.1. Procédé photo-Fenton

L'irradiation UV-Vis d'un système Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) favorise la génération des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) soit par la photo-réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ), soit par la photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\lambda \leq 260 \text{ nm}$ ) [26] :



Parallèlement, en présence d'un composé coloré (ex. colorants azoïques), la réduction des ions  $\text{Fe}(\text{III})$  en  $\text{Fe}(\text{II})$  peut se faire par un transfert de charge depuis le colorant photosensibilisé en présence de la lumière visible vers le métal (Eq. 41-42), favorisant ainsi la génération des radicaux hydroxyles.



#### 3.2.2. Procédé électro-Fenton

Ce procédé est basé sur la génération *in situ* des réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique. Deux configurations peuvent être utilisées dans le procédé électro-Fenton. Dans la première configuration, les réactifs de Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont rajoutés au milieu en présence d'anodes inertes de grande activité catalytique. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous. Ce dernier est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé (Eq. 43). Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques, introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de  $10^{-4} \text{ M}$ ) (Eq. 44). Une fois les réactifs produits *in situ*, la réaction classique de Fenton aura lieu pour générer des radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ).



Dans la deuxième configuration, il est possible d'utiliser des anodes sacrificielles en fer, le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu [26].

### 3.2.3. Procédé sono-Fenton

La dissociation de l'eau et de l'O<sub>2</sub> en présence des ultrasons "notés US" favorise à la fois la génération *in-situ* des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'hydrogène [26] :



### 3.3. Les espèces réactives intervenant dans le procédé Fenton

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant ( $E^\circ = 1,78 \text{ V/ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Il est souvent utilisé dans le traitement de l'eau.

Combiné à un métal, l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut générer une large variété d'espèces réactives. Ces espèces peuvent contribuer à la dégradation des contaminants organiques. Souvent, la détection et la quantification de ces radicaux par les méthodes analytiques conventionnelles sont difficiles à cause de leur courte durée de vie ( $10^{-6}$  -  $1 \text{ s}$ ). Cependant, leur présence peut être confirmée en utilisant des méthodes chimiques indirectes [23].

Le tableau 4 donne les différentes espèces réactives qui peuvent jouer un rôle dans la réaction de Fenton. Les conditions de formation des radicaux, leurs propriétés et leur rôle dans la réaction Fenton seront expliqués en détail dans les parties suivantes.

**Tableau 4.** Les espèces réactives oxygénées (ROS) qui contribuent au procédé Fenton [27,28].

Espèce	Formule	Potentiel standard de réduction (V à 25°C)	Domaine de pH	Rôle
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.776	pH < 11.6	Oxydant fort, faible réducteur
Radical hydroxyle	OH <sup>•</sup>	2.59	pH < 11.9	Oxydant fort
Anion superoxyde	O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	-0.33	pH > 4.8	Faible réducteur
Radical perhydroxyle	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1.495	pH < 4.8	Oxydant fort
Anion hydroperoxide	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.878	pH > 11.6	Faible oxydant, faible réducteur
Ion ferryl (FeIV)	FeO <sup>2+</sup>	n.d	n.d	Oxydant fort
Electrons dissous	e <sup>-</sup>	-2.77	pH > 7.85	Réducteur fort
Oxygène singulet	<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	n.d	n.d	-
Oxygène atmosphérique	O <sub>2</sub>	1.23	A tout pH	Faible oxydant

### 3.3.1. Les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ )

Les radicaux hydroxyles sont extrêmement réactifs ( $E^\circ = 2,59 \text{ V/ENH}$  à  $\text{pH} = 0$ ,  $E^\circ = 1,64 \text{ V/ENH}$  à  $\text{pH} = 14$ ), non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (aromatiques et aliphatiques) et inorganiques (sulfates, carbonates, chlorures) dans un large domaine de pH ( $\text{pH} < 11.9$ ) [29]. Leur concentration en solution aqueuse est relativement faible parce qu'ils sont consommés instantanément par les différents constituants de l'eau polluée (les contaminants, les composés inorganiques, les sels métalliques et les radicaux).

### 3.3.2. Les radicaux $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$

Le radical perhydroxyle est la forme protonée des anions superoxydes avec une constante d'acidité ( $\text{pK}_a$ ) égale à 4.8 [30]. Il se présente dans les systèmes opérant en milieu acide ( $\text{pH} < 4.8$ ) tels que les systèmes Fenton classiques ( $\text{pH} = 3$ ). C'est un oxydant fort qui joue un rôle important dans les réactions de propagation en favorisant la production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) [31].

L'anion superoxyde est la base conjuguée du radical perhydroxyle ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). C'est un faible réducteur et un agent nucléophile qui existe à des  $\text{pH} > 4.8$ .

Traditionnellement, l'anion superoxyde est considéré comme un radical de faible réactivité vis-à-vis des contaminants organiques, surtout en présence des solutions diluées en peroxyde d'hydrogène (quelques  $\text{mg/L}$ ). Cependant, des recherches récentes tendent à montrer que la réactivité des anions superoxydes peut être améliorée soit en présence de solutions concentrées en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3.5-35  $\text{g/L}$ ), ce qui augmente la vitesse de génération de ces anions et favorise leur solvation [32], soit en présence d'oxydes métalliques [33].

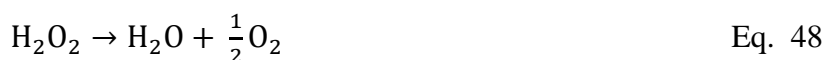
### 3.3.3. Les ions ferryles ( $\text{FeO}^{2+}$ )

La formation du fer(IV) (l'ion ferryl  $\text{FeO}^{2+}$ ) en tant que principale espèce oxydante dans le procédé Fenton, a été proposée par plusieurs chercheurs [34]. Cette proposition est basée sur des calculs thermodynamiques montrant que le fer(II) sous sa forme complexe avec l'eau ( $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ) est plutôt susceptible de produire les ions  $\text{Fe}(\text{IV})$  que de réagir avec l' $\text{H}_2\text{O}_2$  pour générer les radicaux hydroxyles. Les ions ferryls sont considérés comme des intermédiaires très réactifs et extrêmement instables (état d'oxydation IV). Ces intermédiaires réagissent rapidement ; soit pour produire des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ; soit pour oxyder directement les

polluants organiques. Cependant, le rôle que joue ces espèces dans le procédé Fenton reste controversé et largement inconnu jusqu'à nos jours [23].

### 3.3.4. L'oxygène atmosphérique (O<sub>2</sub>)

L'oxygène atmosphérique est le composé le plus stable parmi les autres espèces réactives, il est faiblement soluble dans l'eau (8-10 mg /L). L'O<sub>2</sub> peut être produit en large quantité par la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène en présence d'oxydes métalliques (Eq. 48) [35]. L'oxydation directe des produits organiques par l'oxygène atmosphérique est très lente. Cependant, il a été montré que les mécanismes de dégradation de certains produits organiques sous azote (N<sub>2</sub>) et sous oxygène (O<sub>2</sub>) sont différents [36]. Ainsi, l'O<sub>2</sub> sous sa forme dissoute dans l'eau peut jouer un rôle dans la réaction de Fenton. Il peut contribuer aux réactions de propagation en réagissant avec un radical organique (R•) pour générer des radicaux perhydroxyles (Eq. 49).



## 3.4. Approche cinétique lors du procédé Fenton

De nombreux processus (formation d'intermédiaires réactionnels, réactions de « scavenging », génération des radicaux par photolyse directe d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) peuvent contribuer à augmenter ou diminuer la vitesse apparente de la réaction de Fenton, d'où la complexité d'extraire la cinétique de dégradation du polluant organique et de la décomposition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [37].

Par souci de simplification, la réaction de dégradation d'un produit organique (RH) par le procédé Fenton a été décrite par une loi cinétique de pseudo-premier ordre, en considérant que la concentration en radicaux hydroxyles générés dans le milieu est quasi-stationnaire :

$$\frac{d[\text{RH}]}{dt} = -k_{\text{app}} [\text{RH}] \Rightarrow -\ln \frac{[\text{RH}]_t}{[\text{RH}]_0} = k_{\text{app}} t \quad \text{Eq. 50}$$

Avec,  $k_{\text{app}}$  la constante de vitesse apparente,  $[\text{RH}]$  et  $[\text{RH}]_0$  les concentrations du produit organique (RH) aux temps  $t$  et  $t = 0$ , respectivement.

D'autres modèles cinétiques d'ordre 2 [38] et d'ordre mixte 1 et 2 [39] ont été utilisés afin de décrire la dégradation d'un colorant organique par le procédé Fenton :

Ordre 2 :

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k_{app} [RH]^2 \Rightarrow \frac{1}{[RH]_t} - \frac{1}{[RH]_0} = k_{app} t \quad \text{Eq. 51}$$

Ordre mixte 1 et 2 :

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k'_{app} [RH] - k''_{app} [RH]^2 \Rightarrow \ln \frac{[RH]}{1-[RH]} = k_{app} t \quad \text{Eq. 52}$$

Le suivi de la dégradation du polluant en fonction du temps permet donc d'estimer la constante cinétique du pseudo-premier ordre en utilisant la régression linéaire des points expérimentaux. La détermination des paramètres cinétiques ne peut s'effectuer qu'au début de la réaction, lorsque les intermédiaires ne sont pas encore formés [40].

D'autre part, compte tenu de la complexité du système Fenton et de différentes réactions compétitives, la cinétique de décomposition d' $H_2O_2$  est généralement décrite, soit par une loi d'ordre 2, soit par une loi de pseudo-ordre 1.

### 3.5. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du procédé Fenton est fonction de nombreuses conditions opératoires telles que les concentrations initiales en réactifs (ions ferreux et  $H_2O_2$ ), l'effet du rapport  $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$ , le mode d'ajout d' $H_2O_2$ , la température, l'effet des ions inorganiques et l'effet du pH.

#### 3.5.1. Effet de la concentration initiale en catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une augmentation de la concentration en ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant et de la décomposition d' $H_2O_2$  en radicaux  $OH^\bullet$ . Cependant, cet effet n'est observable que pour les faibles doses en ions ferreux.

Pour des doses plus élevées en  $Fe^{2+}$ , l'efficacité de la dégradation diminue à cause de la consommation des radicaux  $OH^\bullet$  par les ions ferreux. En plus, la turbidité de la solution augmente en présence d'une grande quantité d'ions ferreux dissous dans l'eau, ce qui diminue l'efficacité du procédé photo-Fenton [24].

#### 3.5.2. Effet de la concentration initiale en $H_2O_2$

La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène influence significativement sur le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation puisqu'elle est liée au nombre des radicaux

hydroxyles pouvant être générés. Toutefois, un excès important en peroxyde d'hydrogène peut devenir un facteur limitant dans le procédé Fenton en jouant le rôle de scavenger pour les radicaux (Eq. 11-25 et 26). Cet effet, peut diminuer l'efficacité de la dégradation surtout aux faibles temps de réaction, c'est-à-dire quand le niveau maximum de la dégradation n'a pas été déjà atteint [24]

Par conséquent, la dose optimale de l' $H_2O_2$  peut être calculée à partir de la stœchiométrie théorique qui implique l'oxydation totale du polluant organique (i.e.  $CO_2$  et  $H_2O$ ) en présence de l' $H_2O_2$  [7]. Cependant, la quantité optimale en  $H_2O_2$  est toujours supérieure à celle déterminée théoriquement, ce qui signifie qu'un excès en  $H_2O_2$  est nécessaire dans la réaction Fenton afin d'obtenir une dégradation efficace tout en gardant à l'esprit « l'aspect économique ».

### 3.5.3. Effet du rapport $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$

#### i. Cas d'un rapport élevé : $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \geq 2$

En présence d'un excès d'ions  $Fe^{2+}$  et en l'absence d'un produit organique, les radicaux hydroxyles réagissent préférentiellement avec les ions  $Fe^{2+}$  (Eq. 13) qu'avec le peroxyde d'hydrogène (Eq. 11) ( $k_{13} > k_{11}$ ). Il en résulte une consommation importante des ions  $Fe^{2+}$  et une terminaison relativement rapide des réactions radicalaires en chaîne.

En présence d'un substrat organique, la compétition entre les composés RH (Eq. 33) et les ions  $Fe^{2+}$  (Eq. 13) pour réagir avec les radicaux hydroxyles peut diminuer la réactivité des ions  $Fe^{2+}$ . Dans ce cas, les ions ferreux jouent le rôle d'un agent coagulant plutôt qu'un catalyseur dans le procédé Fenton [24].

#### ii. Cas d'un rapport stœchiométrique : $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 = 1$

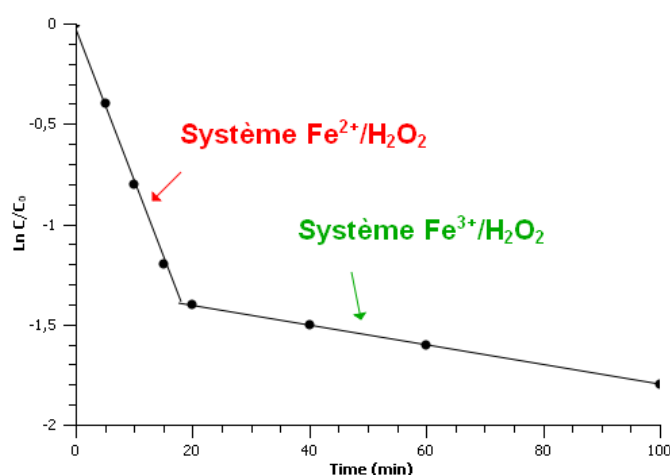
En l'absence de produit organique, la cinétique de décomposition d' $H_2O_2$  se déroule en deux étapes : une rapide correspondant à la décomposition de  $H_2O_2$  par le fer ferreux pour générer les radicaux hydroxyles (Eq. 10), et une étape beaucoup plus lente liée à la décomposition d' $H_2O_2$  par les ions  $Fe^{3+}$  « étape limitante » (Eq. 17-18).

En présence d'un substrat organique, les radicaux  $OH^\bullet$  réagissent plutôt avec les substrats RH (Eq. 33) qu'avec le peroxyde d'hydrogène (Eq. 11) et les ions ferreux (Eq. 13), ce qui supprime l'étape de décomposition de l' $H_2O_2$  par le système ferrique [24].

iii. Cas d'un faible rapport :  $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \leq 1$ 

En l'absence du polluant organique, la décomposition d' $H_2O_2$  suit le même processus décrit auparavant (cas d'un rapport stœchiométrique). Par contre, en présence d'un substrat RH, les ions ferreux régénérés à partir du système ferrique ( $Fe^{3+}/H_2O_2$ ), peuvent ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène en excès pour former à nouveau les radicaux hydroxyles. Cette étape est beaucoup plus lente que la génération des radicaux  $OH^\bullet$  à partir du système ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ). Par conséquent, la cinétique d'oxydation du substrat organique se déroule en deux phases comme la montre la figure 5.

Une oxydation efficace peut donc être obtenue pour des rapports théoriques  $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \leq 1$ . Un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble donc judicieux pour minimiser la consommation des radicaux hydroxyles et mener à bien la régénération des ions ferreux [24].



**Figure 5.** Cinétique de dégradation d'un produit organique dans le cas où  $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \leq 1$  [24].

#### 3.5.4. Effet du mode d'ajout d' $H_2O_2$

Le mode d'ajout du peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel est un paramètre important à considérer durant l'optimisation du procédé Fenton.

Le plus souvent, l'ajout d' $H_2O_2$  se fait en une seule fois, en tout début de la réaction. Cependant, il est plus avantageux de faire plusieurs ajouts d' $H_2O_2$  (généralement deux ajouts) à des temps différents afin d'éviter la consommation des radicaux  $OH^\bullet$  par l'excès d' $H_2O_2$  et ainsi améliorer le rendement de minéralisation [7].

### 3.5.5. Effet de la température

Il a été montré que les faibles températures opératoires ( $T < 5^{\circ}\text{C}$ ) ralentissent la cinétique de dégradation des polluants organiques. Selon la loi d'Arrhenius (Eq. 53), une augmentation de la température peut accélérer la cinétique de la réaction Fenton. Cependant, les températures relativement élevées ( $T > 50^{\circ}\text{C}$ ) ont un impact négatif sur la réaction en favorisant la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, une température proche de l'ambiante ( $T = 25\text{-}30^{\circ}\text{C}$ ) semble-t-elle la plus appropriée, la plupart des études expérimentales sont d'ailleurs menées dans ces conditions [7].

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 53}$$

Avec :  $k$  la constante de vitesse,  $A$  le facteur de fréquence tenant compte de la fréquence des collisions entre les réactifs,  $E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{J/mol}$ ),  $R$  la constante de gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (Kelvin).

Toutefois, la présence simultanée de plusieurs réactions chimiques et physiques avec différentes énergies d'activation (l'oxydation des polluants organiques, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les réactions de propagation, la recombinaison des radicaux, la solubilité, la coagulation, etc.) rend difficile, voire impossible, d'extrapoler l'effet de la température sur une réaction donnée. Il est à noter que, l'augmentation de la température provoquée par la décomposition exothermique d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'un métal de transition, peut légèrement affecter la cinétique d'oxydation d'un polluant organique [23].

### 3.5.6. Effet des ions inorganiques

La présence dans la solution aqueuse de divers ions inorganiques ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ ) peut modifier la quantité des radicaux hydroxyles présents dans le milieu et donc avoir un effet direct sur l'oxydation des polluants organiques.

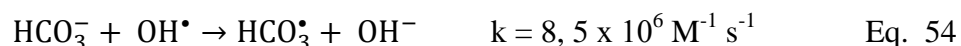
Ces composés peuvent agir selon deux modes, par piégeage de radicaux, ou par complexation des espèces libres  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{Fe(III)}$ . Dans cette partie, nous discuterons de l'effet de certains composés inorganiques sur le système Fenton.

#### i. Carbonates et bicarbonates

Comme les ions carbonates et bicarbonates se trouvent en large quantité dans l'eau à traiter suite à la dissolution du  $\text{CO}_2$  gazeux et/ou la minéralisation du polluant organique, il apparaît important de déterminer leur effet sur le système Fenton. En solution aqueuse, ces ions sont susceptibles de réagir avec les radicaux hydroxyles pour générer des radicaux



inorganiques (Eq. 54-55). La consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par les carbonates est 45 fois plus rapide que celle par les bicarbonates, l'effet de ces ions est donc plus prononcé en milieu alcalin qu'en milieu acide [23].



Les radicaux inorganiques ainsi formés, sont moins réactifs vis-à-vis des polluants organiques que les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . De plus, les espèces  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène ( $k = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à pH 11,8) ce qui diminue l'efficacité de la dégradation [41]. Cependant, des études récentes montrent que ces radicaux inorganiques sont susceptibles soit de dégrader certaines classes de composés aromatiques (le benzène) [42], soit de former un oxydant fort de percarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) dans un milieu riche en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et carbonates.

Les ions carbonates peuvent aussi réagir avec les ions ferreux dissous dans l'eau pour former le complexe  $\text{FeCO}_{3(\text{aq})}$ . Ce complexe peut accélérer la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  puisqu'il est plus réactif que le  $\text{Fe}^{2+}$  et/ou le  $\text{FeOH}^+$  [43]. Toutefois, l'impact exact des ions carbonates/bicarbonates sur l'efficacité du procédé Fenton est controversé et complexe.

## ii. Chlorures

Il est important de tenir compte des ions inorganiques tels que les chlorures puisqu'ils sont présents dans la solution aqueuse soit comme contre-ions de sels métalliques, soit comme agents acidifiants (ajout d' $\text{HCl}$ ) pour maintenir le procédé Fenton à pH acide (souvent pH = 3). De Laat et *al.* [44] ont montré que les chlorures n'ont pas d'effet apparent sur la cinétique du système  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Par contre, ils peuvent ralentir la décomposition de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  et la dégradation des polluants organiques après complexation avec les ions  $\text{Fe(III)}$  dans le système  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Les chlorures peuvent aussi consommer les radicaux hydroxyles pour générer d'autres espèces radicalaires ( $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ) (Eq. 56-58) [45]. La production de ces espèces (à éviter) est favorisée à pH acide, et en présence d'une large concentration en ions chlorure ( $> 1000 \text{ mg/L}$ ) et d'une faible dose de peroxyde d'hydrogène ( $< 1000 \text{ mg/L}$ ) [46].

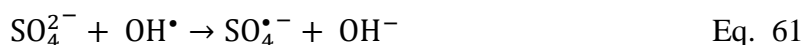




La réactivité de ces radicaux vis-à-vis des polluants organiques n'a pas encore été explorée. Cependant, les espèces  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  peuvent réagir rapidement avec les ions chlorure pour former du chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ ) qui, à son tour peut attaquer les produits organiques par halogénéation (Eq. 59-60). Ainsi, il est possible de dégrader ces produits halogénés par l'ensemble des réactions Fenton [47]. Généralement, la présence d'une concentration élevée en  $\text{Cl}^-$  dans l'eau polluée présente un vrai défi à cause des différentes réactions de complexation, "scavenging" et halogénéation (formation des composés organo-halogénés cancérigènes).

### iii. *Sulfates*

En plus des ions  $\text{Cl}^-$ , les ions sulfates sont souvent présents en solution aqueuse. Ces ions ont en général un impact positif sur la réactivité du système Fenton. Les sulfates sont susceptibles de réagir avec les radicaux hydroxyles pour régénérer des radicaux sulfates ayant une réactivité significative vis-à-vis des produits organiques (Eq. 61).



En plus, les sulfates peuvent complexer les ions ferreux pour former le complexe ( $\text{FeSO}_4$ ) ayant une activité catalytique plus grande que le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Inversement pour les ions ferriques, le complexe  $\text{Fe}(\text{III})$ -sulfate ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) est moins réactif que le complexe  $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxy ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Ainsi, la présence d'une large quantité d'ions sulfates peut avoir des effets opposés sur la réaction de Fenton en accélérant la cinétique de certaines réactions, et en diminuant l'importance d'autres voies réactionnelles [23].

### iv. *Nitrates et phosphates*

Généralement, les nitrates sont présents dans l'eau polluée en faibles concentrations (< 10 mg/L). Ces ions sont réputés peu réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Cependant, ils peuvent réagir avec les électrons libres dans l'eau en affectant certaines voies réactionnelles dans le procédé Fenton [23].

Les ions phosphates ont un impact positif sur la réaction de Fenton et ils sont utilisés comme des agents stabilisants du peroxyde d'hydrogène, notamment pour le traitement des sols. Les phosphates peuvent réduire l'activité catalytique des ions métalliques en les complexant, ce qui ralentit la décomposition de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  et augmente sa persistance dans le milieu réactionnel.

Il est à noter que les ions phosphates sont de mauvaise “scavenging” des radicaux hydroxyles, donc ils n’ont pas un effet notable sur la dégradation des polluants organiques [23].

### 3.5.7. Effet des sous-produits de dégradation

L’objectif poursuivi est souvent d’accomplir la minéralisation totale d’un polluant organique en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels inorganiques (nitrates, chlorures, bromures et sulfates). Durant les étapes d’oxydation, de nombreux produits intermédiaires apparaissent dans le milieu. Si la réaction est suffisamment efficace et que les intermédiaires sont dégradables par les radicaux hydroxyles, une minéralisation totale peut être obtenue. Cependant, il a été montré que certains sous-produits peuvent également avoir un effet inhibiteur sur la réaction de Fenton. C’est notamment le cas des acides carboxyliques de faible poids moléculaires (acide acétique, acide formique, acide oxalique..) et/ou des produits organiques avec un hétéroatome (ex.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) qui sont non-toxiques ou biodégradables [48]. L’accumulation de ces produits dans le milieu réactionnel peut affecter les conditions opératoires du système Fenton, en particulier le pH qui peut devenir plus acide [23].

D’autre part, certains sous-produits (malonates, citrates, etc) peuvent jouer le rôle d’agent stabilisant pour le peroxyde d’hydrogène. Ces composés peuvent complexer le fer soluble dans l’eau afin de diminuer la vitesse de décomposition d’ $\text{H}_2\text{O}_2$  et minimiser la précipitation du  $\text{Fe(III)}$  [23].

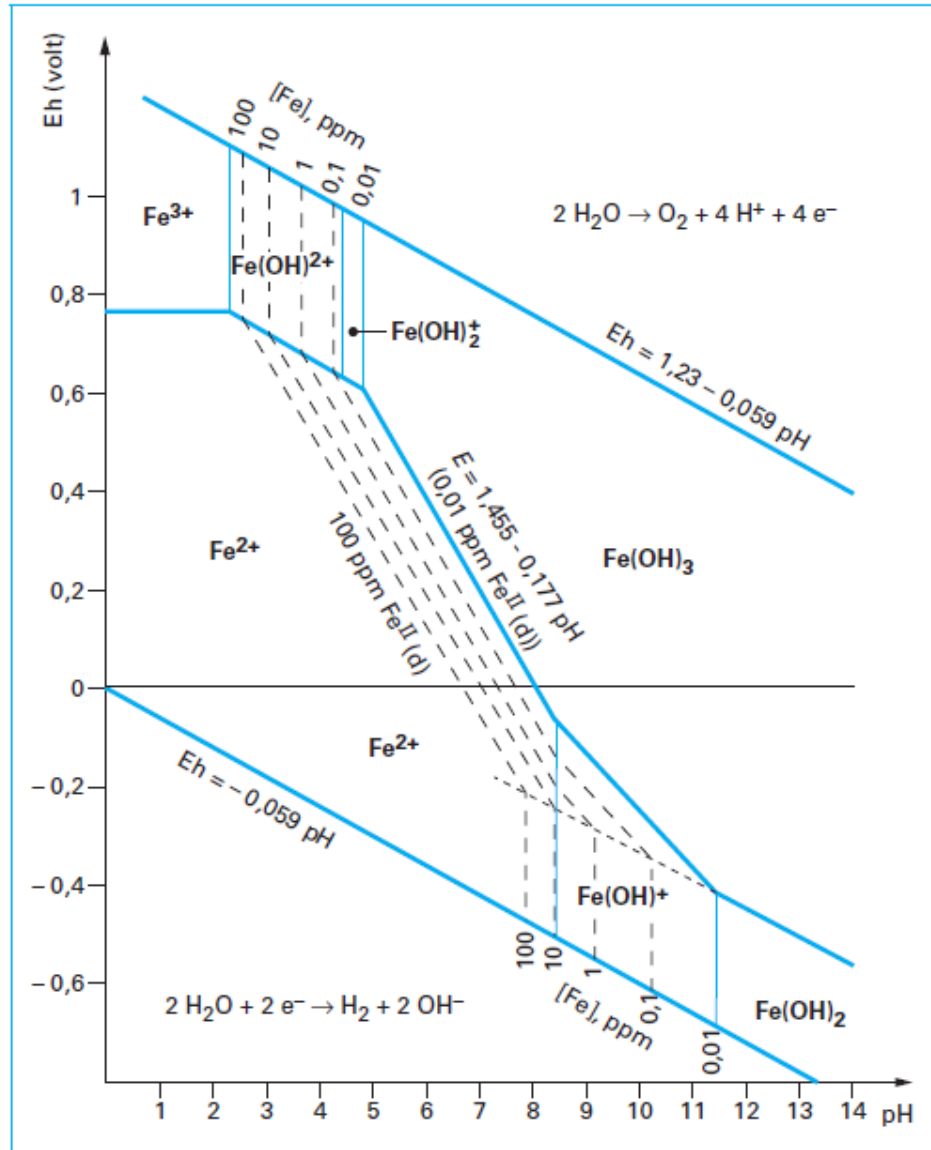
### 3.5.8. Effet du pH

Le pH du milieu réactionnel est le paramètre le plus important dans le procédé Fenton. Pour le fer, le pH optimal de la réaction Fenton est souvent compris entre 2,8 et 3,2 [24]. Pour comprendre ces observations, il faut examiner le diagramme de Pourbaix du fer en fonction du pH (Fig. 7). En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux  $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]_n^{(3-x)n+}$  ( $2 < n < 15$ ) dont la concentration relative dépend du pH. Pour simplifier, ces complexes seront représentés sans les molécules d’eau associées.

Concernant les différentes espèces en solution aqueuse, le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme des ions  $\text{Fe(II)}$  libres jusqu’à un pH compris entre 8 et 9 (Fig. 6). Pour des valeurs plus élevées du pH, l’ion  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  devient prédominant, jusqu’à sa précipitation sous forme d’hydroxyde ferreux ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), à  $\text{pH} = 11,35$ .

En ce qui concerne les ions  $\text{Fe(III)}$ , on trouve de même les domaines de prédominance et de stabilité suivants :

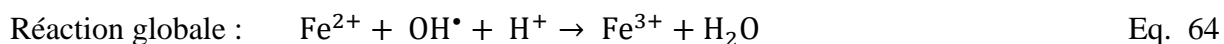
- les ions  $\text{Fe(III)}$  libres à  $\text{pH} < 2,3$  ;
- la forme  $\text{FeOH}^{2+}$  à  $2,3 < \text{pH} < 4,5$  ;
- les complexes ferriques hydroxylés ( $\text{Fe(OH)}_2^+$ ) à  $4,5 < \text{pH} < 5$  ;
- le précipité  $\text{Fe(OH)}_3$  à  $\text{pH} > 5$ .



**Figure 6.** Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée [2].

En milieu très acide ( $\text{pH} < 2,8$ ), la consommation des radicaux hydroxyles par les ions  $\text{H}^+$ , avec une constante de vitesse relativement élevée ( $k = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Eq. 64), peut diminuer l'efficacité de la réaction de Fenton [24] :





A des pH supérieurs à 4,5, les complexes ferriques hydroxylés ( $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ) et la forme précipitée ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) sont prédominants. Ces complexes sont très stables et ne peuvent pas réagir avec le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, la réduction de Fe(III) en Fe(II) devient très lente et la régénération des ions Fe(II), comme initiateur de production des radicaux hydroxyles, devient encore plus limitante. De plus, la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  est accélérée en milieu neutre et basique, ce qui peut également diminuer l'efficacité des réactions de Fenton [23].

### 3.6. Conclusion

Compte tenu de l'influence des différents paramètres sur le procédé Fenton, ce système a été souvent mis en œuvre dans les conditions optimales suivantes : i) en milieu acide à pH initial égal à 3, ii) à température ambiante, iii) en présence d'ions sulfates et iv) en présence d'un léger excès en peroxyde d'hydrogène (i.e.  $[\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 1$ ).

En présence de fer, le procédé Fenton en phase homogène offre plusieurs avantages tels que la simplicité de mise en œuvre, la génération efficace des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à des températures proche de l'ambiante, l'intervention de la coagulation qui peut améliorer l'efficacité du procédé Fenton, la réactivité élevée du fer soluble dans l'eau vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène, l'activation rapide d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , la production de composés non-toxiques et le faible coût des réactifs. Cependant, l'utilisation d'un catalyseur soluble dans l'eau présente plusieurs inconvénients [7] :

- i. la régénération limitée des ions ferreux ;
- ii. la récupération difficile du catalyseur à la fin de la réaction ;
- iii. une limitation par le domaine de pH : il est nécessaire d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3, ce qui demande des coûts supplémentaires provenant de la neutralisation ultérieure et l'augmentation de la charge en sels de l'eau traitée ;
- iv. l'usage de doses élevées en réactifs (fer et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour oxyder certaines classes de composés organiques ;
- v. le traitement coûteux des boues d'hydroxydes ferriques  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formées à  $\text{pH} > 5$ .

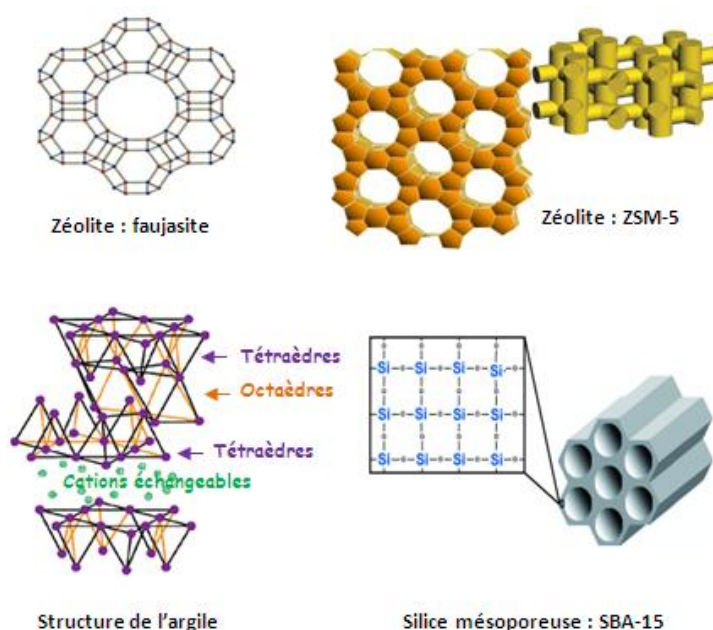
Il s'avère donc primordial de réduire la dépendance du procédé Fenton aux différents paramètres opératoires et de limiter la teneur en catalyseur introduit, tout en facilitant les

étapes de récupération et de recyclage du solide. A cet égard, l'hétérogénéisation des catalyseurs de Fenton constitue la voie la plus attractive.

## 4. Procédé Fenton en phase hétérogène

### 4.1. Catalyseurs solides contenant du fer

Plusieurs études se sont intéressées à la mise en œuvre de catalyseurs solides en procédé Fenton afin de pouvoir les recycler plus facilement et les appliquer dans un large domaine de pH. Dans ce cadre, le fer a été utilisé soit sous forme de minéraux, soit immobilisé sur des supports poreux (alumine, silices, charbon actifs) ou encore sous forme des zéolites ou des argiles modifiés au fer (Fig. 7).



**Figure 7.** Structure de quelques matériaux support.

#### 4.1.1. Minéraux du fer

La capacité des différents minéraux à base de fer à dégrader les polluants organiques en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est relativement bien documentée [49]. Parmi ces composés, nous pouvons citer : la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  : mélange de Fe(II) et Fe(III)), la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goéthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) et la ferrihydrite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ).

Il a été montré que, les minéraux de Fe(III) apparaissent comme des catalyseurs moins actifs que ceux incorporant du Fe(II). Matta et coll. (2007) ont ainsi constaté que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goéthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) et la ferrihydrite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ) sont bien moins efficaces que la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mélange de Fe(II) et Fe(III)) et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) pour la dégradation du 2,4,6-trinitrotoluène [50]. Ils ont également montré que la vitesse de

décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et le rendement de dégradation d'un polluant augmentent avec la cristallinité, la surface spécifique et le rapport Fe(II)/Fe(III) du minéral. Rusevova et al. [51] ont étudié la possibilité de traiter la magnétite par  $\text{NaBH}_4$  (agent réducteur) afin d'augmenter le teneur en Fe(II). Ils ont constaté que si la cinétique de décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est accélérée après traitement, le polluant organique (phénol) ne se dégradait pas plus rapidement. Ceci s'explique par le fait que, soit la décomposition rapide d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ne produit pas de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  supplémentaires, soit ces derniers réagissent avec la surface du catalyseur. Un exemple sur l'application de minéraux de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en procédé photo-Fenton est donné dans le tableau 5.

**Tableau 5.** Exemples d'application de catalyseurs à base de fer pour la dégradation de l'Orange II en procédé photo-Fenton.

<i>Catalyseur</i>	<i>Conditions</i>	<i>Résultats</i>	<i>Références</i>
<b>Minéraux de fer :</b> $\text{Fe}_2\text{O}_3$	pH = 3 T = 30° C Catalyseur 1 g/L Orange II 0.2 mM, 0.5 L $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Orange II} = 50$	Décoloration : 100 % (t = 120 min) Minéralisation : 30 % (t = 120 min)	Feng et al. (2004) [52]
<b>Fe- Argile :</b> Fe- Bentonite	pH = 3 T = 30° C Catalyseur 1 g/L Orange II 0.2 mM, 0.5 L $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Orange II} = 50$	Décoloration : 100 % (t = 60 min) Minéralisation : 100 % (t = 120 min)	Feng et al. (2004) [52]
<b>Fe-zéolite :</b> Fe-ZSM5 (4,8 % wt Fe)	pH = 3 T = 30° C Catalyseur 0.2 g/L Orange II 0.1 mM, 0.5 L $\text{H}_2\text{O}_2$ 6 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Orange II} = 60$	Décoloration : 8 % (t = 24 heures) Minéralisation : 18 % (t = 24 hours)	Duarte et al. (2009) [53]
<b>Fe-silice mésoporeuse :</b> Fe-MCM 41 (5 wt% Fe)	pH = 3 T = 30 ° C Catalyseur 2 g/L Orange II 1,12 mM, 0.25L $\text{H}_2\text{O}_2$ 5.6 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Orange II} = 5$	Décoloration : 40 % (t = 120 min) Minéralisation : 40 % (t = 120 min)	Rodriguez et al. (2010) [54]
<b>Oxydes mixtes :</b> Fe-Ce-O (Fe/Ce = 1/100)	pH = 3 T = 30 ° C Catalyseur 0,5 g/L Orange II 0.1 mM, 0.25L $\text{H}_2\text{O}_2$ 1 mM $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Orange II} = 10$	Décoloration : 90 % (t = 120 min) Minéralisation : n.d	Cai et al. (2010) [55]
Fer zérovalent (NZVI)	pH = 3 T = 30 ° C Catalyseur 0,02 g/L Orange II 0.01 g/L $\text{H}_2\text{O}_2$ 0.2 mg/L $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Orange II} = 20$	Décoloration : n.d Minéralisation : 40 % (t = 60 min)	Moon et al. (2011) [56]



La catalyse par les minéraux de fer est fortement influencée par le pH du milieu. Ainsi, la dissolution des oxydes de fer à pH acide peut conduire à des réactions de type Fenton homogène [57].

### **4.1.2. Argiles pontées au fer**

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliées par les atomes d'oxygène (Fig. 7). Depuis les années 1970, il y a un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage en se basant sur leur capacité d'échange cationique. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espace interfoliaire. Les argiles naturelles (smectites, montmorillonites, bentonites) ou synthétiques (saponites) pontées par des espèces métalliques (Al, Fe, Cu, Ce), font l'objet de nombreuses études pour la dégradation des polluants organiques en procédé Fenton, ainsi un exemple est donné dans le tableau 5. Les argiles intercalées au fer ont montré une activité catalytique importante. Ceci est lié à la fois à leur grande surface spécifique et à l'accessibilité des sites métalliques interfoliaires. De plus, ce matériau montre une grande stabilité dans un large domaine de pH due à l'immobilisation du Fe(III) entre les feuillets, limitant ainsi le relargage du fer dans la solution. Néanmoins, les sous-produits acides peuvent complexer les ions ferriques, impliquant ainsi des réactions de type Fenton homogène.

### **4.1.3. Zéolites échangées au fer**

Les zéolites constituent une classe d'aluminosilicates hydratés cristallins et microporeux. Les structures tridimensionnelles sont formées par l'arrangement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  reliés par des atomes d'oxygène, de façon à former un entrelacement spécifique de canaux, cages, cavités, dans lesquels se placent des cations compensateurs de charges négatives portées par les tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$ . Les zéolites échangées avec des métaux de transition ont montré leur capacité à oxyder une vaste gamme de polluants organiques par le procédé Fenton [58]. Cette oxydation peut avoir lieu dans les pores des zéolites si la dimension de ces dernières est similaire à celle du substrat à traiter. A titre d'exemple, le tableau 5 recense une étude sur la dégradation du colorant Orange II en présence des zéolites Fe-ZSM5 (structure MFI). Cependant, les performances des zéolites échangées au fer dépendent entre autre du rapport Si/Al et de la teneur en Fe(III). Cependant, la nécessité d'un large excès



en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le relargage du fer dans la solution, doivent être pris en compte. Le pourcentage du fer relargué augmente avec l'acidité de la solution, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la température et la présence de sels inorganiques.

### 4.1.4. Fer supporté sur silice mésoporeuse

La silice mésoporeuse est un solide à charpente minérale qui présente une grande surface spécifique (700-1000 m<sup>2</sup>/g) et une porosité régulière organisée (hexagonale ou cubique) dont la taille des pores est comprise entre 2 et 10 nm. Les matériaux mésoporeux les plus couramment utilisés correspondent aux structures MCM-41 et SBA-15.

Les silices mésoporeuses ont été largement étudiées comme supports de métaux de transition dans le procédé Fenton. Ainsi, un exemple est donné dans le tableau 5. La famille SBA-15 a été la plus utilisée puisqu'elle présente des pores plus larges et des parois plus épaisses que la structure MCM-41, lui conférant une stabilité plus importante en solution aqueuse [59].

Il a été montré que l'immobilisation du fer sur le SBA-15 enrobé par une couche d'alumine conduit à une bonne activité pour la dégradation des colorants en procédé Fenton. Cette activité a été interprétée en terme d'une excellente dispersion des particules d'oxyde de fer au sein du support contenant l'aluminium, et de l'effet bénéfique des propriétés électroniques de l'aluminium sur le transfert d'électrons nécessaire à la réversibilité du cycle redox Fe(II) ↔ Fe(III) [60].

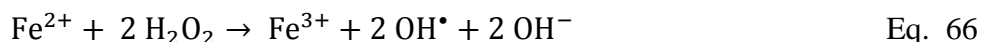
### 4.1.5. Oxydes mixtes

Les nanoparticules métalliques ont été largement étudiées dans le cadre du procédé Fenton en phase hétérogène. Ces matériaux offrent l'avantage d'une grande surface spécifique, et donc la présence de nombreux sites actifs accessibles pour dégrader le polluant organique [61]. En plus, les nanoparticules sont actives même en absence d'irradiation UV [62]. A titre d'exemple, les oxydes mixtes Ce-Fe-O ont montré une bonne activité catalytique pour la dégradation du colorant Orange II en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tableau 4).

Récemment, le système fer zérovalent (ZVI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a montré son efficacité en procédé Fenton (tableau 4). La réactivité importante du ZVI est liée à sa faible taille des particules, sa grande surface spécifique et sa mobilité dans la solution aqueuse. En présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les espèces Fe(0) peuvent être transformées en ions Fe(II) selon l'équation suivante [63] :



Ensuite, la réaction entre Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation des radicaux OH<sup>•</sup> réactifs vis-à-vis des polluants organiques :



#### 4.2. Mécanisme de la réaction de Fenton en phase hétérogène

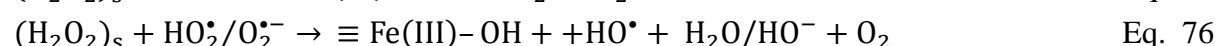
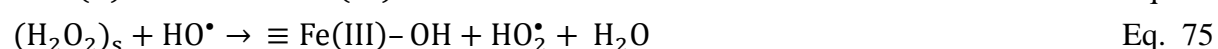
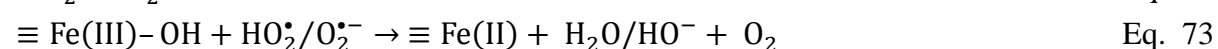
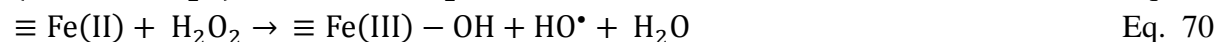
Le mécanisme de décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la réaction de Fenton en phase hétérogène est moins connu qu'en système homogène. Deux mécanismes ont été proposés pour décrire la réaction Fenton en phase hétérogène (Tableau 6):

- i. un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en phase homogène, proposé par Lin et Gurol (1998) [64] et Kwan et Voelker (2003) [65];
- ii. un mécanisme non-radicalaire proposé par Andreozii et al (2002) [66].

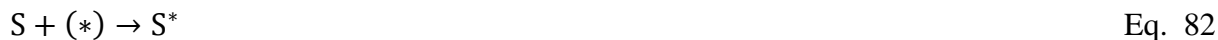
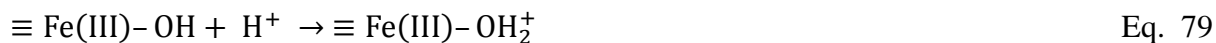
Selon le mécanisme radicalaire proposé Lin et Gurol pour la goethite, la réaction est initiée par la formation d'un complexe excité ( $\equiv\text{Fe(II)}^*\text{O}_2\text{H}$ ) entre les groupes  $\equiv\text{Fe(III)}-\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 67-68). La dissociation de ce complexe conduit à la formation des radicaux hydroperoxydes ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (Eq. 69). Ensuite, le fer réduit peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène ou le dioxygène selon les équations (Eq. 70-71). La réaction (Eq. 71) est cependant plus lente que la réaction (Eq. 70). Les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes ainsi générés peuvent à leur tour réagir avec les sites  $\equiv\text{Fe(II)}$  et  $\equiv\text{Fe(III)}$  selon les équations (Eq. 73-74) ou avec les polluants. Ces radicaux peuvent également réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 75-76) et enfin avec eux-mêmes, par les réactions de terminaison (Eq. 77-78). Un mécanisme similaire en présence de ferrihydrite a été proposé par Kwan et al. (2003).

**Tableau 6.** Mécanismes proposés en présence d'oxyde de fer dans le procédé Fenton en phase hétérogène.

***Le mécanisme radicalaire proposé par Lin et Gurol (1998) :***



**Le mécanisme radicalaire proposé par Andreozzi et al. (2002) :**

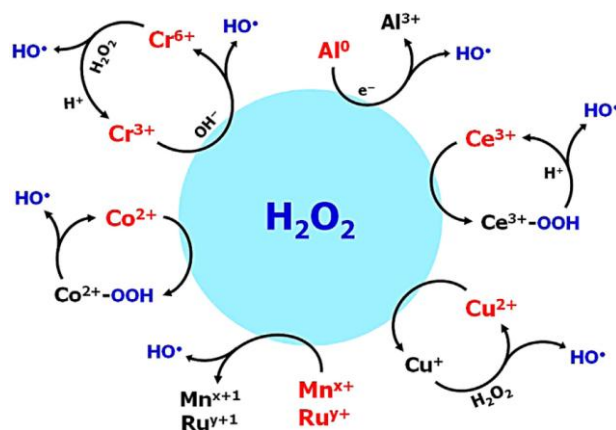


Avec, (\*) les sites actifs du goethite défini par ( $\equiv \text{Fe(III)}-\text{OH}$ ) et S le polluant organique

D'un autre côté, Andreozzi et al (2002) ont proposé un mécanisme non-radicalaire pour la dégradation de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque en présence du système goethite/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il a été proposé que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le polluant organique réagissent directement en phase adsorbée, conduisant ainsi à la formation de sous-produits et la régénération des sites actifs (Eq. 79-83). Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes au fer sont facilement séparables du milieu et offrent de réelles perspectives industrielles. Cependant, ces catalyseurs sont influencés par le pH du milieu, d'où le relargage des ions  $\text{Fe(III)}$  à pH 2-3 et leur précipitation rapide. D'une façon générale, il s'avère donc primordial de limiter ces problèmes ainsi que la teneur en catalyseur introduite, tout en facilitant les étapes de réutilisation du solide. Pour cela, de nombreuses études récentes se sont intéressées au développement de catalyseurs de Fenton non-ferreux.

#### 4.3. Développement de catalyseurs de Fenton non-ferreux

De nombreux oxydes de métaux de transition (Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ru, Ce et etc.), ont été testés comme catalyseurs, sous forme supportée ou massique (oxydes simples ou mixtes) pour le procédé Fenton en phase hétérogène.



**Figure 8.** Les mécanismes d'activation de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence des différents catalyseurs Fenton non-ferreux.

La performance de ces matériaux est liée entre autres à la stabilité de leur états d'oxydation sur un large domaine de pH, facilitant ainsi la régénération des espèces actives du catalyseur. La plupart de ces métaux est susceptible d'activer le peroxyde d'hydrogène même en milieu neutre, profitant ainsi du double rôle que peut jouer l' $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant ou réducteur (Fig. 8). Cependant, le mécanisme exacte d'activation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est largement dépendant de la nature du catalyseur, sa méthode de préparation et le pH du milieu [26]. Dans cette partie, nous allons présenter brièvement les mécanismes de la réaction de Fenton en présence des différents catalyseurs non-ferreux, en se focalisant notamment sur l'oxyde de cérium qui fait l'objet de notre étude.

### i. Aluminium

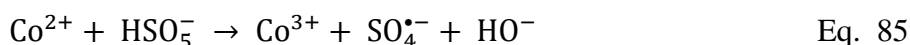
Le transfert d'électron entre l'aluminium, sous sa forme  $\text{Al(III)}$  en solution aqueuse ( $E^0 \text{Al(III)/Al(0)} = -1.66 \text{ V}$ ), et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^0 \text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^\bullet = 0,8 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 7$ ) ne peut pas avoir lieu. Cependant, cette réaction est thermodynamiquement favorable en présence d'espèces  $\text{Al(0)}$ . L'utilisation de l'aluminium zérovalent (ZVAI) a été rapportée pour la première fois en 1991 [67]. En 2009, Bokare et *al.* ont étudié la dégradation des substrats organiques (4-chlorophénol, phénol, nitrobenzene) en présence d'aluminium zérovalent et d' $\text{H}_2\text{O}_2$  [68]. Ils ont démontré que le ZVAI est capable de décomposer l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (Fig. 9). Cependant, le système  $\text{ZVAI/H}_2\text{O}_2$  ne s'applique qu'aux valeurs de pH acide afin d'éviter la formation du précipité  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en milieu neutre [26].

### ii. Chrome

Théoriquement, le chrome peut exister sous plusieurs états d'oxydation (+II à +VI). Cependant, deux formes du chrome  $\text{Cr(III)}$  et  $\text{Cr(VI)}$  ( $E^0 \text{Cr(IV)/Cr(III)} = +1.35 \text{ V}$ ) peuvent être présentes en solution aqueuse. Ces espèces sont susceptibles de réagir également avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour générer des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (Fig. 9) [69]. Ainsi, la réaction des ions  $\text{Cr(VI)}$  (présents sous forme  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^-$ ) avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation du complexe  $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ . Ce dernier est stable dans un large domaine de pH ( $\text{pH} = 3-9$ ). Cependant, il se décompose en milieu très acide ( $\text{pH} < 3$ ) pour générer des radicaux hydroxyles et régénérer les ions  $\text{Cr(VI)}$  [70]. D'autre part, les ions  $\text{Cr(III)}$  ne réagissent pas avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $\text{pH} \leq 3$ , alors qu'ils montrent une grande activité en milieu neutre pour former des radicaux hydroxyles et se transformer en  $\text{Cr(IV)}$  [71]. Néanmoins, la toxicité du chrome est une vraie limitation pour envisager une application pratique en procédé Fenton.

### iii. Cobalt

Le système cobalt/persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) ou peroxymonosulfate ( $HSO_5^-$ ) a été largement utilisé pour le traitement de l'eau polluée en procédé Fenton. L'activation du  $S_2O_8^{2-}$  ou du  $HSO_5^-$  par le cobalt divalent ( $E^0 \text{ Co(III)/Co(II)} = + 1.92 \text{ V}$ ) peut conduire à la génération des radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) selon les équations suivantes [72,73]:

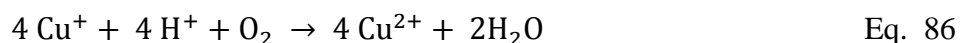


Le cobalt peut également réagir avec  $H_2O_2$  pour former un complexe coloré du type peroxo-cobalt. La décomposition de ce complexe en présence du substrat organique adsorbé à la surface du catalyseur, conduit à la formation des radicaux hydroxyles (Fig. 8). Néanmoins, la contribution du complexe coloré dans le mécanisme du procédé Fenton n'est pas encore bien explorée [74].

Parmi les catalyseurs solides à base de cobalt utilisés en procédé Fenton, nous citons :  $Co(II)/Al_2O_3$ ,  $Co(II)/MCM-41$ ,  $Co(II)/\text{carbone aérogel}$  et  $Co(II)/\text{silice ou résine échangeuse des cations}$  [75,76,77,78]. L'application du cobalt en procédé Fenton hétérogène offre l'avantage de travailler dans un large domaine de pH, y inclus le pH neutre. Cependant, les effets toxiques du cobalt limite son application en solution aqueuse [26].

### iv. Cuivre

En terme de réactivité vis-à-vis de l' $H_2O_2$ , le cuivre présente des propriétés rédox proches à celles du fer, car les deux espèces  $Cu(I)$  et  $Cu(II)$  peuvent également réagir avec  $H_2O_2$ . L'application des catalyseurs à base de cuivre dans le procédé Fenton, permet la dégradation du polluant organique à un pH neutre. Cependant, la réaction entre  $Cu(II)$  et  $H_2O_2$  peut être inhibée en présence de molécules d'oxygène. Ces dernières favorisent l'oxydation des ions  $Cu(I)$  en  $Cu(II)$  à un pH acide et proche du neutre selon l'équation suivante :



Afin de surmonter l'effet compétitif de  $O_2$ , des concentrations élevées en  $H_2O_2$  sont nécessaires en présence de catalyseurs à base du cuivre. Cependant, un excès en  $H_2O_2$  contribue non seulement à la consommation des radicaux  $OH^{\bullet}$ , mais aussi à l'augmentation du coût du procédé Fenton [79].

v. Manganèse

Le manganèse possède plusieurs états d'oxydation qui peuvent varier de II à VII. Cependant, le manganèse se trouve en solution aqueuse à l'état d'oxydation +II ou +IV ( $E^0 \text{Mn(IV)/Mn(II)} = +1,23 \text{ V}$ ).

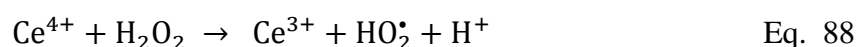
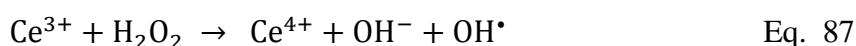
Les réactions entre les oxydes de manganèse ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnOOH}$  et  $\text{MnO}_2$ ) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  largement étudiées en procédé Fenton, conduisent à la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (Fig. 8). La forme physique du catalyseur (supporté ou non), sa composition chimique (phase pure ou mixte) et les concentrations respectives en oxyde et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ont une grande influence sur la nature des espèces réactives générées. Toutefois, la stabilité de manganèse jusqu'à un pH égale à 5,5 justifie sa performance en procédé Fenton [80].

vi. Cérium

Parmi les lanthanides, le cérium est le seul élément capable d'activer le peroxyde d'hydrogène en procédé Fenton. La capacité du cérium à rapidement alterner entre les degrés d'oxydation +III et +IV ( $E^0 \text{Ce(IV)/Ce(III)} = +1,72 \text{ V}$ ) par échange d'oxygène avec son environnement, lui confère une bonne activité catalytique dans la solution aqueuse [26].

Peu de travaux ont été menés sur le traitement des polluants organiques en présence du catalyseur Fenton à base de cérium. Ce dernier a été utilisé soit sous forme pure ( $\text{CeO}_2$ ) [81,82], soit dopée ( $\text{Ce-Fe-O}$ ,  $\text{Ce-Ti-O}$ ,  $\text{Ce-Zr-O}$ ) [83,84] ou bien supportée sur des matériaux solides ( $\text{Al-Ce-Fe/bentonite}$ ,  $\text{Cu-Ce/LDH}$ ) [85].

Heckert et *al.* [86] ont montré que le cérium est susceptible de réagir avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  de façon analogue au fer :



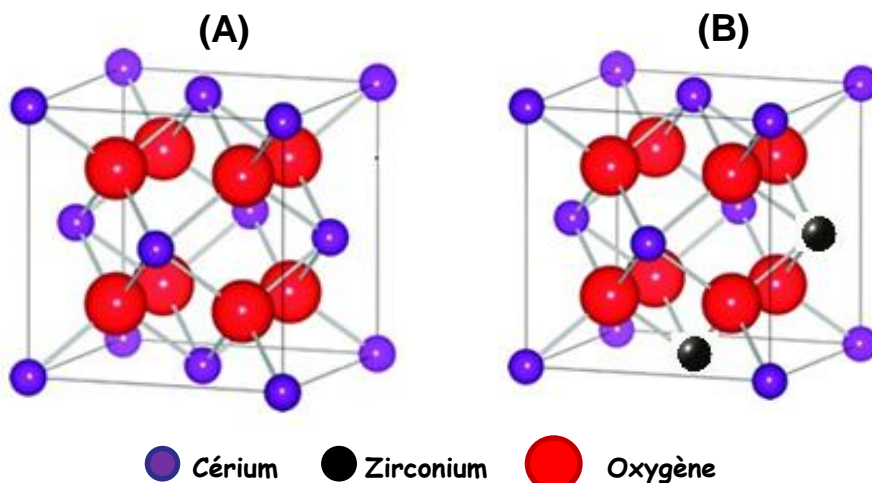
## 5. Choix du système étudié

Parmi les procédés d'oxydation avancée, le procédé Fenton en phase hétérogène est bien adapté au traitement des eaux polluées chargées en colorants textiles. Ce procédé, grâce à son efficacité et sa simplicité de mise en œuvre, fait l'objet de notre étude. D'autre part, certaines équipes de recherche ont étudié la réactivité de catalyseurs à base de cérium en procédé Fenton en phase hétérogène. Ainsi, les résultats obtenus sont encourageants, mais essentiellement incomplets. Le choix du catalyseur à base de cérium et du colorant textile comme polluant modèle seront justifiés dans la partie suivante.

## 5.1. Choix des catalyseurs à base de cérium

### 5.1.1. Oxyde de cérium pur

L'oxyde de cérium, noté  $\text{CeO}_2$ , adopte une structure de type fluorite ( $\text{CaF}_2$ , groupe d'espace  $Fm3m$ ) dans laquelle les cations  $\text{Ce}^{4+}$  forment un réseau hôte cubique à faces centrées et les anions  $\text{O}^{2-}$  occupent la totalité des sites tétraédriques (Fig.9(A)) [87].



**Figure 9.** Structure de l'oxyde de cérium (A) et un exemple de l'oxyde mixte de cérium-zircone (B).

La cérine possède d'intéressantes propriétés redox, dues à une bonne capacité de stockage d'oxygène ou OSC (Oxygen Storage Capacity). Cette caractéristique est liée à la capacité du matériau à échanger l'oxygène, de manière réversible, avec le milieu : la cérine peut capter de l'oxygène en milieu oxydant et le restituer en milieu réducteur (Eq. 84). Ainsi, la structure de la cérine peut subir un nombre considérable de réduction sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [88].



En général, les nanoparticules  $\text{CeO}_2$  sont relativement stables en solution aqueuse, sauf dans les milieux très acides, où la dissolution de  $\text{CeO}_2$  sous forme d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  devient significative. Cependant, la stabilité du catalyseur est largement dépendante de la morphologie, l'agglomération et la chimie de surface des nanoparticules.

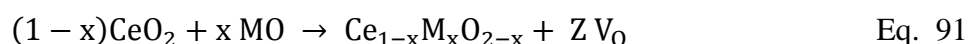
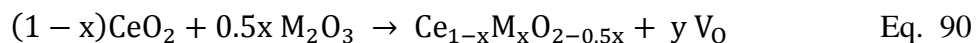
Concernant les propriétés optiques, la cérine pure, présente une couleur jaune-pâle, probablement due au transfert de charge  $\text{Ce(IV)}-\text{O(II)}$ . En revanche,  $\text{CeO}_{2-x}$  est bleu et devient noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée. La couleur de  $\text{CeO}_2$  est sensible à la présence



d'autres lanthanides, par exemple l'addition de 0,02% de praséodyme donne une couleur marron-jaunâtre attribuée aux transitions Ce(IV)-Pr(III) [89].

### 5.1.2. Oxydes mixtes de cérine-zircone

Ces dernières années, un intérêt croissant a été porté au dopage de l'oxyde de cérium par des cations divalents (ex.  $\text{Ca}^{2+}$ ) (Eq. 90), tétravalents (ex.  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) (Eq. 91) ou polyvalents (ex.  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ) afin d'augmenter le nombre des sites vacants dans le matériau.



Avec, M le cation divalent ou tétravalent et  $\text{V}_\text{O}$  les sites vacants d'oxygène.

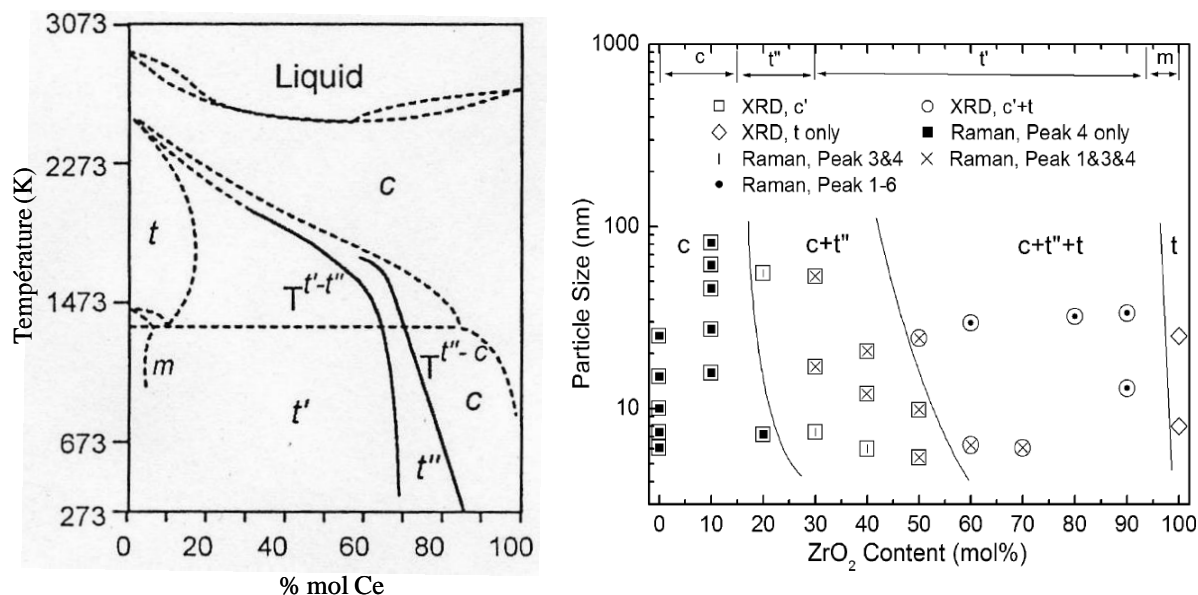
En effet, la substitution partielle des cations  $\text{Ce}^{4+}$  par des  $\text{Zr}^{4+}$  de taille plus petite (0.97 et 0.84 Å respectivement, dans une coordination cubique), permet de former une solution solide d'oxyde mixte cérine-zircone de composition  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , (Fig. 9(B)). Ce dopage permet d'améliorer la résistance thermique du matériau, sa réductibilité en réduisant l'énergie nécessaire à la réduction de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ , et sa capacité de stockage de l'oxygène. Il s'agit dans la plupart des études de particules de taille nanométrique et de surface spécifique élevée ( $S_{\text{BET}} > 60 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Néanmoins, ces propriétés sont largement dépendantes de la méthode de synthèse choisie telle que la voie sol-gel, la voie solide, la microémulsion, la coprécipitation ou encore la mécanosynthèse. La méthode de synthèse peut également affecter la présence d'hétérogénéités (la ségrégation de phases enrichies en Ce ou Zr à l'intérieur d'un nanocristallite) à l'échelle nanométrique.

Une méthode de synthèse est dite pertinente, si la répartition des atomes de Ce et Zr est homogène à la surface et au cœur du matériau. Un critère simple pour détecter la présence d'hétérogénéités est de chauffer le matériau à 1000 °C pendant 5 h et ensuite d'effectuer une analyse par DRX. La mise en évidence d'une démixtion dans ces conditions sera donc le révélateur d'une synthèse non adéquate [90].

Les diagrammes de phases disponibles dans la littérature, indiquent le domaine de stabilité des différentes phases  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  en fonction de la température et de la composition (Fig. 10) [91,92]. En fonction de la teneur en cérium, des phases thermodynamiquement stables ont été identifiées (cubique *c* (pour  $x > 0.8$ ) ; tétragonale *t* ( $c/a = 1.02$ ) et monoclinique *m* ( $x < 0.1$ )) ainsi que d'autres phases métastables (phases tétragonales *t'* ( $c/a = 1.02$ -1.001) et *t''* ( $c/a = 1$ )). Les capacités de stockage d'oxygène les plus élevées sont en général associées aux



compositions intermédiaires ( $x = 0.5-0.8$ ). Cependant, les relations entre les phases et les domaines compositionnels sont loin d'être évidentes car elles dépendent de la taille des particules et de la qualité/type de la méthode de préparation.



**Figure 10.** Les diagrammes de phase proposés dans la littérature (gauche, droite) pour le système  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [91,92].

#### 5.1.4. Application des oxydes de cérium simples et mixtes

##### En catalyse

Couramment utilisés en catalyse, les oxydes simples ou mixtes se retrouvent parfois en biologique comme un antioxydant, en électrochimie comme un détecteur d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et en optique comme un filtre UV. Ils sont plus largement utilisés dans les pots catalytiques des voitures où ils jouent le rôle de régulateurs de la teneur en oxygène grâce à leurs caractéristiques redox. Ils permettent ainsi d'augmenter le rendement des pots catalytiques qui assurent la conversion du CO en  $\text{CO}_2$  et des hydrocarbures imbrûlés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ils sont également utilisés comme additifs au diesel ou comme supports de métaux actifs (métaux de transition, métal noble) déposés par imprégnation. En plus, ils sont utilisés pour la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse dans des réactions de reformage et d'oxydation partielle d'hydrocarbures et de composés oxygénés (notamment du méthane et de l'éthanol).

La cérine, simple, dopée au Zr ou encore supportée par diverse métaux précieux (Pt, Pd, Ru, Rh) a également été étudiée en Oxydation par Voie Humide (OVH) afin de traiter l'eau chargée en polluants organiques (acides carboxyliques, phénol, acides gras) à

température et pression élevées (170-320 °C, 20-140 bar) [87,93,94,95]. La cérine a également été utilisée comme photocatalyseur (Bande gap = 3,2-3,8 eV). Cependant, la présence de lacunes en oxygène au sein du CeO<sub>2</sub> favoriserait la réaction de recombinaison des paires électrons-trous, tout en réduisant son activité catalytique, ce qui expliquerait son utilisation à l'état dopé en photocatalyse [96].

### **En procédé Fenton**

#### *1) Oxydes non modifiés*

Récemment, l'oxyde de cérium, pur ou dopé au Zr, a fait l'objet d'un certain nombre d'études en tant que catalyseur de Fenton pour le traitement des lixiviats de décharge [97] et des colorants textiles [82,83,98]. Dans ces études, il a été proposé que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puisse réagir avec les sites Ce(III), sans changer leur état d'oxydation, pour former des espèces peroxydes de couleur brune. Ces espèces se décomposeraient ensuite en radicaux hydroxyles, cette dernière réaction étant favorisée en présence d'irradiation UV-Visible ou par catalyse acide [82]. Cependant, il convient de souligner que les mécanismes proposés restent souvent ambigus et contradictoires par rapport à d'autres études menées sur le système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [86,99,100]. Hiroki et *al.* [99] ont démontré que l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se décompose en H<sub>2</sub>O et ½ O<sub>2</sub> à la surface de l'oxyde de cérium. Par contre, Heckert et *al.* [86] ont souligné que l'activation du peroxyde d'hydrogène par les oxydes métalliques est fortement dépendante du pH du milieu, de la nature des sites actifs du matériau et de sa surface spécifique. En présence d'ions métalliques, l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut subir une simple adsorption, une réaction d'oxydoréduction ou encore une décomposition catalytique. En fait, la décomposition de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface des oxydes métalliques, en particulier sur les défauts, conduirait à la génération des radicaux OH• [86]. Ces derniers sont susceptibles de réagir, tout au moins en partie, avec la surface du catalyseur pour former des groupes hydroxyles et de l'eau. D'autres radicaux comme HO<sub>2</sub>• ou O<sub>2</sub>•- peuvent également être générés en fonction du pH du milieu. Par adsorption sur certains sites métalliques, les radicaux à courte durée de vie sont soit stabilisés soit décomposés en O<sub>2</sub>. Ainsi, les réactions mises en jeu et la nature des intermédiaires radicalaires formés lors de décomposition d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont fonction des propriétés chimiques et structurales de la surface du catalyseur. Plus généralement, la production d'espèces réactives à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semble être à la fois dépendante de certains paramètres de la réaction (pH du milieu, présence d'UV...), mais également de paramètres physico-chimiques relatifs aux oxydes de cérium (taille de particules, défauts...) [100,101,102]. A titre d'exemple, la proportion de sites Ce(III) par

rapport aux sites Ce(IV) est souvent plus élevée pour de très petites nanoparticules de CeO<sub>2</sub> (2-5 nm) [100]. Ceci favoriserait l'effet « scavenger » de CeO<sub>2</sub> pour les radicaux hydroxyles [100,103] et superoxydes [104,105]. Toutefois, des études supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre la corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur, sa réactivité en procédé Fenton ainsi que l'effet des certains paramètres opératoires.

### 2) *Oxydes modifiés par sulfatation*

Les oxydes mixtes de cérine-zircone traités par l'acide sulfurique ont montrés leur réactivité dans différentes réactions [106,107], notamment dans la réduction catalytique des NO<sub>x</sub> en présence d'hydrocarbures (éthanol ou méthane) [108,109]. Il a été démontré que la sulfatation des oxydes mixtes permet d'augmenter l'acidité de Brönsted et de Lewis de catalyseurs, améliorer leurs propriétés redox et stabiliser les sites métalliques sous forme cationique. A nos connaissance, une seule étude s'est intéressée à évaluer l'activité catalytique de la cérine traitée par sulfatation en procédé Fenton [82]. D'après ces auteurs, le traitement par sulfatation conduit à une diminution en proportion des sites réactifs Ce(III) et par conséquent en espèces peroxo de surface ( $\equiv\text{Ce(III)-OOH}$ ). Malgré cela, la réactivité de CeO<sub>2</sub> sulfaté est justifiée par la présence des groupes sulfates de surface qui favoriseraient la décomposition des espèces peroxo en radicaux OH• très réactifs par transfert d'électron intramoléculaire. Toutefois, l'effet de sulfatation sur les propriétés physico/chimiques de la cérine (pure ou dopée par Zr) et sa réactivité est largement dépendant de la méthode/conditions de préparation. La sulfatation peut être obtenue par adsorption directe des molécules SO<sub>2</sub> gazeux, par traitement des précurseurs d'hydroxydes métalliques (Ce et Zr) ou encore par sulfatation directe [87]. Pour ce dernier, la concentration de l'acide sulfurique (diluée ou concentrée) ainsi que le temps de traitement sont parmi les paramètres les plus importants qui influencent les performances du catalyseur.

## 5.2. **Choix du polluant modèle**

Les colorants sont largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et les industries de plasturgie, et en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. Cependant, ces colorants sont toxiques et mutagènes pour la vie aquatique, et ils sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000

tonnes/an et les colorants azoïques (ex. Orange II), caractérisés par une double liaison N=N dans leur structure chimique, sont majoritaires et représentent 60-70 % [110]. Les directives européennes évoluent dans le sens de la réduction des rejets colorés.

Les traitements physico-chimiques classiques (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) et biologiques sont couramment utilisés pour les effluents industriels colorés. Malgré leur simplicité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets. Le procédé Fenton constitue une alternative judicieuse pour le traitement des effluents chargés en colorants textiles.

D'autre part, la présence de groupes azo, amines ou phénols, ou alors des substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, accepteurs ou donneurs d'électrons  $n$  ou  $\pi$  délocalisables sur le(s) cycle(s) aromatique(s), déplace le spectre d'absorption du colorant vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) de telle sorte qu'il soit facilement étudié par spectroscopie UV-Vis. C'est ainsi, que les colorants textiles tels que l'Orange II, l'Acide Vert 25 et le Vert de Malachite ont été choisis comme molécules modèles, afin de mieux comprendre l'activité catalytique des catalyseurs à base de cérium en présence d' $H_2O_2$ .

## 6. Conclusions

Le traitement de l'eau par les procédés classiques (biologiques, chimiques, adsorption sur charbon actif et coagulation/floculation) présente des limites techniques et/ou économiques, notamment en ce qui concerne la formation d'importantes quantités de boues toxiques. Durant la dernière décennie, de nombreuses études ont portées sur une nouvelle classe de technique d'oxydation telle que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des eaux chargées en polluants organiques. Elles reposent sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces procédés peuvent être regroupés en quatre catégories : les procédés basés sur l'ozonation (i.e.  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ), les procédés basés sur le réactif de Fenton (i.e.  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ), les procédés basés sur un semi-conducteur (la photocatalyse) (ex.  $TiO_2/UV$ ) et les procédés basés sur l'électro-oxydation.

De nombreuses études ont montré l'efficacité du procédé Fenton dans le traitement des eaux chargées en colorants textiles. Cette technique consiste à initier des réactions de décomposition de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par les ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) en vue de générer des espèces radicalaires réactives ( $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ). L'inconvénient majeur du procédé Fenton conventionnel est sa limitation en pH. Au-delà d'un pH acide, le fer est susceptible de

précipiter et former des résidus métalliques ce qui demande un coût supplémentaire. L'application du procédé Fenton en phase hétérogène apparaît donc comme une alternative intéressante permettant d'éviter la perte du métal catalytique et éventuellement de travailler à pH neutre. Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes, de nombreux oxydes métalliques ont été testés en procédé Fenton.

L'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ), comme réactif de Fenton, s'est révélé actif dû à sa capacité à facilement alterner entre les degrés d'oxydation +III et +IV. Les études montrent que l' $\text{H}_2\text{O}_2$  peut réagir avec les sites Ce(III) pour former des espèces peroxydes qui, à leur tour, se décomposent pour générer des radicaux hydroxyles. Cependant, le mécanisme proposé est largement dépendante de certains paramètres de la réaction (pH du milieu, présence d'UV...), ainsi que de paramètres physico-chimiques relatifs aux oxydes de cérium (taille de particules, défauts...). De ce fait, l'objectif de cette étude sera d'établir des corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs à base de cérium, leur réactivité en procédé Fenton ainsi que l'effet des certains paramètres opératoires. Dans ce contexte, la réactivité de ces catalyseurs sera évaluée lors de la dégradation des trois colorants commerciaux tels que l'Orange II, l'Acide Vert 25 et le Vert de Malachite, pris séparément ou en mélange binaire. Ces colorants, ont été choisis comme polluants modèles puisqu'ils sont toxiques, largement utilisés dans les industries (alimentaires, pharmaceutiques, plasturgie et textiles) et facilement étudié par spectroscopie UV-Vis.

## Références :

- [1] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon material as adsorbents in aqueous solutions: chemistry and physics of carbon, L.R. Radovic & M. Dekker (eds.), New York, 27 (2000) 227.
- [2] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Univ. Franche-Comté, (2007) p. 352.
- [3] [www.fnsa-vanid.org](http://www.fnsa-vanid.org) consulté le 25 mai 2014.
- [4] J. Gregory, Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment. In J. Bratby (Ed.), Uplands Press, London, (1981) p. 80.
- [5] W. Glaze, D. Chapin, Ozone Science Engineering, 9 (1987) 335-342.
- [6] K. Van Craeynest, H. Van Langenhoves, R.M. Stuetz, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, S. Parsons. (Ed.), IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, (2004) p. 356.
- [7] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review, Applied catalysis B: Environmental 98 (2010) 10-26.
- [8] J. Staehelin, J. Hoigné., Decomposition of ozone in water ; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. Environmental Science & Technology, 16 (1982) 676-681.
- [9] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, Waste Management 13 (1993) 361-377.
- [10] P. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts, Proceedings of the Royal Society, 147 (1934) 332-351.
- [11] L.Colobert, B. Montagnon, C. Nofre, Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique, Annales de l'Institut Pasteur, 102 (1962) 278-291.
- [12] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Journal of Water Science, 22 (2009) p. 535-564.
- [13] C. Gandini, C. Comninellis, N.B. Tahar, A. Savall. Électrodépollution: Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. Actualité Chimique, 10 (1998) 68-73.
- [14] P. Canizares, C. Martinez, M. Diaz, J. Garciasgomez, M. A. Rodrigo, Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. J of Electrochemical Society, 149 (2002) 118-124.
- [15] S. Baig, P. Mouchet, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, Technologies de l'eau, Environnement-Sécurité, (2010) 6 pages.
- [16] P. Roudier, Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués, Les travaux souterrains et les dépollutions, Génie civil, Construction, (2005) 40 pages.
- [17] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. Journal of Chemical Society, 65 (1894) 899.
- [18] F. Haber, J.J. Weiss. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proceedings of the Royal Society, London, Ser. A, 147 (1934) 332.
- [19] C.S. Lai, L.H. Piette, Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent, Tetrahedron Letter, 9 (1997) 775-778.
- [20] W.G. Bray, M. Gorin, Ferryl ion: a compound of tetravalent iron, Journal of American Chemical Society, 54 (1932) 2134.
- [21] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling, Environmental Science & Technology, 33 (1999) 2726-2732.
- [22] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Aruda, A.B. Ross, Reactivity of  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  radicals in aqueous solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14 (1985) 1041-1077.
- [23] B.G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S.G. Huling, R.A. Brown. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: R.L. Siegrist, M. Crimi, and T.J. Simpkin (Eds.), In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, Springer Science + Business Media, New York (2011) pp. 33-88.
- [24] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials B, 98 (2003) 33-50.
- [25] M. Umar, H.A. Aziz, M.S. Yusoff, Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, Waste Management 30 (2010) 2113-2121.
- [26] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in advanced oxidation process Journal of Hazardous Materials, 275 (2014) 121-135.
- [27] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL. (2006).
- [28] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}/\text{O}^-$ ) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference, 17 (1988) 513-886.



- [29] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, EP. Dahlen, I. Payawan, M. Straub, M. Worner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998) 5542–5550.
- [30] I.B. Afanas'ev, *Superoxide Ion: Chemistry and Biological Implications*, CRC Press, Boca Raton, FL. (1989) pp. 296.
- [31] A.L. Teel, R.J. Watts, Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 94 (2002) 179–189.
- [32] B.A. Smith, A.L. Teel, R.J. Watts, Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 5465–5469.
- [33] O. Furman, D.F. Laine, A. Blumenfeld, A.L. Teel, K. Shimizu, I.F. Cheng, R.J. Watts. Enhanced reactivity of superoxide in water-solid matrices, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 1528–1533.
- [34] J.D. Rush, B.J.H. Bielski, Pulse radiolysis studies of alkaline Fe(III) and Fe(VI) solutions: Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states, *Journal of American Chemical Society* 108 (1986) 523–525.
- [35] M.A. Hasan, M.I. Zaki, L. Pasupulety, K. Kumari, Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts, *Journal of Applied Catalysis A General*, 181 (1999) 171–179.
- [36] M.L. Rodriguez, V.I. Timokhin, S. Contreras, E. Chamorro, S. Esplugas, Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-like' reagent, *Advanced Environmental Research*, 7 (2003) 583–595.
- [37] F. Emami, A.R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, F.M. Menger, Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye, *Desalination*, 257 (2010) 124–128.
- [38] S.-P. Sun, C.-J. Li, J.-H. Sun, S.-H. Shi, M.-H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1052–1057.
- [39] A.R. Tehrani-Bagha, H. Bahrami, B. Movassagh, M. Arami, S.H. Amirshahi, F.M. Menger, A new empirical kinetic model for acrylic dyeing with a cationic dye, *Journal of Color Science and Technology* 1 (2008) 73–82.
- [40] Thèse de doctorat. A. Queffeuilou, Etude de cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, Nancy (2009).
- [41] Z. Zuo, Z. Cai, Y. Katsumura, N. Chitose, Y. Muroya, Reinvestigation of the acid-base equilibrium of the (bi)carbonate radical and pH dependence of its reactivity with inorganic reactants. *Radiation Physics and Chemistry*, 55 (1999) 15–23.
- [42] T. Umschlag, H. Herrmann, The carbonate radical ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) as a reactive intermediate in water chemistry: Kinetics and modeling, *Acta Hydrochim Hydrobiol*, 27 (1999) 214–222.
- [43] E. Lipczynska-Kochany, G. Sprah, S. Harms S, Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction, *Chemosphere*, 30 (1995) 9–20.
- [44] J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate, and nitrate ions on the rates of decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and organic compounds by Fe(II)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Chemosphere*, 55 (2004) 715–723.
- [45] X.Y. Yu, J.R. Barker, Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism, *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 1313–1324.
- [46] J.J. Pignatello. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 26 (1992) 944–951.
- [47] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger ( $\text{Cl}^-$ ), *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 2162–2168.
- [48] O. Koyama, Y. Kamagata, K. Nakamura, Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge, *Water Research*, 28 (1994) 895–899.
- [49] S.S. Lin, M.D. Gurol, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 1417–1423.
- [50] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment*, 385 (2007) 242–251.
- [51] K. Rusevova, F.D. Kopinke, A. Georgi, Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions: Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance, *Journal of Hazardous Materials*, 241–242 (2012) 433–440.
- [52] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, iscoloration and Mineralization of Orange II Using Different Heterogeneous Catalysts Containing Fe: A Comparative Study, *Environnemental Science & Technology*, 38 (2004) 5773–5778.

- [53] F. Duarte, L.M. Madeira, Azo-dye Orange II degradation by Fenton's reaction using Fe/ZSM-5 zeolite as catalyst, 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP2), Cyprus, (2009).
- [54] A. Rodri'guez, G. Ovejero, J. L. Sotelo, M. Mestanza, and J. Garcia, Heterogeneous Fenton Catalyst Supports Screening for Mono Azo Dye Degradation in Contaminated Wastewaters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 498–505.
- [55] W. Cai, F. Chen, X. Shen, L. Chen, J. Zhang, Enhanced catalytic degradation of AO7 in the  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  system with  $\text{Fe}^{3+}$  doping, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 160–168.
- [56] B.H. Moon, Y.B. Park, K.H. Park, Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron, *Desalination* 268 (2011) 249–252.
- [57] J.C. Barreiro, M.D. Capelato, L. Martin-Neto, H.C.B. Hansen, Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a  $\text{H}_2\text{O}_2$ /ferrihydrite system, *Water Research*, 41 (2007) 55-62.
- [58] H. Kušić, I. Koprivanac, I. Selanec, Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance, *Chemosphere*, 65 (2006) 65-73.
- [59] C. Nie, L. Huang, D. Zhao, Q. Li. *Stud. Surface Science and Catalysis*, 135 (2001) 286-289.
- [60] L. Hacgyu, L. Jinwoo, J. Sunmi, K. Jaem, Y. Jeyong, H. Taeghwan, Hierarchical Mesoporous  $\text{MnO}_2$  Superstructures Synthesized by Soft-Interface Method and Their Catalytic Performances, *Chemical Communications*, 28 (2006) 463-465.
- [61] E.G. Garrido-Ramirez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerlas as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-a review. *Applied Clay Science* 47 (2010) 182-192.
- [62] G. Zelmanov, R. Semiat, Iron oxide based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Research*, 42 (2008) 492-498.
- [63] J.A. Bergendahl, T.P. Thies, Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Water Research*, 38 (2004) 327-334.
- [64] S.S. Lin, M.D. Gurol, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 1417-1423.
- [65] W.P. Kwan, B.M. Voelker, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalysed Fenton-like systems, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 1150-1158.
- [66] R. Andreozii, A. D'Apuzzo, R. Marotta, Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide, *Water Research*, 36 (2002) 4691-4698.
- [67] A.P. Murphy, Chemical removal of nitrate from water, *Nature*, 350 (1991) 223–225.
- [68] A.D. Bokare, W. Choi, Zero-valent aluminum for oxidative transformation of aqueous organic pollutants, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 7130–7135.
- [69] A.D. Bokare, W. Choi, Chromate-induced activation of hydrogen peroxide for oxidative degradation of aqueous organic pollutants, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 7232–7237.
- [70] R. Codd, C.T. Dillon, A. Levina, P.A. Lay, Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell, *Coordination Chemistry Review*, 216–217 (2001) 537–582.
- [71] A.D. Bokare, W. Choi, Advanced oxidation process based on the Cr(III)/Cr(VI) redox cycle, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 9332–9338.
- [72] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxy mono-sulfate with cobalt, *Environmental Science & Technology*, 37 (2003) 4790–4797.
- [73] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 3705–3712.
- [74] S.K. Ling, S. Wang, Y. Peng, Oxidative degradation of dyes in water using  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Co}^{2+}$ /peroxymonosulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 359–385.
- [75] I.A. Salem, M.S. El-Maazawi, Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces, *Chemosphere*, 41 (2000) 1173–1180.
- [76] S. Chaliha, K.G. Bhattacharyya, Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41 catalysts *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 728–736.
- [77] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, L.M. Madeira, Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels, *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (2009) 139–147.
- [78] A.H. Gemeay, I.A. Mansour, R.G. El-Sharkawy, A.B. Zaki, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine, *Journal of Molecular Catalysis A*, 193 (2003) 109–120.
- [79] U. Bali, B. Karagözoglu, Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and  $\text{H}_2\text{O}_2$ /pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133, *Dyes Pigments* 74 (2007) 73–80.



- [80] R.J. Watts, J. Sarasa, F.J. Loge, A.L. Teel, Oxidative and reductive pathways in manganese-catalyzed Fenton's reaction, *Journal of Environmental Engineering*, 131 (2005) 158–164.
- [81] F. Chen, X. Shen, X., Y. Wang, J. Zhang, CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121 (2012) 223–229.
- [82] Y. Wang, X. Shen, F. Chen, Improving the catalytic activity of CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system by sulfation pretreatment of CeO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381 (2014) 38–45.
- [83] W. Cai, F. Chen, X. Shen, L. Chen, J. Zhang. Enhanced catalytic degradation of AO7 in the CeO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system with Fe<sup>3+</sup> doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2010) 160–168.
- [84] E. Aneggi, V. Cabbai, A. Trovarelli, D. Goi, Potential of Ceria-Based Catalysts for the Oxidation of Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton Process, *International Journal of photoenergy* 2012 (2012) 8.
- [85] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 1–26.
- [86] E.G. Heckert, S. Seal, W.T. Self, Fenton-Like reaction catalyzed by the rare earth Inner transition metal cerium, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5014–5019.
- [87] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002.
- [88] R. Di Monte, J. Kaspar, Nanostructured CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 633–648.
- [89] M. Mogensen, N. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Journal of Solid State Ionics*, 129 (2000) 63–94.
- [90] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, Surface and reduction energetics of the CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 557.
- [91] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, Raman-Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase-Transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solution, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 [1994] 1067.
- [92] F. Zhang, C.H. Chen. Phases in Ceria–Zirconia Binary Oxide (1-x) CeO<sub>2</sub>–xZrO<sub>2</sub> Nanoparticles: The Effect of Particle Size, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 1028–1036.
- [93] D. Duprez, F. Delanoe, J. Barbier, P. Isnard, G. Blanchard, Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media, *Catalysis Today* 29 (1-4) (1996) 317– 322.
- [94] J. Barbier Jr., L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez Deactivation phenomena during catalytic wet air oxidation (CWAO) of phenol over platinum catalysts supported on ceria and ceria–zirconia mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2005) 77–86.
- [95] B. Levasseur, B. Renard, J. Barbier Jr., D. Duprez, Catalytic wet air oxidation of oleic acid on ceria-supported platinum catalyst. effect of pH , *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 87 (2006) 269– 279.
- [96] G. Magesh, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, T.K. Varadarajan. Photocatalytic behavior of CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> system for the degradation of methylene blue, *Indian Journal of Chemistry*. 48 (2009) 480–488.
- [97] E. Aneggi, V. Cabbai, A. Trovarelli, D. Goi, Potential of Ceria-Based Catalysts for the Oxidation of Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton Process, *International Journal of photoenergy* 2012 (2012) 8.
- [98] P. Ji, L. Wang, F. Chen, J. Zhang , Ce<sup>3+</sup>-Centric organic pollutant elimination by CeO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *ChemCatChem*, 2 (2010) 1552 – 1554.
- [99] A. Hiroki, J.A. LaVerne, Decomposition of hydrogen peroxide at water–ceramic oxide interfaces, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 3364–3370.
- [100] C. Xu, X. Qu, Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications, *NPG Asia Mater.* 6 (2014) 1884–4057.
- [101] S.S. Lee, W. Song, M. Cho, H.L. Puppala, P. Nguyen, H. Zhu, L. Segatori, V. Colvin, Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating, *ACS Nano* 7 (2013) 9693–9703.
- [102] R. Di Monte, J. Kaspar, Nanostructured CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633–648.
- [103] Y. Xue, Q. Luan, D. Yang, X. Yao, K. Zhou, Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 115, 4433–4438.
- [104] C. Korsvik, S. Patil, S., Seal, W.T. Self, Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles, *Chemical Communication* 10 (2007) 1056–1058.
- [105] I. Celardo, J.Z. Pedersen, E. Traversa, L. Ghibelli, Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles. *Nanoscale* 3 (2011) 1411–1420.
- [106] B.M. Reddy, M.K. Patil, P. Lakshmanan, Sulfated Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid acid catalyst for solvent free synthesis of coumarins, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemistry*, 256 (2006) 1.
- [107] P.S. Reddy, P. Sudarsanam, G. Raju, B.M. Reddy, Selective acetylation of glycerol over CeO<sub>2</sub>–M and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/CeO<sub>2</sub>–M (M = ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts for synthesis of bioadditives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 648–654.

- [108] Thèse L. Zenboury, Réduction sélective des oxydes d'azote par le méthane sur des catalyseurs supportés sur cérine-zircone modifiées, Université de Lorraine, 2009.
- [109] Thèse A. Westermann, Elimination sélective d'un mélange d'hydrocarbures imbrûlés Diesel par adsorption sur des matériaux zéolithiques, Université de Lorraine, 2013.
- [110] V. K. Gupta, S. Khamparia, I. Tyagi, D. Jaspal, A. Malviya, Decolorization of mixture of dyes : A critical review, Global Journal of Environmental Science and Management, 71-94 (2015) 2383 – 3572.

## CHAPITRE II :

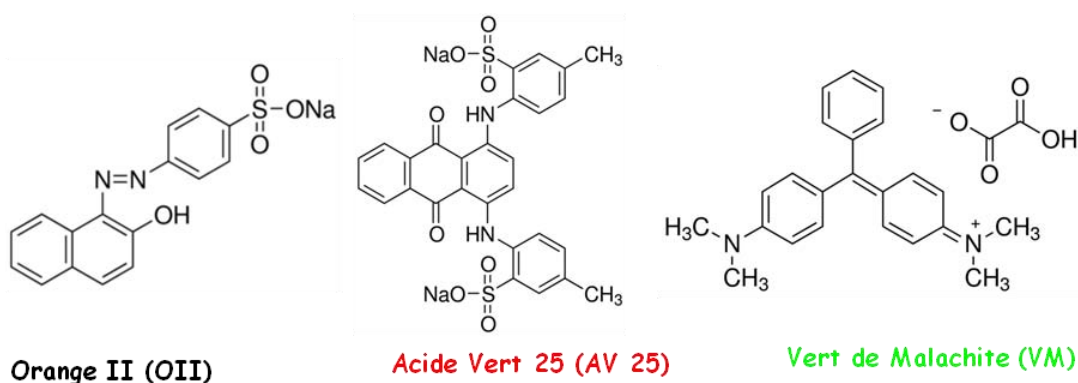
### Partie expérimentale

## Introduction

Dans ce chapitre, les produits chimiques et les matériaux seront présentés en détaillant leur composition chimique et leur origine. Nous nous intéresserons ensuite aux techniques de caractérisation physico-chimique. La description des tests d'adsorption et des tests catalytiques seront discutés dans la troisième partie.

### 1. Produits chimiques

Les polluants modèles choisis pour cette étude sont : l'Orange II (Acid Orange 7 en anglais ; pureté > 85%), l'Acide Vert 25 (Acid Green 25 en anglais ; pureté >75%) et le Vert de Malachite (Malachite Green en anglais ; pureté >85%). Dans l'intégralité de ce document, les colorants seront désignés respectivement par OII, AV 25 et VM (Fig. 1). Leurs principales caractéristiques sont données dans le Tableau 1.



**Figure 1.** Structures chimiques des colorants textiles.

De plus, des études ont été réalisées sur un mélange de deux colorants : i) de même charge (Orange II et Acide Vert 25) et ii) de charges opposées (Orange II et Vert de Malachite). Les deux mélanges sont désignés par OII/AV 25 et OII/VM, respectivement. Les mélanges ont été préparés à partir des concentrations de 500 mg/L de chaque colorant. L'ensemble des colorants, ainsi que le peroxyde d'hydrogène (30 % en masse) utilisé comme agent oxydant dans cette étude, sont fournis par Sigma Aldrich.

**Tableau 1.** Caractéristiques des colorants textiles commerciaux.

Colorant	Formule chimique	Synonyme	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Type	pK <sub>a</sub> <sup>*</sup>	Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/L)
Orange II (OII)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S	Sodium 4-[(2E)-2-(2-oxonaphthalen-1-ylidene) hydrazinyl] benzenesulfonate	350,32	Anionique	pK <sub>a1</sub> = 1 pK <sub>a2</sub> = 11	116
Acide Vert 25 (AV 25)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Disodium 2,2'-(9,10-dioxoanthracene-1,4-diyl-diimino) bis (5 methylsulphonate	622,58	Anionique	-0,6 (groupe sulfone)	36
Vert de Malachite (VM)	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .0.5C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminotriphenylcarbenium oxalate	463,50	Cationique	6,9	60

\*pK<sub>a</sub> issu des références [1,2,3].

## 2. Catalyseurs solides

### 2.1. Oxydes mixtes de cérium-zircone

Les oxydes mixtes de cérium-zircone (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) à différentes teneurs en cérium (x = 1, 0,80, 0,50, 0,21 et 0) ont été fournis par Solvay (La Rochelle, France). Nous pouvons classer les oxydes mixtes en trois catégories : une catégorie riche en cérium (100% de CeO<sub>2</sub>, 80-20 % CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> molaire), une catégorie intermédiaire (50-50% CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> molaire) et une catégorie riche en zirconium (100% de ZrO<sub>2</sub>, 20-80% CeO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> molaire).

Les oxydes mixtes ont été prétraités par deux méthodes différentes : la calcination à 550 °C sous air pendant deux heures et la sulfatation qui a été réalisée afin d'affiner les propriétés d'adsorption, les propriétés acido-basiques et les propriétés redox des catalyseurs [4]. A cet égard, le traitement de sulfatation consiste à immerger 5 g du catalyseur dans 100 mL d'acide sulfurique (0,5 M) pendant 45 min. Après filtration, la suspension est ensuite lavée avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M puis le solide est séché à 70 °C sous vide. Les catalyseurs récupérés sont calcinés à 550 °C pendant 2 heures avant utilisation. Dans l'intégralité de ce document, les catalyseurs sont étiquetés conformément à la fois leur composition et leur prétraitement. La série calcinée serait étiquetée comme CCZXY et la série sulfatée/calcinée comme SCCZXY, où X et Y font respectivement référence au pourcentage massique de cérium et zirconium. Par exemple, l'oxyde mixte calciné de composition molaire Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> est noté CCZ82.

## 2.2. Oxyde de cérium de différentes surfaces spécifiques

D'autres échantillons d'oxyde de cérium (Tableau 2) à différentes surfaces spécifiques allant de 101,5 à 235 m<sup>2</sup>/g, ont également été fournis par Solvay (La Rochelle) et testés sans aucun traitement préalable. L'échantillon ayant la plus faible surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été obtenu par calcination de CeO<sub>2</sub> commercial ( $S_{\text{BET}} = 222 \text{ m}^2/\text{g}$ ) à 1000 °C pendant 4 heures.

**Tableau 2.** Caractéristiques des catalyseurs à base de cérium reçus chez Solvay.

Numéro de lot	Pureté (%)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g) donnée par Rhodia
1330901	99,5	101 ,5
0633984	99,5	148
1327101	99,5	235
0214401	99,5	284

## 2.3. Oxyde de cérium imprégné par différents métaux

La cérine modifiée par différents métaux a été préparée par imprégnation à humidité naissante du support par une solution du sel métallique. La procédure consiste à dissoudre une quantité du sel métallique correspondante à 2% en masse dans 10 mL de l'eau distillée. Ainsi, 400 µL (équivalent au volume poreux du support) de la solution obtenue sont ajoutés goutte à goutte sur la cérine. Les catalyseurs sont ensuite séchés à 80 °C pendant une nuit, puis calcinés sous air à 550 °C pendant 2 heures. Le nitrate de lanthane hexahydraté (Lan(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 99,99 %), l'ammonium molybdate tétrahydraté (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, 83 %), l'ammonium métavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 99 %), le chlorure de bismuth (BiCl<sub>3</sub>, 98 %) et le chlorure de baryum (BaCl<sub>2</sub>, 98 %), sont fournis par Sigma-Aldrich et utilisés comme précurseurs de lanthane, molybdène, vanadium, bismuth et baryum, respectivement.

## 3. Techniques de caractérisation

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales (Diffraction des Rayons X/spectroscopie Raman), texturales (sorption d'adsorption d'azote à 77 K) ainsi que la chimie de surface des catalyseurs solides (Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), Analyse Thermogravimétrique (ATG), Désorption

à Température Programmée couplée à la Spectrométrie de Masse (TPD-MS), les Spectroscopies en Réflexion Diffuse (DR-UV-Vis) et Infrarouge (IR/ATR)).

### 3.1. Diffraction des rayons X

Les catalyseurs à base de cérium utilisés dans ce travail ont été systématiquement analysés par Diffraction des Rayons X (DRX). Cette technique nous permet de différencier les phases cristallines (cubiques, tétraogonales ou monocliniques) des oxydes mixtes de cérine-zircone et de déterminer leurs paramètres de maille. En plus, cette technique nous permet d'estimer la taille des cristallites des matériaux à base de cérium. Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Miniflex II, équipé d'une source de radiations  $\text{CuK}\alpha$  (1,5406 Å) et d'un monochromateur au graphite, sous une tension de 30 kV et une intensité de 30 mA. L'analyse est effectuée sur une gamme  $2\theta$  allant de 20 à 90°, avec un pas de 0,01° par seconde et un temps d'acquisition de 0,1 s.

Les phases cristallines et les paramètres de maille ont été déterminés par comparaison avec les diffractogrammes de la base des données "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" JCPDS. La taille des particules ( $D$ ) a été calculée, pour le pic de diffraction le plus intense, à partir de la formule de Warren-Averbach afin de tenir compte de la contribution des défauts instrumentaux à l'élargissement des pics de diffraction (sans effet de la taille des grains ni des contraintes) [5] :

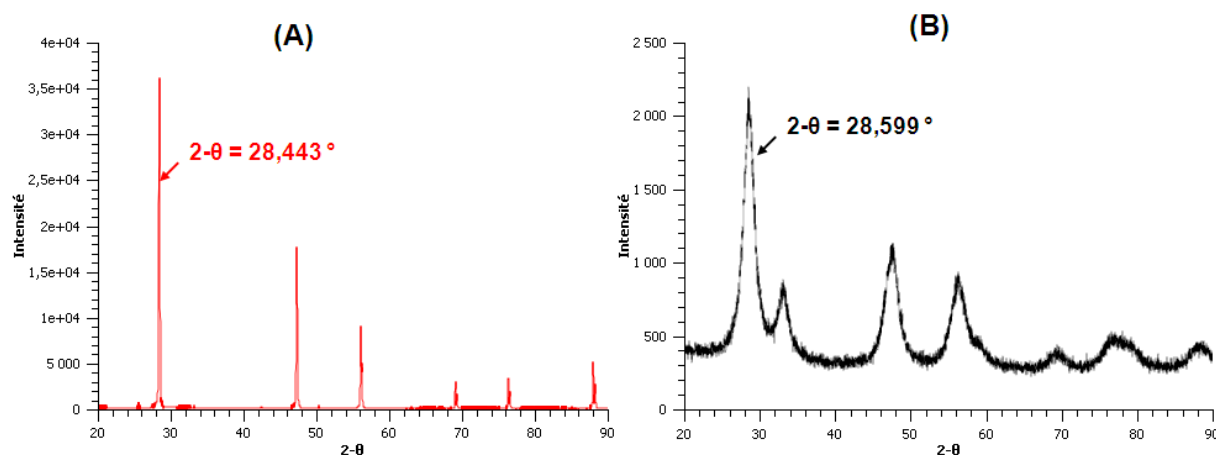
$$D = \frac{k\lambda}{\cos \theta \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}} \quad \text{Eq. 1}$$

Dans cette expression,

- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ;
- $k$  est un facteur correctif égal à 0,94 ;
- $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimée en radians ;
- $\beta_0$  (rad) est la largeur à mi-hauteur obtenue à  $2\theta = 28,443^\circ$ , dans les mêmes conditions d'analyse, pour une plaque de silicium standard ;
- $\theta$  est l'angle d'incidence de Bragg ;

La Figure 2(A) montre que le diffractogramme de plaque de silicium standard ne présente que des pics étroits et intenses dû à la présence des grosses cristallites. La superposition du pic le plus intense caractéristique des matériaux à base de cérium ( $2\theta = 28,599^\circ$ ) avec celui

correspondant à la silice ( $2\theta = 28,443^\circ$ ) permet d'utiliser cette dernière comme standard afin de tenir compte des défauts instrumentaux (Fig. 2).



**Figure 2.** Diffractogrammes (A) d'une plaque de silicium et (B) de l'oxyde de cérium pur.

### 3.2. Spectroscopie Raman

La détermination des phases cristallines des solutions solides Ce-Zr reste une tâche délicate et nécessite des techniques complémentaires à la DRX qui est réputée peu sensible aux phénomènes d'ordre-désordre dans le sous réseau anionique. Ainsi, la spectroscopie Raman permet en principe de détecter un déplacement de certains oxygènes par rapport à leurs positions idéales dans la maille cubique (cas de la phase  $t''$ ), car elle est sensible à la longueur des liaisons M-O ainsi qu'à certains défauts de réseau. En plus, cette technique a été utilisée pour déterminer le mode d'adsorption de  $H_2O_2$  à la surface du catalyseur.

Les analyses Raman ont été réalisées au LCP-A2MC sous la supervision de M. Gleize, à l'aide d'un spectromètre Lab Ram HR 800 constitué (Fig. 3) :

- i. **d'une source laser**, qui délivre une radiation monochromatique et de fréquence stable et connue. Un filtrage soigné grâce à un filtre interférentiel adapté à chaque longueur d'onde permet de débarrasser les raies du plasma ou autres raies parasites ;
- ii. **d'un filtre de type « Edge »** diélectrique permet de séparer avec efficacité le signal diffusé du signal Rayleigh beaucoup plus intense ;
- iii. **d'un trou confocal** permet de sélectionner précisément le volume d'analyse. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur le système dispersif permettant ainsi de séparer les photons selon leur longueur d'onde. Il s'agit d'un monochromateur achromatique à



- champ plan de 800 nm de focale équipé de deux réseaux (réseau 600 tr/mn et 1800 tr/mn) et de miroirs optiques effectives;
- iv. chaque radiation est ensuite focalisée sur **un détecteur multicanal CCD** refroidi par air (-70 °C) ;
- v. d'un **système d'acquisition électronique** qui assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs.

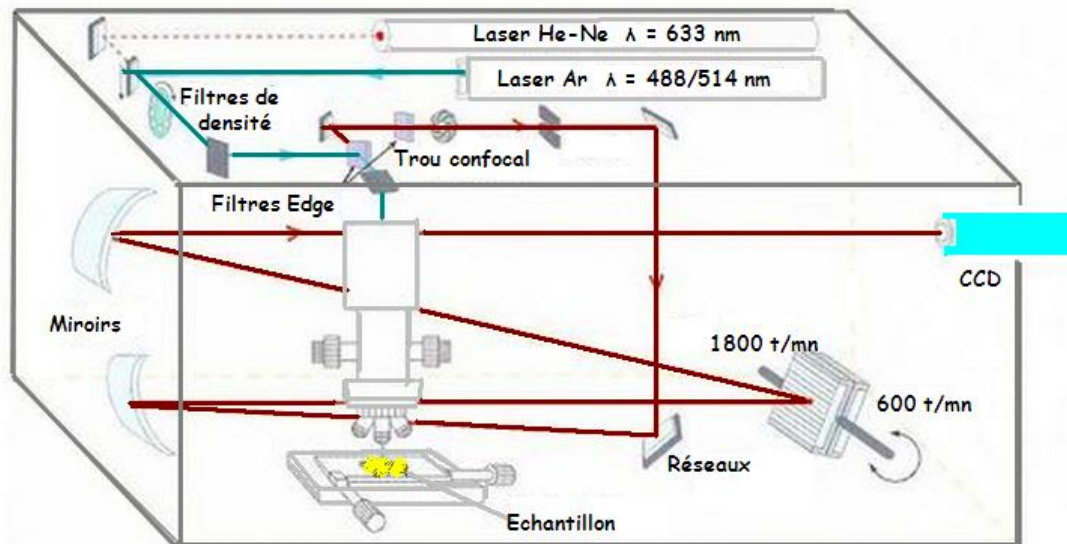


Figure 3. Schéma d'un spectromètre LabRam HR800 [6].

Les échantillons sont excités par un laser interne de type Argon refroidi par air permet de disposer d'une radiation à 488 nm et une puissance de 5 mW, combiné, si nécessaire, à des filtres interférentiels afin d'éviter tout échauffement du matériau. En fait, une puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon, en particulier les échantillons traités par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui entraîne de modifications structurales des matériaux à analyser. Le spectromètre est calibré avec un échantillon de silicium (précision de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Le logiciel LabSpec 5 permet l'acquisition et le traitement des résultats.

### 3.3. Porosimétrie à l'azote

Cette technique est souvent utilisée pour déterminer les propriétés texturales d'un matériau solide, telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille de pores. A une température constante de 77 K, l'évolution de la quantité d'azote physisorbée en fonction de la pression permet d'obtenir une isotherme d'adsorption-désorption.

- *Détermination de la surface spécifique et du volume poreux*

La surface spécifique d'un matériau solide est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode BET (Brunauer Emmett et Teller). Selon l'Eq. 2, le tracé de  $\left[\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)}\right]$  en fonction de  $(P/P_0)$  pour des pressions relatives allant de 0,05 à 0,35, permet de déterminer le volume occupé par une monocouche d'azote ( $V_{mono}$ ) et la constante C. Cette dernière, dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote. De fortes interactions adsorbant-adsorbant sont caractérisées par une grande valeur de la constante C.

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} [P/P_0] \quad \text{Eq. 2}$$

La surface spécifique du solide est ensuite obtenue en résolvant l'équation 3 :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \cdot N \cdot \sigma}{V_m} = 4,35 \times V_{mono} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec,

$V_{mono}$  = volume d'une monocouche ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ;

$N$  = le nombre d'Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23}$  ;

$\sigma$  = la section de la molécule d'azote =  $16,2 \text{ \AA}^2$  ;

$V_m$  = le volume molaire du gaz = 22,414 L (conditions normales de température et de pression).

D'autre part, le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores à l'état liquide, à la pression relative  $P/P_0 = 1$ . Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{poreux} = \frac{\rho_{gaz} \times V_{ads}}{\rho_{liquide}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \times V_{ads} \quad \text{Eq. 4}$$

Où,  $\rho_{gaz}$  et  $\rho_{liquide}$  désignent la masse volumique de l'azote à l'état physique gazeux et liquide, respectivement.  $V_{ads}$  est le volume d'azote adsorbé dans les pores du solide à  $P/P_0 = 1$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

- *Détermination de la distribution en taille de pores par la méthode BJH*

La distribution en taille de pores des matériaux à base de cérium peut être déterminée par la méthode BJH (Barett, Jayne et Halenda) en se basant sur la branche de désorption de l'isotherme. Cette méthode est fondée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

- **Conditions d'analyse**

Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées à 77 K à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb IQ. Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 100 à 200 mg, est placée dans une cellule de verre et prétraitée sous vide à 400 °C pendant 3 heures pour nettoyer la surface du catalyseur et évacuer les molécules qui y sont faiblement adsorbées. Un flux d'azote est ensuite envoyé dans la cellule, laquelle est alors plongée dans un bain d'azote liquide (77 K) afin de permettre l'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> sur le matériau. Les données ( $V_{\text{adsorbé}} = f(P/P_0)$ ) de l'isotherme sont ensuite traitées par le logiciel Asiqwin, permettant la détermination de la surface spécifique et de la distribution en taille de pores.

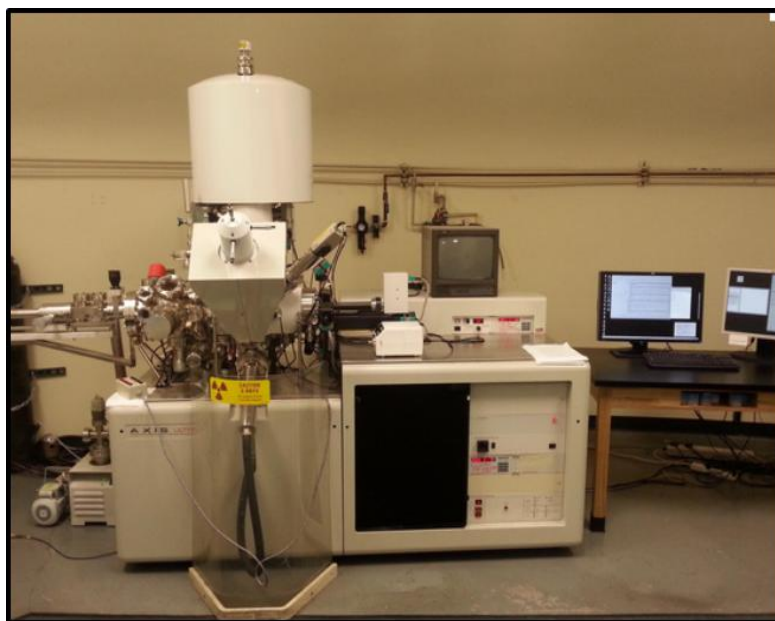
### 3.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X nous permet de déterminer les concentrations molaires relatives des divers éléments à la surface des oxydes mixtes de cérium-zircone avant/après sulfatation dans les premières couches superficielles, de 15 à 50 Å. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS des catalyseurs en se basant sur la surface des pics et qui nous permet d'estimer le pourcentage d'état d'oxydation Ce(III) du cérium.

Les échantillons ont été analysés, en collaboration avec le LCPME de l'institut Jean Barriol sous la supervision de M. Renard, à l'aide d'un appareil de type KRATOS AXIS Ultra DLD équipé d'un détecteur de type Delay Line Detector (DLD) et d'une source d'émission monochromatique AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). La puissance appliquée à l'anode génératrice de rayons X a pu être limitée à 150 W.

La fonction de travail du spectromètre a été étalonnée à partir de la raie 3d<sub>5/2</sub> de l'argent métallique. Les échantillons sont placés sur le porte-échantillon et un dégazage sous-vide est réalisé avant chaque analyse. L'analyse XPS est réalisée à température ambiante et à une pression résiduelle de l'ordre de 10<sup>-9</sup> mbar. L'acquisition des spectres est réalisée avec un angle de 90° entre la normale à la surface de l'échantillon et la direction de détection des électrons. Pour l'acquisition des spectres XPS généraux, l'énergie de passage de l'analyseur a été fixée à 160 eV et pour l'acquisition des spectres des régions spécifiques à haute résolution la valeur a été diminuée à 20 eV. La profondeur analysée est de quelques nm et la surface analysée est d'environ 700 x 300  $\mu\text{m}^2$ . L'appareillage XPS utilisé est représenté sur la Figure 4. L'ensemble de l'appareil est couplé à un système informatique équipé du logiciel VISION

et permettant de traiter les spectres, dont les valeurs en énergies de liaison ont été comparées à celles indiqués dans la base de données « National Institut of Standards and Technology » (NIST). Les pics ont été modélisés par la fonction gaussien-Lorentz. La soustraction du fond (background) a été réalisée selon Shirley.

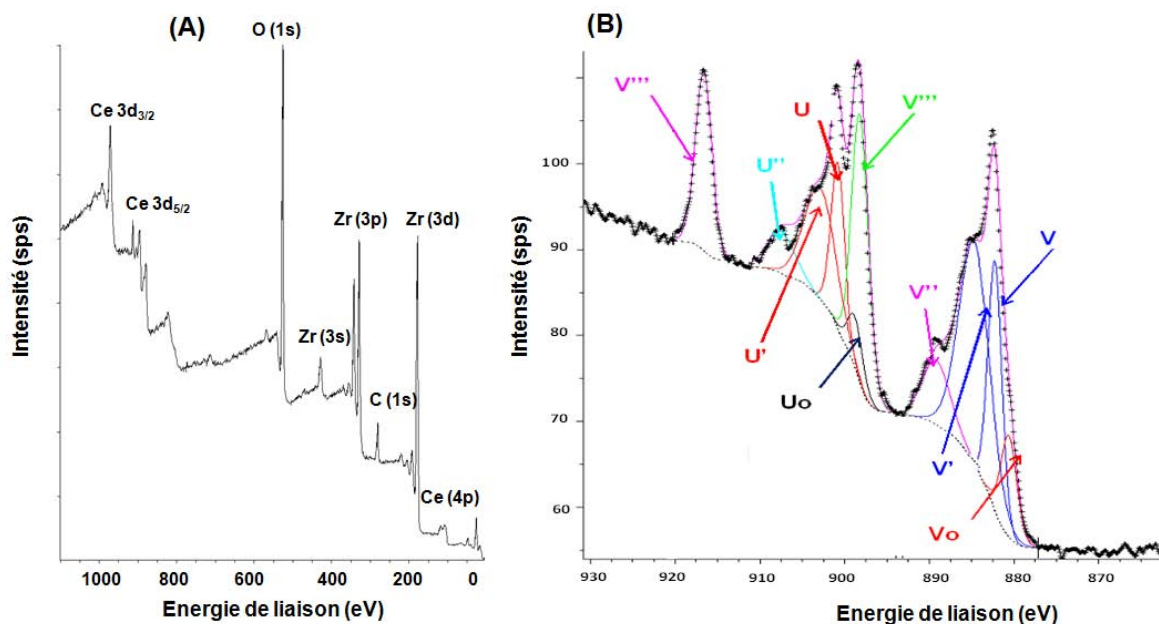


**Figure 4.** XPS de type KRATOS AXIS Ultra DLD.

A titre d'exemple, les fenêtres réalisées pour l'échantillon CCZ28 sont représentées sur la Figure 5. La déconvolution des spectres XPS a été réalisée par M. Mallet.

Pour chaque échantillon, les niveaux 3d du cérium, 3d du zirconium, 1s de l'oxygène et 1s du carbone ont été examinés. Le niveau 2p du soufre a également été analysé en cas de sulfatation (non représenté ici). Pour le niveau C 1s et O 1s, les composantes principales sont observées à 284,72 eV et 529,72 eV, respectivement (Fig. 5(A)) [7]. Pour le Zr, le pic majeur est situé à 181,87 eV. Le niveau 3d du cérium est situé à 882,47 eV.

Le spectre Ce 3d a été décomposé en huit composantes (Fig. 5(B)). Les pics auxquels sont attribuées les lettres "v" et "u" appartiennent respectivement au niveau Ce 3d<sub>5/2</sub> et Ce 3d<sub>3/2</sub> [7]. Les pics attribués à Ce(IV) sont : v (882,132 eV), v'' (888,832 eV), v''' (898,023 eV), u (900,546 eV), u'' (907,232 eV) et u''' (916,524 eV). Par ailleurs, les pics attribués à Ce(III) sont v<sub>0</sub> (880,998 eV), u<sub>0</sub> (898,898 eV), v' (884,800 eV) et u' (901,995 eV).



**Figure 5.** Spectre XPS (A) entier et (B) déconvolué pour l'élément cérium de l'échantillon CCZ28.

Le pourcentage atomique des ions Ce(III) peut être ainsi calculé à partir de l'équation 5 [8]. Il est à noter que les analyses XPS peuvent induire une réduction partielle des ions Ce(IV) en Ce(III) sous exposition aux rayons X. En fait, 25 à 30 % des centres Ce(III) peuvent être formés par réduction spontanée au cours de l'analyse (ultravide, photoélectrons réducteurs...). Ainsi, les pourcentages des ions Ce(III) sont comparés pour des échantillons analysés dans les mêmes conditions, tout en tenant compte de la surestimation des valeurs obtenues.

$$\% \text{ atom. [Ce(III)]} = \frac{\sum \text{Ce(III)}}{\sum \text{Ce(III)} + \sum \text{Ce(IV)}} = \frac{u' + v'}{(u' + v') + (v_0 + v'' + v''' + u_0 + u'' + u''')} \quad \text{Eq. 5}$$

Un autre défi a été rencontré durant les analyses XPS, est l'instabilité des échantillons en fonction du temps, notamment pour les échantillons traités par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi, les analyses XPS n'ont montré aucune modification notable d'états d'oxydation du cérium après traitement par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.5. Spectroscopie infrarouge ATR/IR

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des catalyseurs solides. Dans le cadre de cette étude, cette technique nous a servi à :

- i. caractériser les oxydes mixtes de cérium-zirconium calcinés et sulfatés afin de déterminer la forme des groupes sulfate à la surface du catalyseur et comparer la teneur des carbonates et/ou hydrogénocarbonates avant et après sulfatation ;
- ii. appréhender les phénomènes de surface et mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'Orange II à la surface de l'oxyde de cérium ;
- iii. suivre le mécanisme de dégradation de l'Orange II en phase adsorbée

Dans cette étude, les spectres d'absorption infrarouge des catalyseurs à base de cérium sans ou avec traitement (sulfatation, adsorption de l'Orange II) ont été enregistrés dans le domaine de fréquence  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre de type Thermo Scientific Nicolet 380 FTIR, équipé d'un accessoire diamant-ATR « smart-Orbit », avec un nombre de scans de 32 et une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.6. Spectroscopie UV-Visible

La mesure d'absorbance a été réalisée en utilisant un spectrophotomètre Cary 4000 UV-Vis (Agilent technologies) qui offre une excellente performance photométrique dans le domaine 175-900 nm et une linéarité jusqu'à une absorbance de 8 (Fig. 6). Cette technique a été utilisée pour étudier l'adsorption des colorants à la surface du catalyseur ainsi que de suivre leur dégradation lors de la réaction de Fenton.

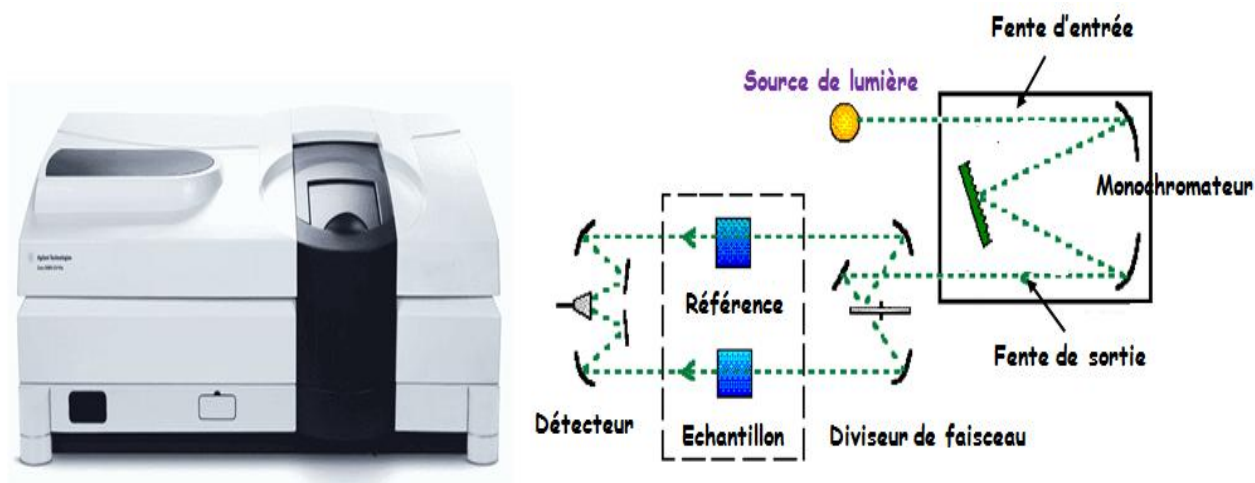


Figure 6. Spectromètre cary 4000 UV-Vis.

Le spectrophotomètre à double faisceaux comprend quatre parties essentielles :

- i. deux lampes utilisées de façon complémentaire et simultanée pour couvrir la totalité du spectre UV-visible : une lampe à décharge au deutérium émet un rayonnement dont les



longueurs d'onde sont comprises approximativement entre 175 et 400 nm et une lampe halogène au quartz à filament de tungstène dont le rayonnement continu, est compris entre 350 et 900 nm ;

- ii. un monochromateur composé essentiellement d'un réseau de diffraction qui permet de décomposer la lumière et révéler son spectre lumineux. La fente d'entrée permet de diffracter la lumière, dirigée vers le premier miroir collimateur dont le rôle est de réfléchir la lumière selon des rayons parallèles vers le réseau de diffraction. Puis, la lumière décomposée est réfléchi à son tour par le deuxième miroir de focalisation, permettant de sélectionner une longueur d'onde spécifique qui sortira par la fente de sortie ;
- iii. un photomultiplicateur qui sert d'amplificateur. Lorsqu'une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique, cet électron est accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif.
- iv. un détecteur composé d'une photodiode qui réceptionne les rayons émergents des cuves. Il est couplé à un ordinateur équipé du logiciel Cary winUV.

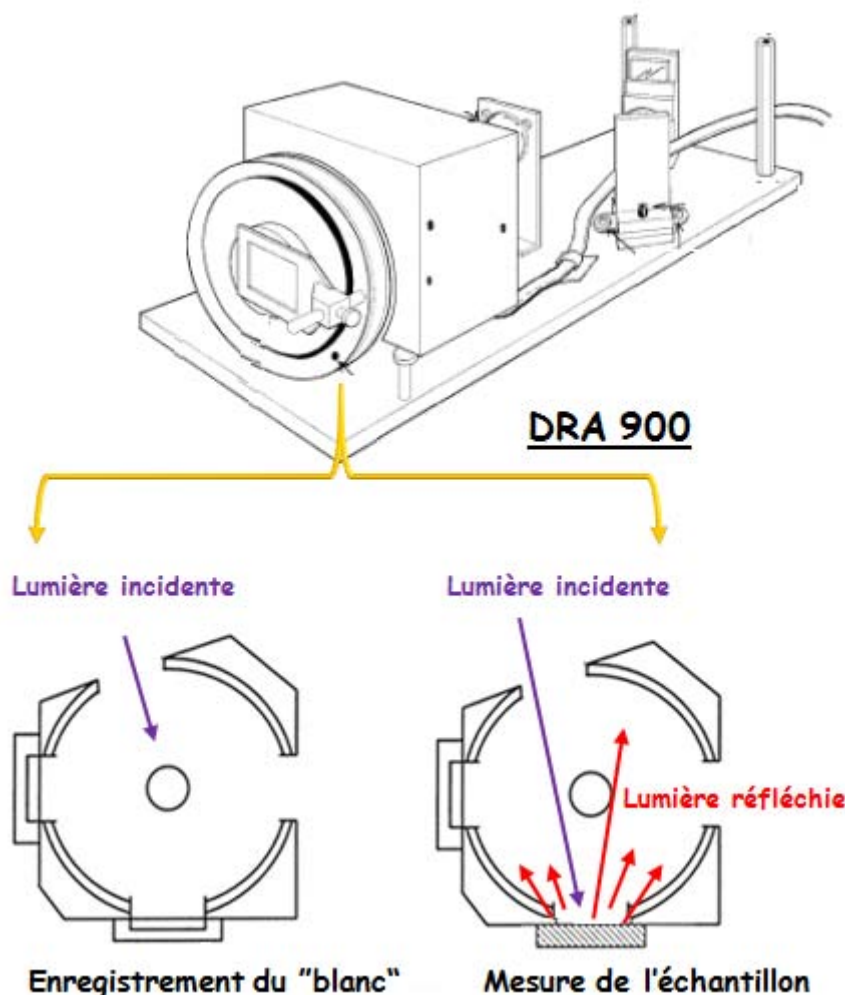
Les spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition de 0,1 secondes et une valeur de la bande passante spectrale (SBW) de 1,5 nm.

- *Spectroscopie de Réflexion Diffuse (DR-UV-Vis)*

La spectroscopie DR-UV-Visible a été utilisée pour caractériser les oxydes mixtes de cérium- zirconium calcinés et sulfatés. Cette technique permet de sonder les états d'oxydation du cérium et leur modification après traitement par l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou l' $\text{H}_2\text{O}_2$ , ainsi que l'existence de phénomènes de transfert de charge avec les espèces adsorbées (espèces peroxydes, Orange II ou les deux ensemble).

Les échantillons, analysés en mode réflexion, ont été positionnés dans un accessoire spécifique placé dans le compartiment échantillon à la place du support pour liquide, il s'agit souvent d'une sphère d'intégration qui capte l'intégralité du rayonnement diffusé par l'échantillon dans toutes les directions (Fig. 7).

Le signal est alors exprimé en % de réflexion par rapport au "100 % de réflexion" obtenu en présence du "blanc". Sur des échantillons de surface non homogène/rugueuse, ou de poudre, il s'agit alors de réflexion "diffuse". Cependant, pour les échantillons polis ou de surface très plane, la réflexion "spéculaire" est largement prépondérante (comportement miroir), le faisceau réfléchi est ainsi monodirectionnel.



**Figure 7.** Principe de la spectroscopie DR-UV-Vis.

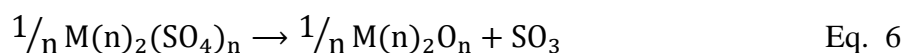
Les échantillons ont été caractérisés par la spectroscopie UV-Vis à l'aide de l'accessoire de réflexion diffuse DRA 900 combiné au spectrophotomètre Cary 4000. Les spectres ont été enregistrés en mode réflexion diffuse grâce à une sphère d'intégration revêtue de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les échantillons ont été dilués à 1<sub>wt</sub>% dans du KBr (pureté > 99 %, utilisé comme diluant) afin d'éviter la saturation des signaux. Après l'acquisition du blanc sur le KBr, les spectres ont été enregistrés dans la gamme spectrale allant de 200 à 800 nm, avec une vitesse de balayage de 600 nm/min et une résolution de 2 nm.



### 3.7. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

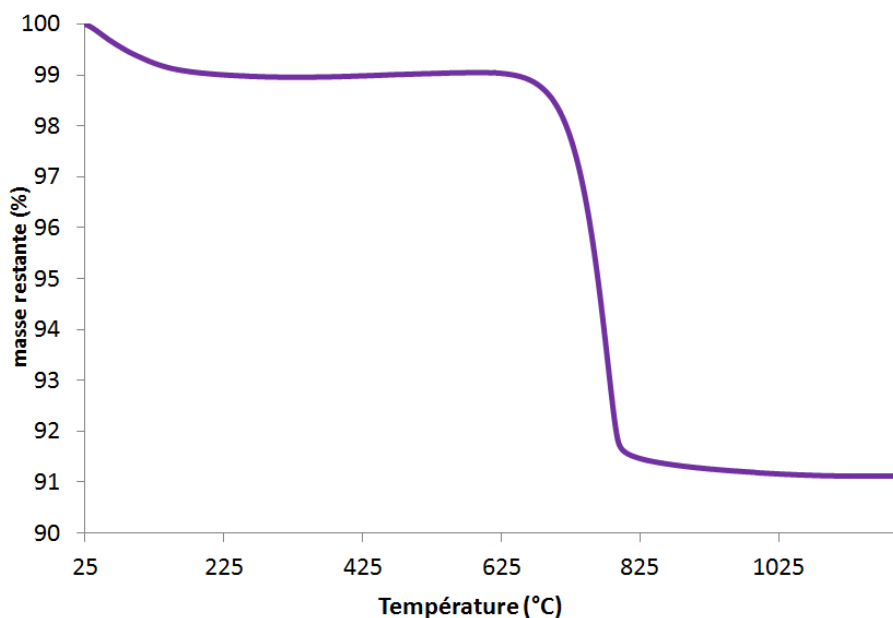
La thermogravimétrie permet de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la masse de l'échantillon, principalement causée par la déshydratation et la décomposition des groupements adsorbés ou greffés à la surface du matériau.

A cet égard, les oxydes mixtes sulfatés (SCCZ) ont été analysés à l'aide de l'appareil Mettler-Toledo TGA/SDTA85, afin de déterminer la densité des groupements sulfates présentes à la surface du catalyseur. L'échantillon (50 mg) est d'abord chauffé sous argon (débit = 60 mL/min), de 25 °C jusqu'à 1200 °C avec une vitesse de 10 °C/min. La densité de surface a été calculée à partir : i) de la perte de masse liée à la décomposition complète des sulfates en SO<sub>2</sub> gazeux (Eq. 6-7) [9] ; et ii) la normalisation par la surface spécifique correspondante à chaque catalyseur.



Avec, M est un métal Ce ou Zr ayant un état d'oxydation n.

A titre d'exemple, en se basant sur la courbe ATG de l'échantillon SCCeO<sub>2</sub> (Fig. 8), la densité de groupements sulfates est ainsi calculée à partir de 8 % de perte de masse à 781 °C, en divisant par la surface spécifique correspondante.



**Figure 8.** Courbe ATG de l'oxyde de cérium sulfaté (SCCeO<sub>2</sub>).

### 3.8. Désorption à Température Programmée couplée à la Spectrométrie de Masse (TPD/MS)

Une analyse semi-quantitative a été ainsi réalisée pour déterminer la quantité des espèces peroxydes sur les oxydes simples, mixtes, modifiés ou non par sulfatation. Dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les tests catalytiques, 300 mg du catalyseur ont été mis en contact avec une concentration bien déterminée en  $H_2O_2$  à  $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 3$ . Après 10 minutes d'agitation à l'obscurité, le mélange a été filtré et séché pendant 1 nuit. D'autres échantillons ont été préparés en présence de 500 mg/L (200 mL) d'Orange II seul ou en présence de 0,12 M en  $H_2O_2$ . Le solide récupéré a été ensuite analysé par TPD/MS. L'appareil comprend un pyrolyseur CDS-Pyroprobe 2000 directement couplé à un spectromètre de masse de type MSD 5973N (Agilent technology) fonctionnant en mode impact électronique. La sonde du pyrolyseur est constituée d'un élément chauffant en platine enroulé autour d'un tube de quartz dans lequel l'échantillon (20 mg) est introduit (Fig. 9). Le programme de température utilisé consiste à chauffer l'échantillon, sous hélium, de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

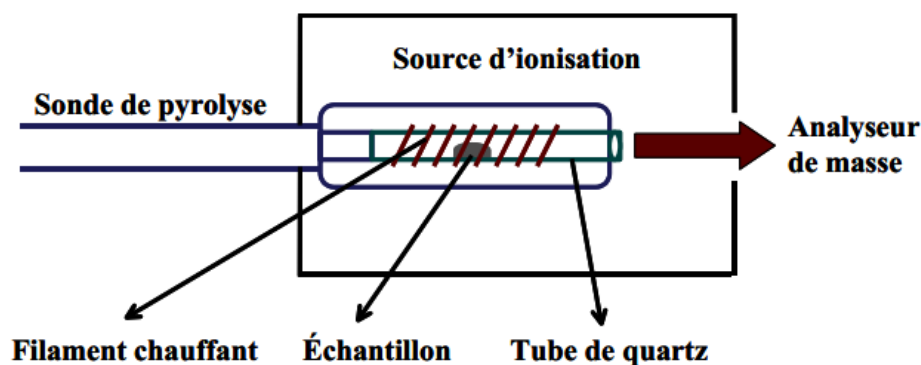
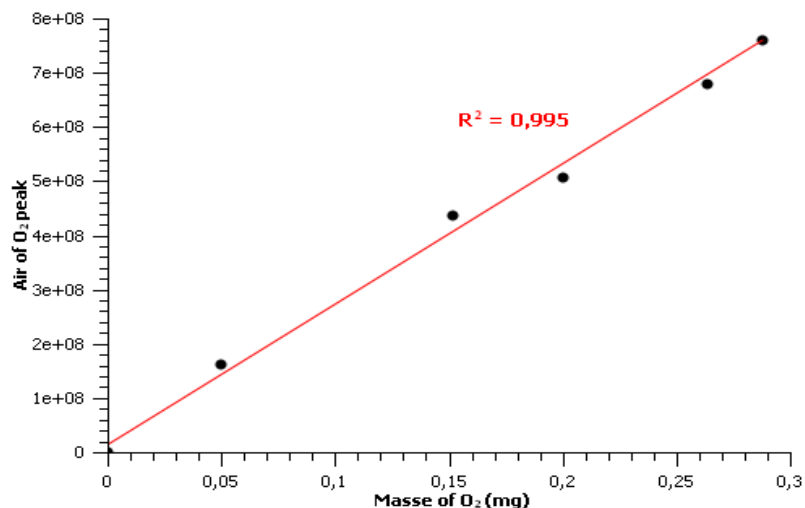


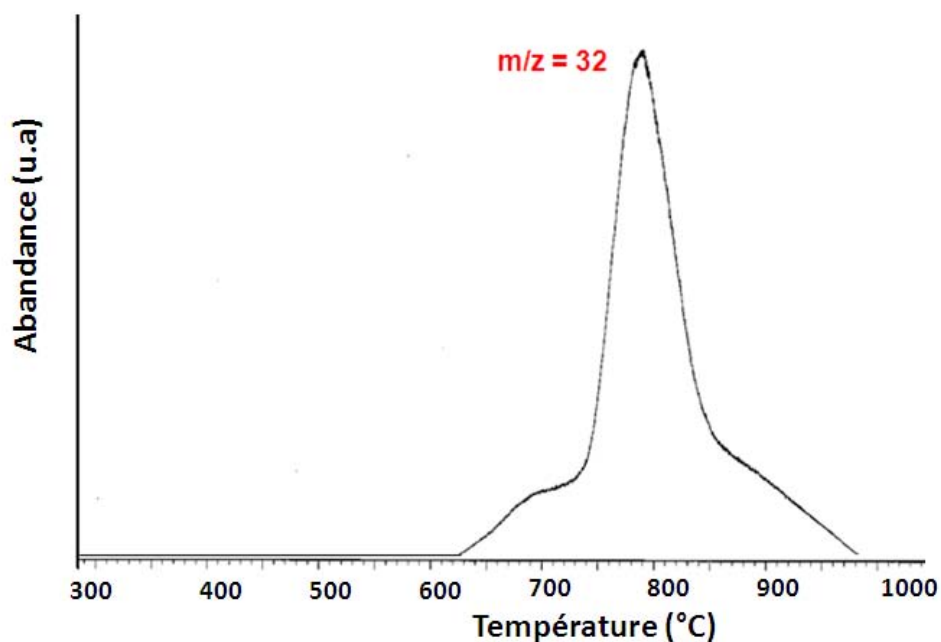
Figure 9. Schéma de la sonde du pyrolyseur (Pyroprobe 2000).

La décomposition des espèces peroxydes en  $O_2$  ( $m/z = 32$ ) à  $T = 80\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permet de déterminer la quantité adsorbée d' $H_2O_2$ . La quantification a été réalisée en se référant à la courbe d'étalonnage du peroxyde de baryum ( $BaO_2$ ) ( $\text{Aire du pic} = 2,59 \times 10^9 mO_2 + 1,28 \times 10^7$ ) (Fig. 10).



**Figure 10.** Courbe d'étalonnage de BaO<sub>2</sub>.

En tant qu'étalon externe, le BaO<sub>2</sub> se décompose en O<sub>2</sub> à T = 800 °C selon l'équation 8 (Fig. 11). Il est intéressant de noter que l'erreur sur la courbe d'étalonnage a été estimée de l'ordre de 14 %.



**Figure 11.** Chromatogramme TPD-MS du peroxyde de baryum (extraction de l'ion dioxygène m/z = 32).

### 3.9. Mesure du Point de Charge Nulle (PCN)

Le PCN est le pH pour lequel la charge à la surface du solide est globalement nulle. Afin de déterminer le PCN de l'oxyde de cérium avant/après sulfatation, la méthode suivante a été utilisée : Dans un bécher contenant 10 mL d'une solution aqueuse de NaCl (0,005 M), sont ajoutées des quantités croissantes de solide, par pas de 0,2 gramme. Après chaque ajout, la suspension est vigoureusement agitée jusqu'à atteindre l'équilibre des charges avant de mesurer le pH. La procédure est répétée plusieurs fois. Le pH pour lequel il n'y a pas eu d'évolution après contact avec le catalyseur correspond au point de charge nulle.

## 4. Adsorption des colorants textiles

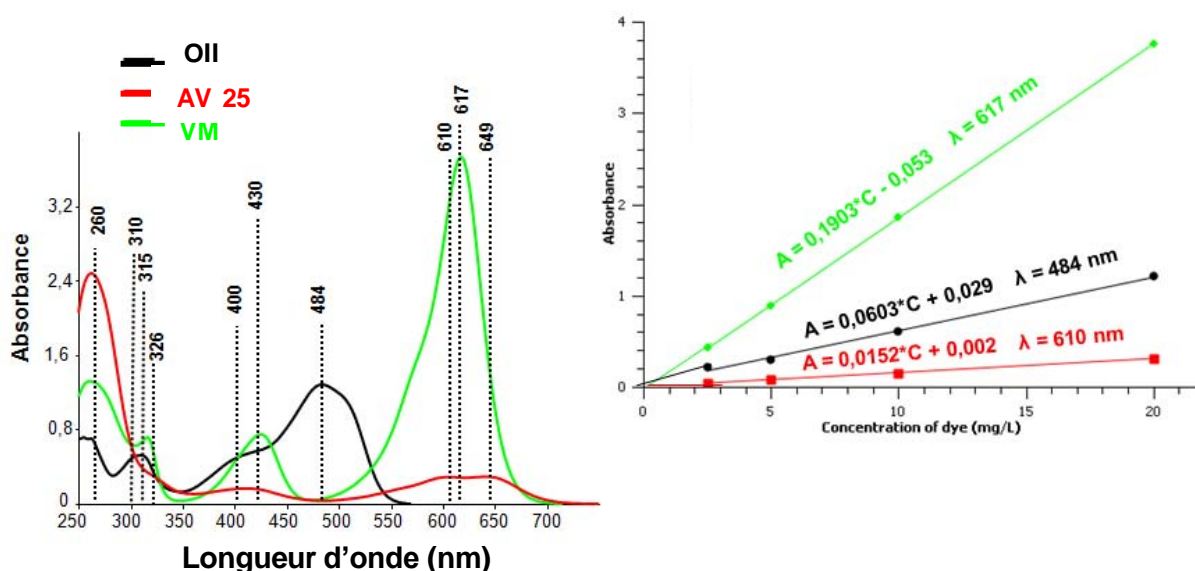
Dans cette partie, sont présentés les protocoles utilisés pour étudier l'adsorption des différents colorants textiles à la surface du catalyseur solide.

### 4.1. Détermination des capacités d'adsorption

Comme indiqué dans la synthèse bibliographique, les tests d'adsorption ont été réalisés dans les conditions optimales du procédé Fenton à partir d'une concentration élevée du colorant (500 mg/L), à pH égal 3 et à température ambiante. Ainsi, une masse de 300 mg de catalyseur a été ajoutée à 200 mL de la solution de colorant ( $C_0 = 500$  mg/L). Le mélange a été agité à l'obscurité pendant 60 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Ensuite, la solution a été filtrée afin d'éliminer toute trace de catalyseur, puis analysée par le spectrophotomètre Cary 4000 UV-Vis, en utilisant une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique. Les mesures d'absorbance ont été réalisées à la longueur d'onde maximale caractéristique de chaque colorant en sorte d'éviter toute interférence dans le cas du mélange des colorants. A cet égard, les spectres UV-Vis de l'Orange II, de l'Acide Vert 25 et du Vert de Malachite ont systématiquement été examinés (Fig. 12).

Le spectre d'absorption UV-Vis de l'Orange II montre deux bandes principales dans le domaine visible localisées à 484 nm et 430 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  de la forme hydrazone et la forme azo, respectivement. Les autres bandes situées dans la région ultraviolet à 228 et 310 nm sont attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  du noyau benzène et naphtalène, respectivement [10]. D'autre part, le spectre UV-Vis de l'AV 25 est caractérisé par une large bande dans le domaine visible avec deux maximums situés à 610 et 649 nm. Cette bande est attribuée au groupe anthraquinone du colorant. La bande localisée à 260 nm

est attribuée aux transitions  $\pi-\pi^*$  du noyau benzène substitué par le groupe sulfone ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) [11]. Le spectre UV-Vis du VM est caractérisé par quatre bandes d'absorption : les deux bandes situées à 617 et 430 nm sont attribuées au système étendu du chromophore comprenant des liaisons C=C et C=N. Les autres bandes situées dans le domaine UV (315 et 260 nm) sont attribuées aux transitions  $\pi-\pi^*$  des noyaux benzènes [12]. Ainsi, les analyses ont été réalisées, sans aucune interférence, aux longueurs d'onde 484, 610 et 617 nm caractéristiques de l'OII, de l'AV 25 et du VM, respectivement.



**Figure 12.** Spectres UV-Vis des colorants textiles et les courbes d'étalonnages correspondantes.

La concentration des colorants dans la solution a été ensuite calculée à partir de la courbe d'étalonnage correspondante (Fig. 12). Le domaine de linéarité de ces courbes a été validé jusqu'à une concentration de 20 mg/L pour chaque colorant. Au-dessus de cette valeur, une dilution par 25 a été effectuée afin de rester dans le domaine d'applicabilité de la loi de Beer-Lambert. La quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$  ; mg/g) de chaque colorant a été calculée, à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec,

$C_0$  = concentration initiale de colorant (mg/L) ;

$C_e$  = concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;

$V$  = volume de la solution de colorant (mL) ;

$m$  = masse du catalyseur (mg).

## 4.2. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption en phase liquide car il peut influencer à la fois les quantités adsorbées et le mécanisme d'adsorption. Dans cette étude, l'adsorption du colorant textile a été étudiée sur une gamme de pH de 3 à 11. Le pH a été ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique HCl (0,01 M) ou de la soude NaOH (0,01 M) avec un pH-mètre de type Accumet préalablement étalonné. Sous ces conditions de pH, une masse de 300 mg de catalyseur a été ajoutée à 200 mL de la solution de colorant à 500 mg/L. Après l'établissement de l'équilibre d'adsorption pendant 60 minutes, la solution a été filtrée afin d'éliminer toute trace de catalyseur, puis analysée par le spectrophotomètre Cary 4000 comme décrit ci-dessus.

## 4.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un seul colorant textile ou d'un mélange de deux colorants a été étudiée sur la surface du catalyseur par la méthode suivante : 300 mg du catalyseur ont été mises en contact avec 200 mL du colorant ( $C_0 = 500$  mg/L) à pH = 3. La suspension a été agitée à 22 °C pendant un temps de contact qui varie entre 0 et 60 minutes. Des échantillons ont été prélevés en fonction du temps, filtrés et ensuite analysés comme décrit auparavant. La modélisation des données expérimentales obtenues a été réalisée selon les trois modèles cinétiques suivants [13] :

- **Modèle pseudo premier-ordre :**

Ce modèle suppose que l'adsorption est limitée par la formation d'une liaison réversible entre le soluté et le site actif. La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-ordre 1 est donnée par l'équation suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = - k_1 t + \ln q_e \quad \text{Eq. 10}$$

où,  $q_e$  et  $q_t$  (mg/g) sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et au temps  $t$ ,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante cinétique.

- **Modèle pseudo second-ordre :**

Ce modèle a été développé pour traduire un équilibre entre les espèces en solution et les espèces adsorbées. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est directement proportionnelle au nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. Il suppose par ailleurs, l'hétérogénéité des sites de fixation, l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées et une énergie d'adsorption relativement élevée. Le modèle peut être décrit par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_2} (t) + \frac{1}{k_2 q_2^2} \quad \text{Eq. 11}$$

où,  $q_t$  (mg/g) est la quantité du colorant adsorbé au temps  $t$ ,  $k_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) et  $q_2$  (mg/g) sont la constante cinétique et la capacité maximale d'adsorption, respectivement.

#### 4.4. Isotherme d'adsorption en phase liquide

Les isothermes d'adsorption du colorant organique ont été déterminées en utilisant de solution de 200 mL mais avec des concentrations initiales  $C_0$  variables (20-500 mg/L) en colorant. Une masse constante de 300 mg du catalyseur a été employée. Les analyses ont été réalisées à température ambiante ( $20 \pm 2$  °C) et à pH = 3.

D'une façon générale, les isothermes d'adsorption en phase liquide ont été, en effet, classées en quatre types : type-L (ou isotherme de Langmuir), type-S (ou isotherme sigmoïde, adsorption coopérative avec prédominance de l'interaction adsorbat-adsorbat), type-C (ou répartition constante des adsorbats pour l'adsorbant) et type-H (ou isotherme haute affinité, forte interaction entre adsorbat et adsorbant) [14].

- **Isotherme de Langmuir**

Parmi les différentes isothermes, la plus communément utilisée est le modèle de Langmuir qui décrit une adsorption monocouche sur la surface d'un solide considéré uniforme selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. 12}$$

où,  $q_{max}$  (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption et  $K_L$  (L/mg) est la constante d'équilibre d'adsorption entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui la quittent en fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption de la molécule.

L'équation 12 peut être transformée en une expression linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad \text{Eq. 13}$$

La régression linéaire  $(1/Q_e) = f(1/C_e)$ , permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption et la constante  $K_L$ .

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est défini comme le rapport du nombre des molécules adsorbés  $q_{exp}$  sur le nombre des molécules d'une monocouche  $q_m$  :

$$\theta = \frac{q_{exp}}{q_m} \quad \text{Eq. 14}$$

La détermination de la constante  $K_L$  permet de calculer l'énergie libre  $E_a$  dégagée au niveau de la surface du matériau pendant l'adsorption du colorant [15]. Elle s'exprime en kJ/mol et peut s'écrire :

$$E = RT \ln K_L \quad \text{Eq. 15}$$

Avec,  $R$  la constante du gaz parfait =  $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $T$  est la température en kelvin.

La valeur de l'énergie  $E$  obtenue permet de déterminer le type du processus d'adsorption. Si  $E$  est plus grande ou égale à  $100 \text{ kJ/mol}$ , le processus suit une adsorption chimique, tandis que pour les valeurs de  $E < 40 \text{ kJ/mol}$ , le processus d'adsorption est de nature physique [16].

## 5. Dégradation des colorants textiles

L'activité catalytique des catalyseurs à base de cérium a été évaluée lors de la dégradation du colorant textile (OII, AV 25 ou VM) en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les tests catalytiques ont été réalisés à pH 3 et à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) en présence/absence d'irradiations UV-Visible.

### 5.1. Suivi de la décoloration par spectroscopie UV-Vis

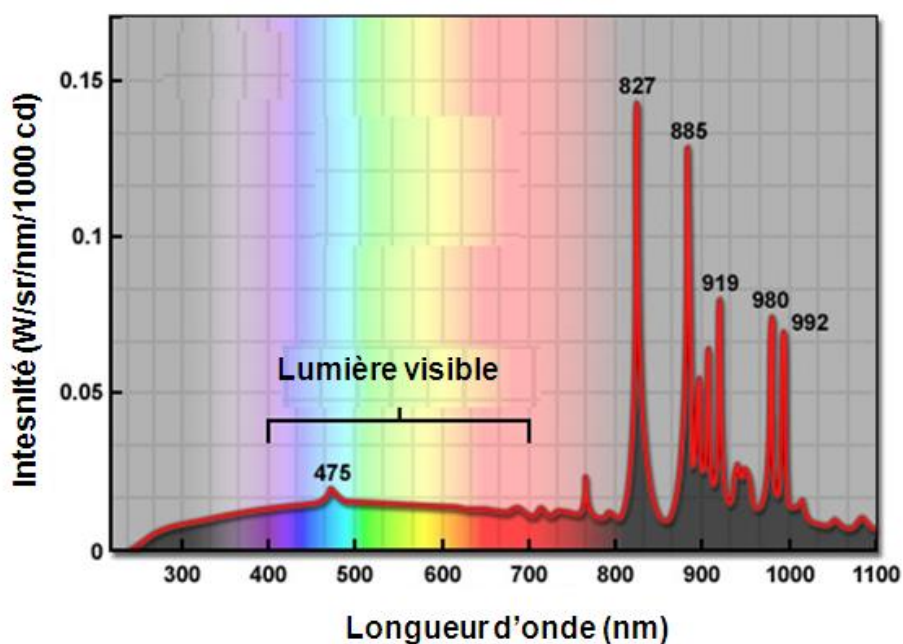
#### i. Dégradation d'un seul colorant

Dans un bécher de 250 mL, 300 mg du catalyseur ont été ajoutés à 200 mL de la solution contenant un seul colorant de concentration initiale  $500 \text{ mg/L}$ . Le pH de la solution a été ajusté à 3 avec l'acide chlorhydrique dilué ( $0,01 \text{ M}$ ). La suspension a été agitée à l'obscurité pendant 60 min, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur. Ensuite,  $1240 \mu\text{L}$  d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,06 \text{ M}$ ), ont été rajoutés à la solution pour initier le processus d'oxydation à  $t = 0 \text{ min}$ . Des prélèvements de  $5 \text{ mL}$  sont effectués à des intervalles de temps réguliers, puis



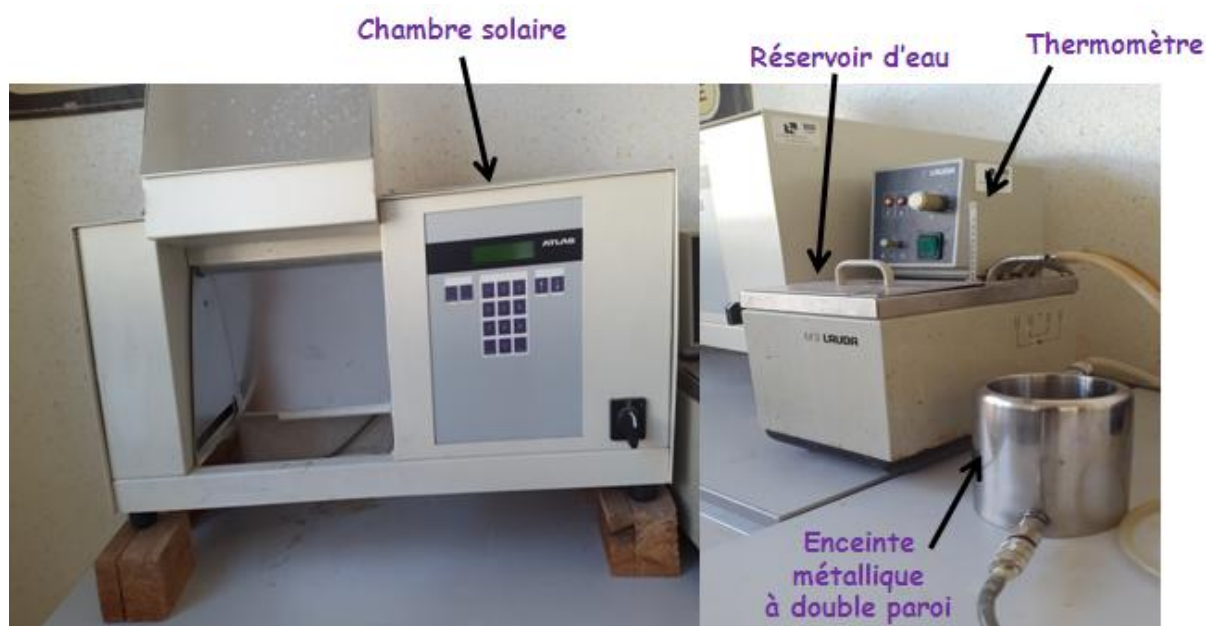
filtrés sur une membrane de 0,45  $\mu\text{m}$  pour éliminer le catalyseur. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie UV-Vis et mesure du COT (Carbone Organique Totale). Il est à noter que la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,06 M) correspond à la dose optimale, calculée à partir de la stœchiométrie théorique, qui implique la minéralisation totale de l'Orange II en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (Tableau 4, Eq. 16).

Les tests de dégradation sous irradiation UV-Visible, ont été réalisés dans une chambre solaire de type ATLAS Chamber CPS plus, munie d'une lampe Xénon ayant une puissance d'irradiation de  $250 \text{ W/m}^2$  et un large domaine spectral UV-visible (Fig. 13).



**Figure 13.** Distribution spectrale de la lampe à Xénon.

Les réactifs ont été mélangés dans une enceinte métallique à double paroi de type M3 LAUDA afin de maintenir une température constante grâce à la circulation d'eau (Fig. 14).



**Figure 14.** Dispositifs utilisés pour les tests catalytiques sous irradiations UV-Vis.

Dans le but d'étudier l'influence de certains facteurs sur la cinétique de dégradation de l'OII, des essais ont été réalisés en ne faisant varier qu'un seul paramètre tel que les irradiations UV-Visible, le pH initial de la solution (pH = 3 ; 7) sans contrôle et/ou avec contrôle, la température ( $T = 5, 23, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), l'effet de la surface spécifique de  $\text{CeO}_2$ , la concentration initiale du catalyseur ( $m = 0,75 ; 1,5 ; 3\text{ g/L}$ ) et la concentration initiale d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (de 0,03 à 0,6 M), tout en gardant les autres paramètres constants au cours du test.

## ii. Dégradation d'un mélange de deux colorants

La dégradation d'un mélange binaire de colorants (OII/AV 25 ou OII/VM) a été suivie selon un protocole quasiment similaire à celui décrit auparavant. Une masse de 300 mg du catalyseur a été ajoutée au mélange de deux colorants à une concentration initiale de 500 mg/L chacun. Le mélange a été agité pendant 60 minutes. Un volume d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , équivalent à la stœchiométrie pour l'Orange II seule ou à la somme des stœchiométries de deux colorants (Tableau 4), a été ensuite rajouté pour initier la réaction d'oxydation. La décoloration des colorants textiles, seul ou en mélange, a été suivie par le spectrophotomètre Cary 4000 UV-Vis (Agilent technologies), suivant la même méthode décrite pour les tests d'adsorption (partie 4.1).

**Tableau 3.** Equation de la minéralisation théorique et volume d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nécessaire à l'oxydation totale des colorants textiles.

Le colorant	Equation de la minéralisation théorique	Volume d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nécessaire (μL)
OII	$\text{NaC}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} + 42 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 16 \text{CO}_2 + 2 \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4 + 46 \text{H}_2\text{O}$ Eq. 16	1240
AV 25	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2 \text{Na} + 70 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 28 \text{CO}_2 + 2 \text{HNO}_3 + 2 \text{NaHSO}_4 + 78 \text{H}_2\text{O}$ Eq. 17	1160
VM	$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_6 + 46.5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 26 \text{CO}_2 + 2 \text{HNO}_3 + 77 \text{H}_2\text{O}$ Eq. 18	1230

### iii. Modélisation de la cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation du colorant textile par le procédé Fenton en phase hétérogène est très complexe due aux larges nombre des étapes à considérer. L'attaque du colorant par les espèces réactives est généralement décrite par l'équation suivante :

$$\frac{-d[R]}{dt} = k_{OH\bullet} [OH\bullet][R] + \sum_i k_{oxi} [ox_i][R] \quad \text{Eq. 19}$$

Avec,  $[R]$  est la concentration du colorant R,  $k_{OH\bullet}$  et  $k_{oxi}$  sont respectivement les constantes de vitesse des radicaux hydroxyles et d'autres radicaux présents dans le milieu réactionnel (ex.  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^{\bullet}$ ).

En admettant que les radicaux hydroxyles sont les espèces réactives prédominantes dans le milieu, on peut considérer que la loi de vitesse décrite pour cette réaction est du second ordre global : premier ordre partiel par rapport aux radicaux  $\text{OH}\bullet$  et premier ordre partiel par rapport au substrat organique (Eq. 20).

$$\frac{-d[R]}{dt} = k_{OH\bullet} [OH\bullet][R] \quad \text{Eq. 20}$$

En considérant que les radicaux  $\text{OH}\bullet$  générés dans le milieu sont immédiatement consommés par le composé R et qu'ils sont cinétiquement limitants, une approche cinétique du premier ordre par rapport au colorant et d'ordre zéro par rapport aux radicaux a été

suggérée dans la littérature [17]. Ainsi, la décoloration est décrite par une loi cinétique de pseudo premier-ordre par rapport à la concentration du colorant (Eq. 21).

$$\frac{-d[R]}{dt} = k_{app}[R] \quad \text{Eq. 21}$$

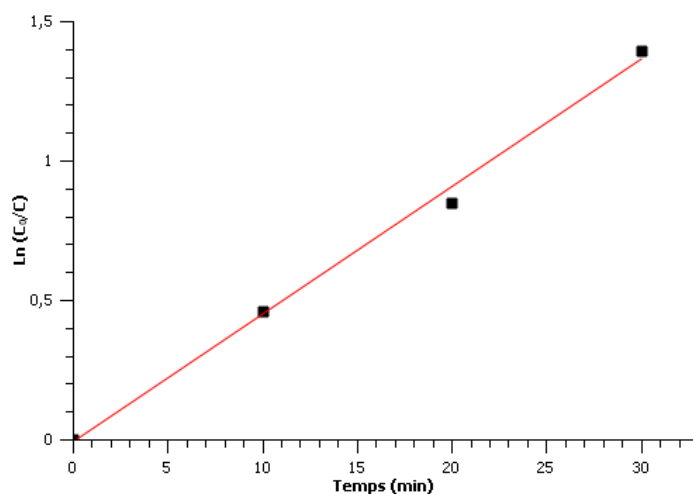
où,  $k_{app} = k_{OH\cdot} [OH\cdot]$  est la constante cinétique apparente d'oxydation du colorant par les radicaux  $OH\cdot$ .

L'intégration de l'équation ci-dessus donne :

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]_t} = -k_{app}t \quad \text{Eq. 22}$$

Avec,  $[R]_0$  et  $[R]_t$  les concentration (mg/L) du colorant R au temps  $t = 0$  et  $t$ , respectivement.

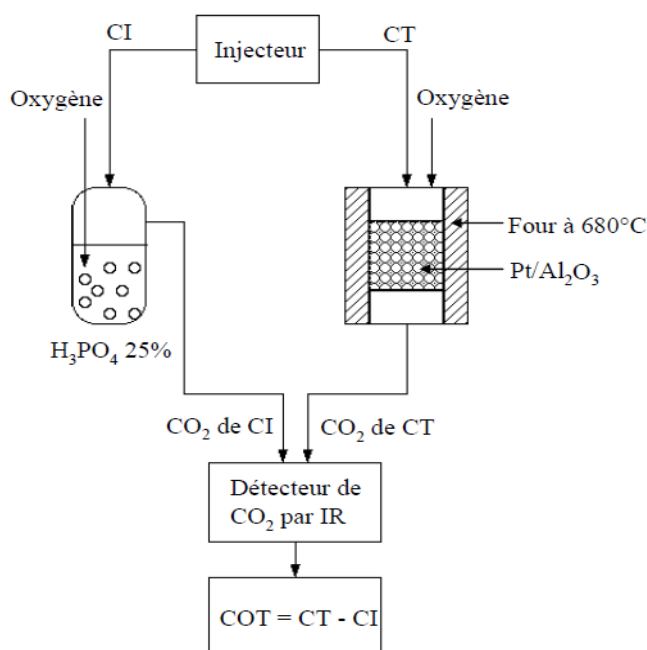
En accord avec la littérature [17], la modélisation ne peut s'effectuer qu'au début de la réaction lorsque les intermédiaires de dégradation ne sont pas encore formés. Ainsi, l'intervalle du temps sur lequel est réalisée la modélisation doit être le plus petit possible avec un nombre de points suffisant. La modélisation est donc effectuée à  $t = 0$  min correspondant à la fin de l'équilibre d'adsorption et au moment d'ajout du peroxyde d'hydrogène. Seulement les premiers 30-40 minutes du test catalytique sont considérés ce qui permet d'avoir 4 points expérimentaux. Les régressions linéaires réalisées sur les données expérimentales de différents tests catalytiques donnent des résultats satisfaisants ( $R^2 > 0,955$  dans tous les cas) (Annexe V). Un exemple de régression linéaire est représenté sur la Figure 15. Les constantes de vitesse sont ainsi déterminées à partir de la régression linéaire (Eq. 22).



**Figure 15.** Régression linéaire réalisée sur les points expérimentaux de la décoloration d'Orange II en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,12 \text{ M}$ , sous UV-Vis, à  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

## 5.2. Suivi de la minéralisation par mesure du Carbone Organique Total (COT)

Cette mesure permet de déterminer le degré de minéralisation d'un polluant organique en solution aqueuse. Les analyses ont été effectuées, pour certains tests catalytiques correspondant à la dégradation d'Orange II, à l'aide d'un analyseur de type Shimadzu TOC-5050 (Fig. 16).



**Figure 16.** Schéma de l'analyseur de COT Shimadzu TOC 5050.

L'échantillon est prélevé et introduit dans la chambre de combustion par une seringue. En présence d'air, du catalyseur platine et de la température à  $680^\circ\text{C}$ , la fraction carbonée est convertie complètement en  $\text{CO}_2$ . Après refroidissement, séchage, et purification, le  $\text{CO}_2$  est mesuré par un détecteur Infra Rouge Non Dispersif (NDIR) sous forme de pic. La concentration en Carbone Total (TC) est obtenue par comparaison avec un étalonnage réalisé dans les strictes mêmes conditions.

L'échantillon aqueux peut également contenir aussi du carbone inorganique (CI) sous forme de carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et d'hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ). Ainsi, une nouvelle prise d'essai est soumise à l'attaque d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pour déterminer la fraction inorganique IC de l'échantillon. Le  $\text{CO}_2$  ainsi produit est envoyé au détecteur NDIR par le même chemin et

quantifié par rapport à un étalonnage spécifique. Le TOC est obtenu par soustraction de la valeur de TC et d'IC de l'échantillon ( $\text{TOC} = \text{CT} - \text{IC}$ ).

Dans notre étude, plusieurs étalons d'orange II, qui contient 54 % de sa masse en carbone, ont été préparés pour les calibrations de CT ( $\text{Aire du pic} = 1,985 \cdot 10^2 C + 8,73 \cdot 10^2$ ). La valeur du carbone inorganique IC mesurée dans nos échantillons est négligeable.

### 6. Adsorption du peroxyde d'hydrogène

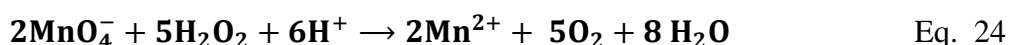
Différentes méthodes ont été utilisées pour étudier et quantifier l' $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbé à la surface des oxydes mixtes de cérium-zircone calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

#### 6.1. Dosage par manganimétrie

Cette méthode a été utilisée pour comparer la quantité adsorbée d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface des oxydes mixtes de cérium-zirconium avant et après sulfatation. Cette quantité a été déterminée à basse température ( $T = 2^\circ\text{C}$ ), à pH initial = 3 et dans un court laps de temps afin de minimiser, autant que possible, la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  (Eq. 23).



A cet égard, 111  $\mu\text{L}$  d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été mélangés, sous agitation vigoureuse, avec 225 mg du catalyseur dans un volume total de 50 mL. Après 1 min de contact, la solution a été filtrée pour éliminer le catalyseur solide. La solution a été d'abord acidifiée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 mL ; 0,1 M) puis dosée par manganimétrie en présence d'une solution de permanganate de potassium (0,0166 M). La quantité adsorbée d' $\text{H}_2\text{O}_2$  a été calculée selon l'équation 24.



#### 6.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel

La quantité du peroxyde d'hydrogène résiduel a été déterminée par une méthode colorimétrique en présence de tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ). Cette méthode est applicable au dosage d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en faible concentration ( $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mol/L). Elle est basée sur la formation d'un complexe jaune de l'acide pertitanique ( $\text{H}_2\text{TiO}_4$ ) suite à la réaction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  avec l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide (Eq. 25). La formation d'un tel complexe est presque immédiate, et demeure stable à température ambiante.



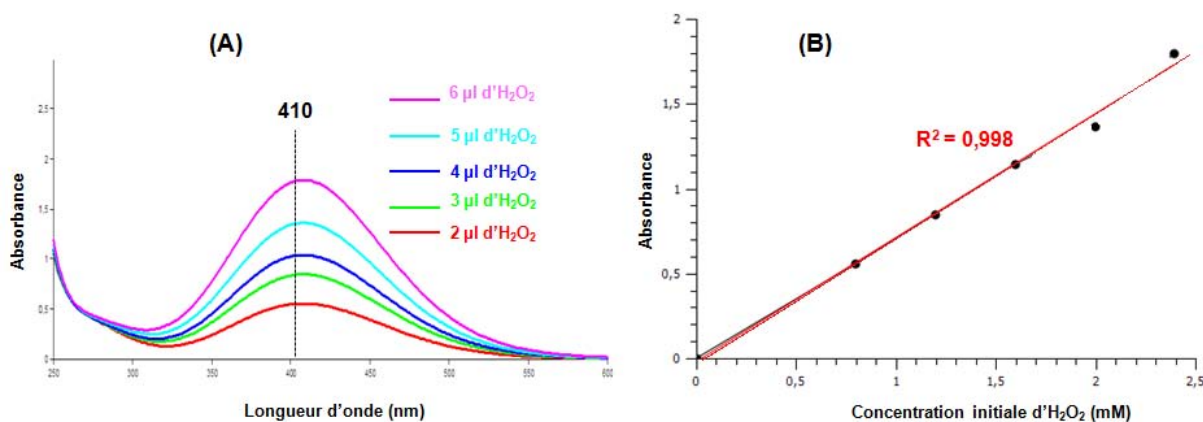
La consommation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  a été suivie lors des tests catalytiques, en absence ou présence d'Orange II. A cet égard, des échantillons de 0,4 mL ont été prélevés du milieu réactionnel, filtrés et placés dans une fiole jaugée de 25 mL, sur laquelle les réactifs suivants ont été rajoutés :

- 2 mL d'une solution  $\text{TiCl}_4$  (0,09 M) préparée dans l'acide sulfurique (1 M) ;
- 2 mL d'une solution d'acide sulfurique concentrée (18 M) ;
- de l'eau ultrapure jusqu'au trait de jauge.

L'échantillon a été ensuite analysé par le spectrophotomètre UV-Vis à 410 nm. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  résiduelle a été calculée à partir de la courbe d'étalonnage ( $A = 0,7325 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ) (Fig. 17) après correction par le volume total selon l'équation 26.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A V_{\text{total}}}{\epsilon l V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Eq. 26}$$

où,  $A$  = l'absorbance mesurée à 410 nm ;  $V_{\text{total}} = 25$  mL (volume de la fiole jaugée) ;  $V_{\text{échantillon}} = 0,4$  mL ;  $\epsilon = 0,737 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (coefficient d'extinction de l'acide pertitanique) et  $l$  = trajet optique (1 cm).



**Figure 17.** Evolution du spectre UV-Vis du complexe  $\text{H}_2\text{TiO}_4$  en fonction de la concentration initiale d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et (B) la courbe d'étalonnage correspondante.

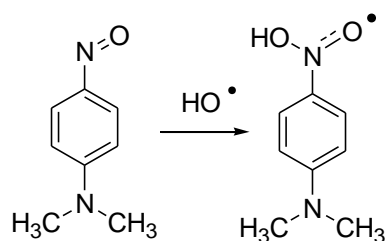
De fait que l'Orange absorbe à 410 nm, il faut alors tenir compte de son interférence une fois qu'il est présent dans le milieu réactionnel. C'est pourquoi l'absorbance de l'Orange II a été mesurée, dans les mêmes conditions opératoires, en fonction de temps. Les absorbances de l'OII à 410 nm ont ensuite été soustraites de celles obtenues pour l'acide pertitanique afin d'éviter toute interférence.

## 7. Mise en évidence des radicaux

Les espèces réactives générées dans le milieu réactionnel, ont été mises en évidence par une méthode colorimétrique assistée d'une molécule sonde (calorimetric probe-assisted spectrophotometric technique). Deux molécules sondes, p-nitrosodimethylaniline (RNO) et (2,3-bis (2-methoxy-4-nitro-5-sulfophenyl)-5-[(phenylamino) carbonyl]-2H-tetrazolium hydroxide) (XTT), ont été utilisées pour doser les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et superoxydes ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), respectivement [18].

- *Formation des radicaux hydroxyles*

Le blanchissement du RNO ( $C_0 = 53 \mu\text{M}$  à pH naturel) par action des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  a été suivi en fonction du temps (Eq. 27). Les tests ont été réalisés en présence de 0,6 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec ou sans  $\text{CeO}_2$  (1,5 g/L) sous différentes conditions des irradiations (en absence/présence de la lumière) et du pH (pH = 4 et 7). Les valeurs du pH ont été choisies de telle sorte que la position de la bande principale du RNO ne se déplace pas vers 350 nm [19]. Un tel déplacement peut avoir lieu lors de la protonation du RNO ( $\text{pK}_a = 3,7$ ) en milieu acide. Des échantillons ont été prélevés en fonction du temps, filtrés (si nécessaire) et analysés par spectrophotométrie d'absorption UV-Vis à  $\lambda = 440 \text{ nm}$ . La concentration du RNO est dérivée de la courbe d'étalonnage correspondante ( $A = 3,29 \cdot 10^{-2} C + 4,69 \cdot 10^{-2}$ ).

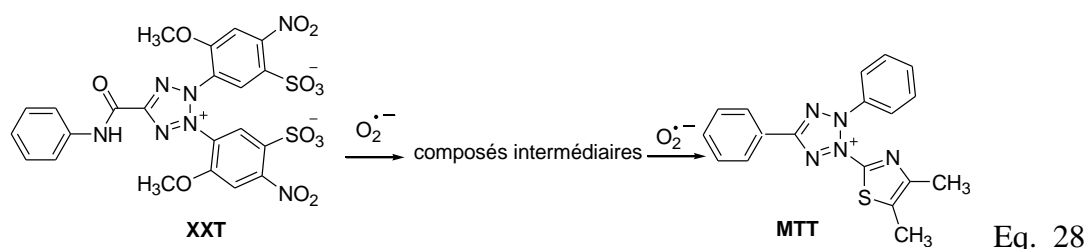


Eq. 27

- *Formation des radicaux superoxydes*

La production des radicaux superoxydes a également été suivie par la transformation d'XTT en MTT (3-[4,5-diméthylthiazol-2-yl]-2,5-diphényltétrazoliumbromure) (Eq. 28). Le protocole consiste à mélanger 60  $\mu\text{M}$  d'XTT avec 3,57 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence/absence du catalyseur (1,5 g/L) sous différentes conditions. Suivant les étapes décrites auparavant, la concentration d'XTT a été ainsi calculée à partir de la courbe d'étalonnage correspondante à  $\lambda = 470 \text{ nm}$  ( $A = 1,24 \cdot 10^{-2} C - 1,97 \cdot 10^{-2}$ ).





Il est à noter que cette méthode est qualitative en tenant compte de i) la grande concentration utilisée en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\geq 0,6 \text{ M}$ ) en raison de limite de détection et ii) de l'adsorption de molécules sondes à la surface du catalyseur qui peut sensiblement affecter les résultats. Afin d'éviter la seconde limitation, les quantités adsorbées de molécules sondes à la surface du catalyseur ont été déterminée dans les différentes conditions des tests ci-dessus en l'absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les cinétiques du blanchissement du RNO ou de la transformation de XTT en MTT ont été ensuite corrigées par les quantités adsorbées.

La vitesse de production des espèces oxydantes, égale à la vitesse de disparition du RNO ou de la formation d'XTT, a été décrite par la loi cinétique de pseudo ordre 1 :

$$r = -\frac{d[S]}{dt} = k_{\text{app}} \times [S] \quad \text{Eq. 29}$$

La forme intégrée de l'équation 30 est :

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]_t} = k_{\text{app}} \times t \quad \text{Eq. 30}$$

Dans cette équation, “ $r$ ” représente la vitesse de production des espèces oxydantes,  $[S]_0$  et  $[S]_t$  sont les concentrations de la molécule sonde à  $t = 0$  et  $t$ , respectivement et “ $k$ ” est la constante cinétique apparente.

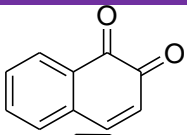


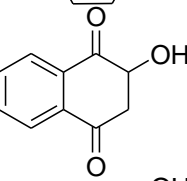
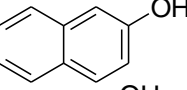
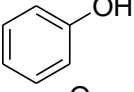
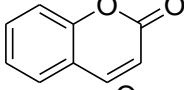
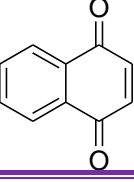
## 8. Suivi analytique des produits intermédiaires de dégradation

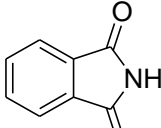
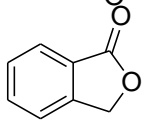
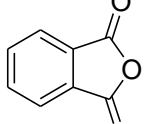
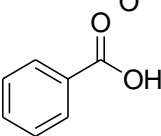
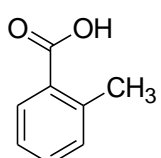
Lors de la dégradation de l'Orange II (500 mg/L) en présence d'oxyde de cérium (1,5 g/L) et de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  (2470  $\mu\text{L}$  ; 0,12 M) à l'obscurité, à  $\text{pH} = 3$  et à température ambiante, de nombreux intermédiaires organiques sont formés dans le milieu réactionnel. L'évolution du colorant adsorbé sur la cérine a été suivie en fonction du temps par spectroscopies IR/ATR et DR-UV-Vis. Les méthodes chromatographiques en phase aqueuse (HPLC) et gazeuse (GC/MS), ont également été utilisées afin de séparer les produits partiels d'oxydation en phase liquide, les identifier et suivre l'évolution de leurs concentrations en fonction du temps.

En se basant sur les sous-produits identifiés dans la littérature lors de la dégradation d'OII [20,21,22], nous avons sélectionné un nombre des produits commerciaux susceptibles d'être formés lors de la dégradation de l'OII en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . La nature chimique ainsi que les caractéristiques de certains produits sont récapitulés dans le Tableau 5.

A cet égard, un mélange standard a été préparé à partir de 40 mg/L (limite de détection en GC/MS et HPLC dans notre cas) dans les mêmes conditions que celles utilisés pour le test catalytique ( $\text{pH} = 3$  et  $T = 23^\circ\text{C}$ , à l'obscurité). Par comparaison avec les produits commerciaux, nous avons essayé d'identifier qualitativement et quantitativement les produits de dégradation de l'OII. Il est à noter que d'autres produits commerciaux acides ont été caractérisés séparément en HPLC. Toutefois, ces composés n'ont pas été bien séparés en mélange quel que soit le paramètre étudié, puisqu'ils présentent des valeurs de  $\text{pK}_a$  presque identiques ( $3 < \text{pK}_a < 4$ ).

**Tableau 4.** Caractéristiques des produits commerciaux du mélange standard.

produits	Structure	Pureté (%)	T de décomposition ( $^\circ\text{C}$ )	Solubilité dans l'eau (g/L) à $20^\circ\text{C}$	pKa	$\lambda_{\text{max}}$
1,2-naphtoquinone		97	139-142	0,35	4,1	230
Hydroquinone		99	172-175	73,0	9,9	287
p-benzoquinone		98	113-115	10,0	-	250
2-hydroxy-1,4-naphtoquinone		97	192-195	2,0	4,2	272
2-naphtol		99	120-122	1,0	9,5	270
Phénol		99	40-42	80,0	9,9	270
Coumarin		99	68-73	1,9	-	276
1,4-naphtoquinone		97	119-122	3,5	-	250

Phtalimide		99	232-235	0,3	8,3	218
Phtalide		99	75	1,0	4,0	237
Anhydride phtalique		99	131-134	6,0	6,2	232
acide benzoïque		99,5	121-125	2,9	4,2	228
acide O-toléïque		99	102-104	1,2	3,9	230

### 8.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'une chromatographie de type Waters 1515. L'appareil, schématisé sur la Figure 18, est constitué des éléments suivants : une pompe isocratique (1515) équipé d'une boucle d'injection 20  $\mu\text{L}$ , un détecteur UV/Visible (barrette de diode) (2489), une colonne d'analyse et une pré-colonne pour préserver et protéger la colonne. L'ensemble est piloté par le logiciel Empower Pro.

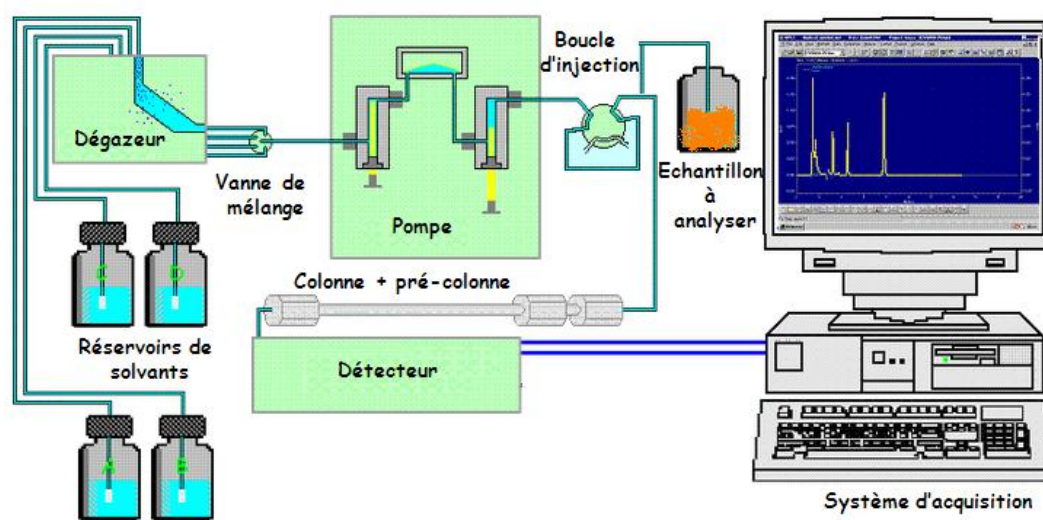


Figure 18. Chromatographie en phase liquide de type Waters 1515.

### i. Mise au point de la séparation des produits de dégradation en HPLC

La méthodologie utilisée pour la séparation des sous-produits dans le milieu réactionnel, consiste à déterminer d'abord les conditions expérimentales optimales pour l'analyse quantitative et ceci dans un temps le plus court possible. Ainsi, l'optimisation de la méthode HPLC a été réalisée avec le mélange standard décrit auparavant.

- Choix de la phase mobile

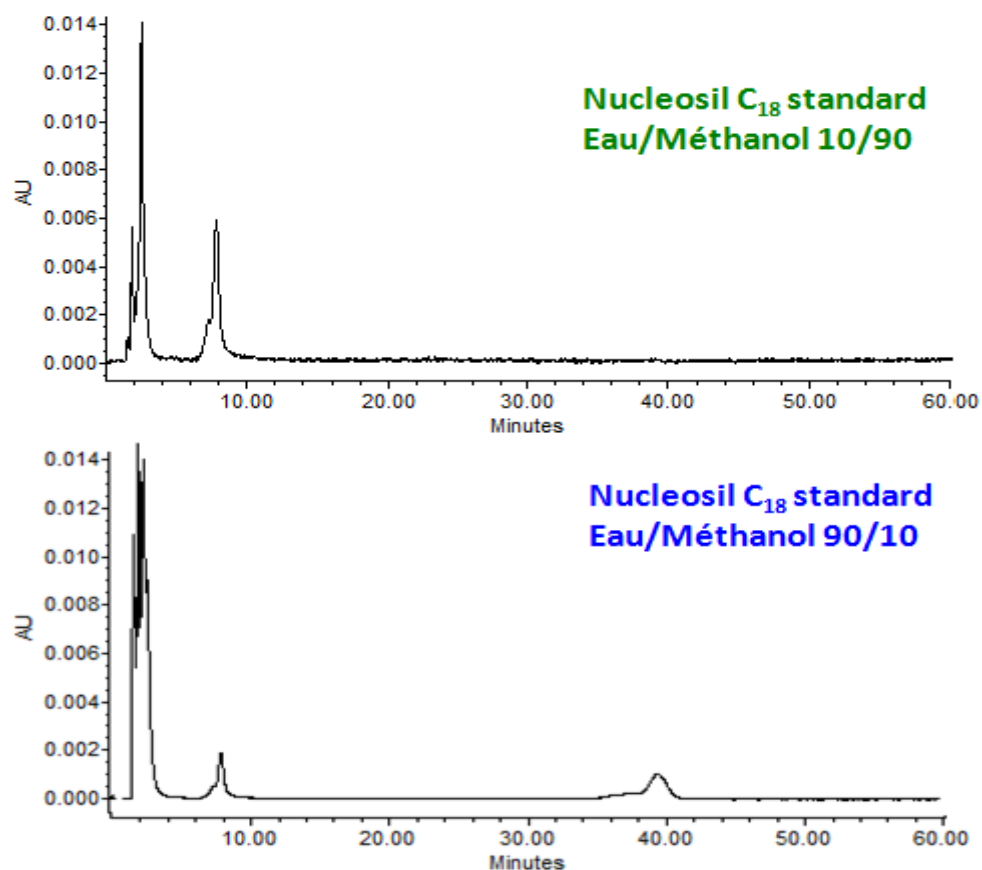
L'optimisation de la phase mobile a été réalisée en présence d'une colonne Nucleosil C<sub>18</sub> standard (Macherey-Nagel), de dimensions 150 x 4,6 mm thermostatée à 30 °C. Pour jouer sur la sélectivité, des phases mobiles d'eau/acétonitrile (60/40) et d'eau/MeOH (60/40) ont été testées. Selon les chromatogrammes obtenus (non représentés ici), la sélectivité s'est révélée meilleure avec le méthanol qu'avec l'acétonitrile.

L'influence du pourcentage de MeOH (de 0 à 100 %) sur la séparation du mélange standard a également été étudiée. Avec 90% de méthanol, la force éluante est trop importante ; tous les composés sortent proche du front du solvant (temps mort) et tous ne sont pas séparés. Cependant, la diminution de la concentration de méthanol dans la phase mobile à 10 % se traduit par une séparation légèrement améliorée (Fig. 19). Même si avec 10 % MeOH, on n'obtient pas une séparation totale du mélange, ce pourcentage a été choisi afin d'étudier l'influence des autres paramètres sur la séparation.

- Choix des autres paramètres

L'effet de la température a été étudié dans la gamme 20 à 33 °C, en gardant les autres paramètres constants (eau/méthanol (90/10) ; débit = 1 mL/min). La séparation de produits commerciaux dans le mélange n'a pas été modifiée en faisant varier la température dans la gamme considérée. Ainsi, les analyses en HPLC ont été réalisées à une température optimale de 30 °C.

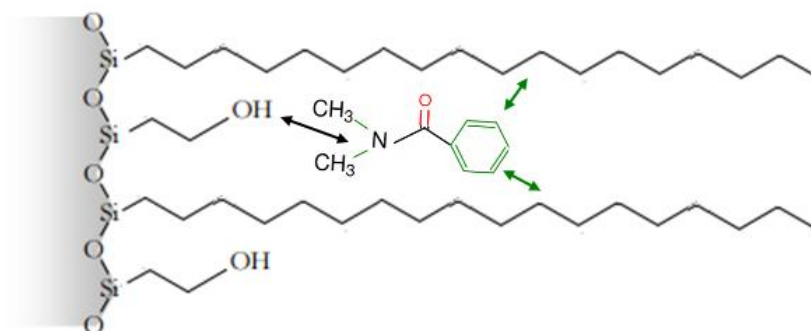
L'influence du débit sur la séparation du mélange a également été étudiée dans la gamme 0,6 à 1 mL/min. Bien que les temps de rétention de différents produits soient plus courts, la séparation de différents produits dans le mélange n'est pas modifiée de façon significative. Ainsi, un débit de 1 mL/min a été sélectionné pour l'analyse.



**Figure 19.** Effet de la composition de la phase mobile sur la séparation du mélange standard en HPLC.

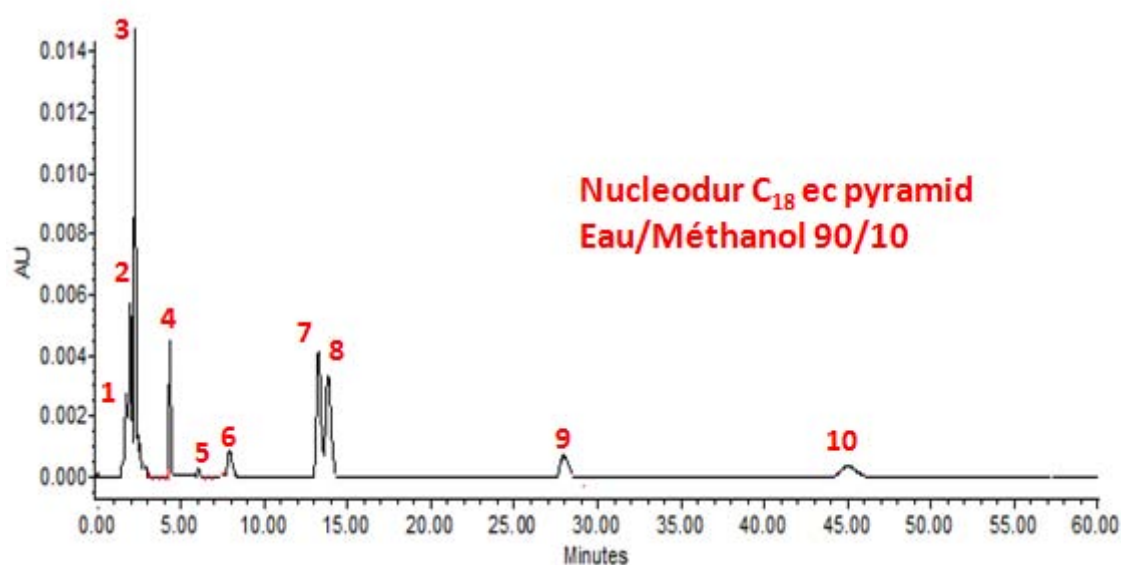
- Choix de la colonne

Les temps de rétention des divers composés sont fortement liés à la nature de la phase stationnaire utilisée. Les colonnes  $C_{18}$  avec end-capping polaire (Fig. 20) peuvent offrir des sélectivités complémentaires de celles des supports  $C_{18}$  standard. Elles sont constituées d'une phase octadécyle et de fonctions OH liées à la silice par une chaîne éthyle ( $C_2H_5$ ). Ces colonnes offrent plusieurs types d'interaction pour la rétention des composés tels que la reconnaissance stérique et les interactions électrostatiques liées à la présence des groupes OH. Elles sont recommandées pour la séparation des composés aromatiques, neutres et acides, acides aminés dérivés, aldéhydes et cétones, composés phénoliques. Ces colonnes offrent une grande stabilité aux pH 1-9 et une haute reproductibilité.



**Figure 20.** Phase stationnaire de la colonne C<sub>18</sub> ec pyramid.

Comme la montre la Figure 21, une bonne séparation des produits commerciaux dans le mélange a été obtenue sur la colonne C<sub>18</sub> ec pyramid (Macherey-Nagel, L = 250 mm ; diamètre intérieure = 4,6 mm, granulométrie = 5 µm). De fait que l'effet des autres paramètres est transposable à cette colonne, nous avons pu choisir les conditions optimales de l'analyse HPLC.



**Figure 21.** Séparation du mélange standard sur la colonne Nucleodur C18 ec pyramid. Conditions : eau/méthanol 90/10, débit 1 mL/min, T = 30 °C.

## ii. Bilan des conditions d'analyse par HPLC

La colonne Nucleodur C<sub>18</sub> ec pyramid (Macherey-Nagel, L = 250 mm ; diamètre intérieure = 4,6 mm, granulométrie = 5 µm), a été choisie en se basant sur la nature des composés organiques supposés présents dans le milieu réactionnel. Les solutés ont été élués par une phase mobile d'eau/méthanol (90/10) avec un débit de 1 mL/min et à une température

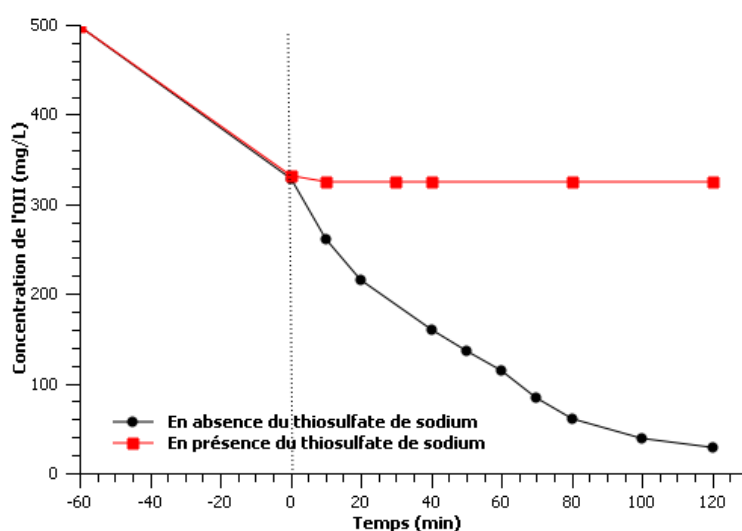
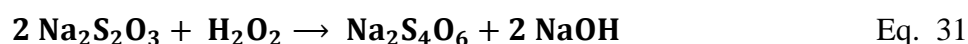
de 30 °C. Les sous-produits ont été identifiés par comparaison de leurs spectres UV-Visible et leur temps de rétention ( $t_r$ ) avec ceux des produits commerciaux injectés séparément dans les mêmes conditions. Les concentrations sont obtenues à partir du rapport d'intensité du produit identifié et le produit de référence (ayant une concentration initiale connue) à la longueur d'onde maximale correspondante.

## 8.2. Chromatographie gazeuse à Spectrométrie de Masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse à spectrométrie de masse (GCMS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier un composé grâce à son rapport masse molaire/charge ( $m/z$ ).

### i. Méthode d'extraction liquide-liquide

Avant de procéder à l'analyse GC/MS, la réaction de Fenton a été d'abord stoppée à un temps choisi en présence du thiosulfate de sodium. L'effet de ce composé sur la cinétique de dégradation de l'Orange II a été étudié dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les tests catalytiques. Ainsi, 35 g/L de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ont été rajoutés dans le milieu réactionnel à  $t = 0$  min. Comme la montre la Figure 22, la dégradation de l'OII est totalement inhibée en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  dans le milieu réactionnel. Ceci est dû au fait que le thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) peut réagir avec l' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 31) en inhibant la formation des espèces réactives [23].



**Figure 22.** Effet du thiosulfate de sodium sur la cinétique de dégradation de l'Orange II.

A cet égard, les produits intermédiaires ont été extraits, selon le protocole suivant : 0,7 g de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ; 35 g/L) ont été ajoutés à 20 mL du mélange réactionnel pour stopper la réaction à un temps choisi. Après 1 heure d'agitation, le mélange a été filtré, puis extrait 3 fois avec du dichlorométhane ( $3 \times 20$  mL), tout en ajoutant du NaCl pour améliorer le rendement d'extraction. Afin d'éliminer toute trace d'eau, 1,4 g du sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a été ajoutée à l'ensemble des trois extraits. Ces derniers ont ensuite été concentrés à 2 mL à l'aide d'un Rotavap de type VWR-Ika. Puisque le rendement d'extraction dépend du pH qui joue sur la forme prédominante du composé organique dans la phase aqueuse, la méthode d'extraction a été répétée à différentes valeurs de pH (3 ; 7 et 12).

### ii. Identification des produits de dégradation

Un appareil de type CGP 6890N / MSD 5973N - Agilent Technologies a été utilisé pour identifier les composés intermédiaires lors de la dégradation de l'Orange II. Les prélèvements concentrés dans le dichlorométhane, sont injectés par volume de 1  $\mu\text{L}$ , puis ont été séparés avec une colonne capillaire apolaire (OPTIMA-17, Macherey-Nagel) dont les caractéristiques sont les suivantes :

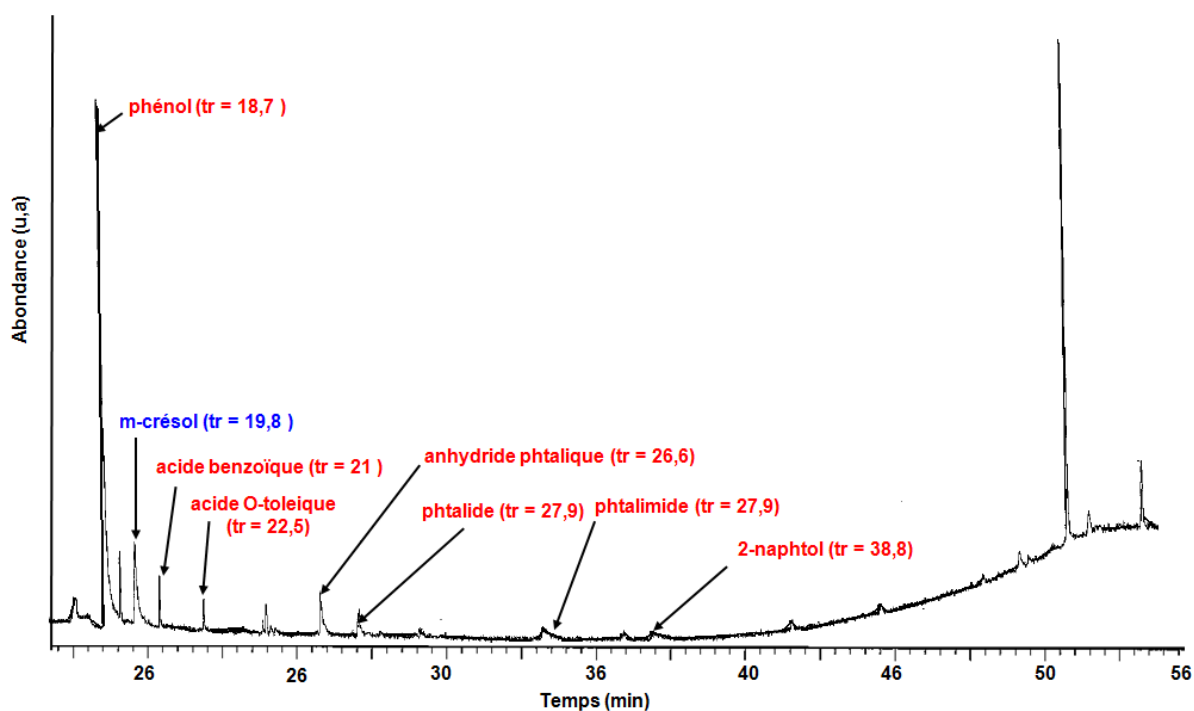
- phase stationnaire : phénylméthylpolysiloxane, 50 % phényl ;
- longueur de colonne : 50 m ;
- diamètre interne : 0,25 mm ;
- épaisseur de film : 0,25  $\mu\text{m}$  ;
- température maximale d'utilisation : 320-340 °C.

Les composés élués par chromatographie gazeuse ont été détectés par spectrométrie de masse après ionisation par impact électronique. Pendant l'analyse, Les paramètres de l'injecteur en mode Splitless sont les suivants : température initiale de 50 °C pendant 5 min, une première rampe de température de 10 °C/min jusqu'à 200 °C pendant 20 min, une deuxième rampe de 5 °C/min jusqu'à 270 °C.

Les sous-produits de dégradation ont été identifiés en comparant leurs temps de rétention et leurs spectres de masse avec ceux correspondants aux produits commerciaux. Les concentrations des produits identifiés ont été déterminées par l'ajout du méta-crésol ( $3 \times 10^{-4}$  M), comme étalon interne. Un exemple sur le chromatogramme du mélange standard contenant du m-crésol est représenté sur la Figure 23. Il est à noter que certains produits n'ont



pas été détectés par GC/MS dû à leur faible solubilité dans le dichlorométhane ou encore à leur température de décomposition.



**Figure 23.** Chromatogramme du mélange des produits commerciaux contenant du m-crésol.

## Références:

- [1] J. Bandara, J. A. Mielczarski, J. Kiwi, Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate, *Langmuir*, 15 (1999) 7670–7679.
- [2] M.M. Davila-Jimenez, M.P. Elizalde-Gonzalez, V. Hernandez-Montoya, Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6199–6206.
- [3] S.J. Culp, Malachite Green: A Toxicological Review, 15 (1996) 219–238.
- [4] A. Trovarelli, Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London (2002) 497 pages.
- [5] G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, R. T. Bakerd, S. Bernal, Surface and structural characterization of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters, *J. Chem. Soc., Faraday T rans*, 94 (1998) 3717–3726.
- [6] [www.icmpe.cnrs.fr](http://www.icmpe.cnrs.fr)
- [7] A. Trovarelli, Catalysis by ceria and related materials, ed. A. Trovarelli, Imperial College Press, London, 2005.
- [8] A. Galtayries, R. Sporken, J. Riga, G. Blanchard, R. Caudano, XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides : powders and thin film characterization, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 88-91 (1998) 951–956.
- [9] H. Tagawa, Thermal decomposition temperatures of metal sulfates, *Thermochimica Acta*, 80 (1984) 23–33.
- [10] W. Feng, D. Nansheng, H. Helin, Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere* 41 (2000) 1233.
- [11] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 304–313.
- [12] S. Gokulakrishnan, P. Parakh, H. Prakash, Degradation of Malachite green by Potassium persulphate, its enhancement by 1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane nickel(II) perchlorate complex, and removal of antibacterial activity, *Journal of Hazardous Materials* 213– 214 (2012) 19– 27.
- [13] W. Zhang , H. Li, X. Kan, L. Dong, H. Yan, Z. Jiang, H. Yang, A. Li, R. Cheng, Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw, *Bioresource Technology* 117 (2012) 40–47.
- [14] G. Crini, P.M. Badot, E. Guibal, Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, *Press Univ de Franche-Comté*, (2009) 71 pages.
- [15] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, John Wiley & Sons, 6 mars 2006 - 373 pages.
- [16] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok , S.S. Al-Deyab, M. Messali, Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamic Adsorption Studies of L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride As Copper Corrosion Inhibitor In Nitric Acid 2M, *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 6261 – 6274.
- [17] L.Nunez, J. Antonio Garcia-Hortal, F. Torrades, Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 647–652.
- [18] C. Kim, H.J. Park, S. Cha, J. Yoon, Facile detection of photogenerated reactive oxygen species in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles suspension using colorimetric probe-assisted spectrometric method, *Chemosphere* 93 (2013) 2011–2015.
- [19] M.E. Simonsen, J. Muff, L.R. Bennedsen, K.P. Kowalski, E.G. Søgaaard, Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2010) doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.008.
- [20] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 271–286.
- [21] Bandara J., Kiwi J., Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II, *New Journal of Chemistry*, 23 (1999), 717.
- [22] H.Z. Zhao, Y. Sun, L.N. Xu, J.R. Ni, Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway, *Chemosphere* 78 (2010) 46–51.
- [23] W. Liu, S.A. Andrews, M.I. Stefan, J. R. Bolton, Optimal methods for quenching  $\text{H}_2\text{O}_2$  residuals prior to UFC testing, *Water Research*, 37 (2003) 3697–3703.

## CHAPITRE III :

Dégradation de l'Orange II en  
présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

## Introduction

Dans ce chapitre, la réactivité d'oxydes de cérium commerciaux sera évaluée lors de la dégradation de l'Orange II (OII) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs utilisés seront présentées. Ensuite, l'influence de paramètres importants (irradiation UV-Vis, le pH, la température, la surface spécifique, concentration en catalyseur et en  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur la cinétique de dégradation de l'OII sera étudiée. Dans une seconde partie, une étude tentera d'établir le mécanisme de dégradation de l'Orange II en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Un mécanisme d'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface du catalyseur sera d'abord proposé grâce à la caractérisation physico-chimique des espèces formées et à des tests de réactivité spécifiques. Les mécanismes d'adsorption du colorant et le suivi cinétique des intermédiaires de dégradation seront ensuite étudiés par différentes techniques analytiques.

### 1. Caractérisation des oxydes de cérium commerciaux

Les échantillons d'oxyde de cérium utilisés dans cette partie ont été fournis par Solvay (La Rochelle) et caractérisés sans traitement préalable. De plus, les poudres présentent un aspect jaune-pâle, en raison du transfert de charge  $\text{O} (-\text{II}) \rightarrow \text{Ce} (+\text{IV})$  [1].

**Tableau 1.** Caractéristiques principales des oxydes de cérium à différentes surfaces spécifiques.

Echantillon	d (nm) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>b</sup>
1	36,0	11
2	9,8	101
3	7,4	148
4	5,1	235
5	4,9	284

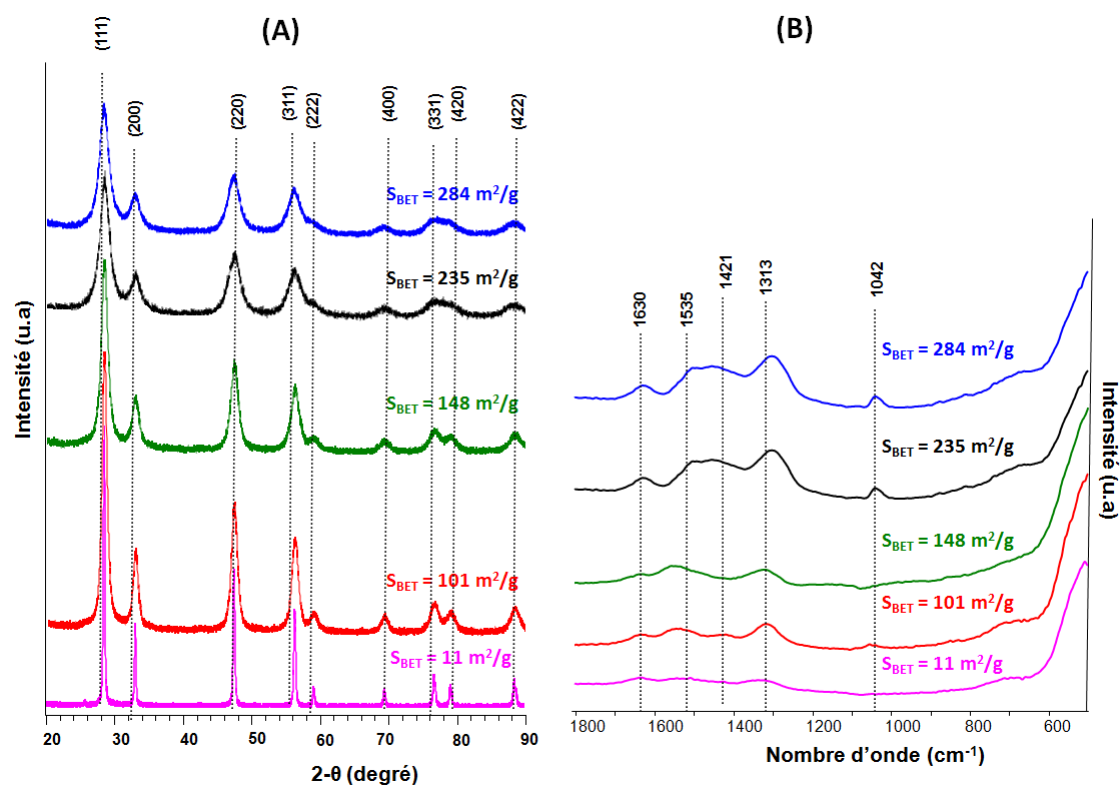
<sup>a</sup> déterminé par DRX selon l'équation de Warren-Averbach [2].

<sup>b</sup> donnée par Rhodia.

De façon à obtenir une gamme d'échantillons couvrant une large gamme de surfaces spécifiques, l'échantillon correspondant à une surface S<sub>BET</sub> de 284 m<sup>2</sup>/g a été calciné à 1000 °C pendant 4 heures. En accord avec la littérature [3], le frittage thermique entraîne une sévère diminution de la surface spécifique (11 m<sup>2</sup>/g) ainsi qu'une perte de la coloration jaune-

pâle. Ceci s'explique par la diminution de la proportion de défauts, à des températures de calcination élevée [4].

La Figure 1(A) présente les diffractogrammes des oxydes de cérium à différentes surfaces spécifiques. En accord avec la littérature [3], les oxydes de cérium présentent les raies caractéristiques d'une structure fluorite cubique à face centrée (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), correspondants aux plans (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) avec un paramètre de maille de 5,41 Å. Logiquement, les raies de diffraction deviennent plus étroites et intenses avec la diminution de la surface spécifique de 284 jusqu'à 11  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ceci est à mettre en relation avec la diminution simultanée de la taille des cristallites (de 36 à 4,9 ; Tableau 1).

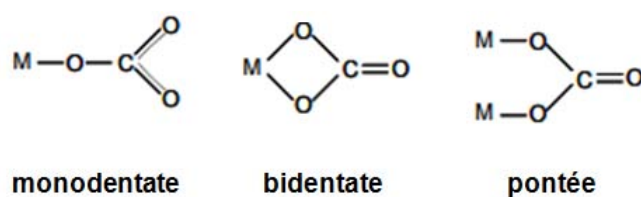


**Figure 1.** (A) Diffractogrammes et (B) spectres ATR/IR des oxydes de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) de différentes surfaces spécifiques.

Les spectres infrarouges (ATR/IR) des oxydes de cérium de différentes surfaces spécifiques ont également été enregistrés dans le but de déterminer l'état de surface de catalyseurs avant de procéder aux tests d'adsorption et de dégradation. En fait, le  $\text{CO}_2$  présent dans l'air constitue une source de contamination de la surface des matériaux à base de cérium, notamment l'oxyde de cérium et les oxydes mixtes de type cérine-zircone [5]. Il peut réagir comme un acide de Lewis avec les espèces  $\text{O}^{2-}$  présents à la surface des oxydes métalliques formant ainsi des espèces carbonates. Le  $\text{CO}_2$  peut aussi réagir avec les groupes OH basiques,

ce qui produit des hydrogénocarbonates. Les carboxylates sont aussi formés par adsorption de  $\text{CO}_2$  sur les sites métalliques.

La Figure 1(B) indique la présence de différents types de carbonates à la surface des oxydes de cérium. Logiquement, leurs quantités relatives semblent augmenter avec la surface spécifique. Les différentes structures des carbonates sont représentées sur la Figure 2. Ainsi, la bande qui apparaît à  $1313\text{ cm}^{-1}$  correspondrait aux espèces carbonates monodentates. Les espèces bidentates présentent une bande à  $1535\text{ cm}^{-1}$ , et les espèces pontées apparaissent à  $1632\text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter que les groupes nitrates peuvent également contribuer aux bandes d'absorption observées sur la Fig. 1(B). Les bandes vers  $1042$ ,  $1313$  et  $1535\text{ cm}^{-1}$  semblent indiquer la présence des espèces  $\text{NO}_3^-$  bidentates, alors que les nitrates pontés correspondent à la bande observée vers  $1632\text{ cm}^{-1}$  [6]. Ces groupements proviennent probablement de la méthode de synthèse de  $\text{CeO}_2$  dont le précurseur le plus communément utilisé est le nitrate de cérium [3].



**Figure 2.** Les différentes structures des carbonates.

L'effet des ions carbonates et nitrates sur l'efficacité du système Fenton a déjà été discuté dans le chapitre I (partie 3.5.6). Il a été rapporté qu'en solution aqueuse, les ions carbonates sont susceptibles de réagir avec les radicaux hydroxyles pour générer des radicaux inorganiques [7]. La consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) est 45 fois plus rapide que celle par les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), l'effet de ces ions est donc plus prononcé en milieu alcalin qu'en milieu acide. D'autre part, les nitrates sont généralement peu réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Cela ne veut pas dire que la présence des espèces carbonates (et probablement des nitrates) n'influence pas la réactivité des oxydes de cérium dans des solutions contenant à la fois du colorant et d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (inhibition de l'adsorption, pré-stabilisation de la surface du catalyseur et etc.). Malgré tout, l'échantillon 5 a été sélectionné pour la plupart des analyses puisqu'il présente la plus grande surface spécifique ( $284\text{ m}^2/\text{g}$ ) et une petite taille des cristallites (4,9 nm).

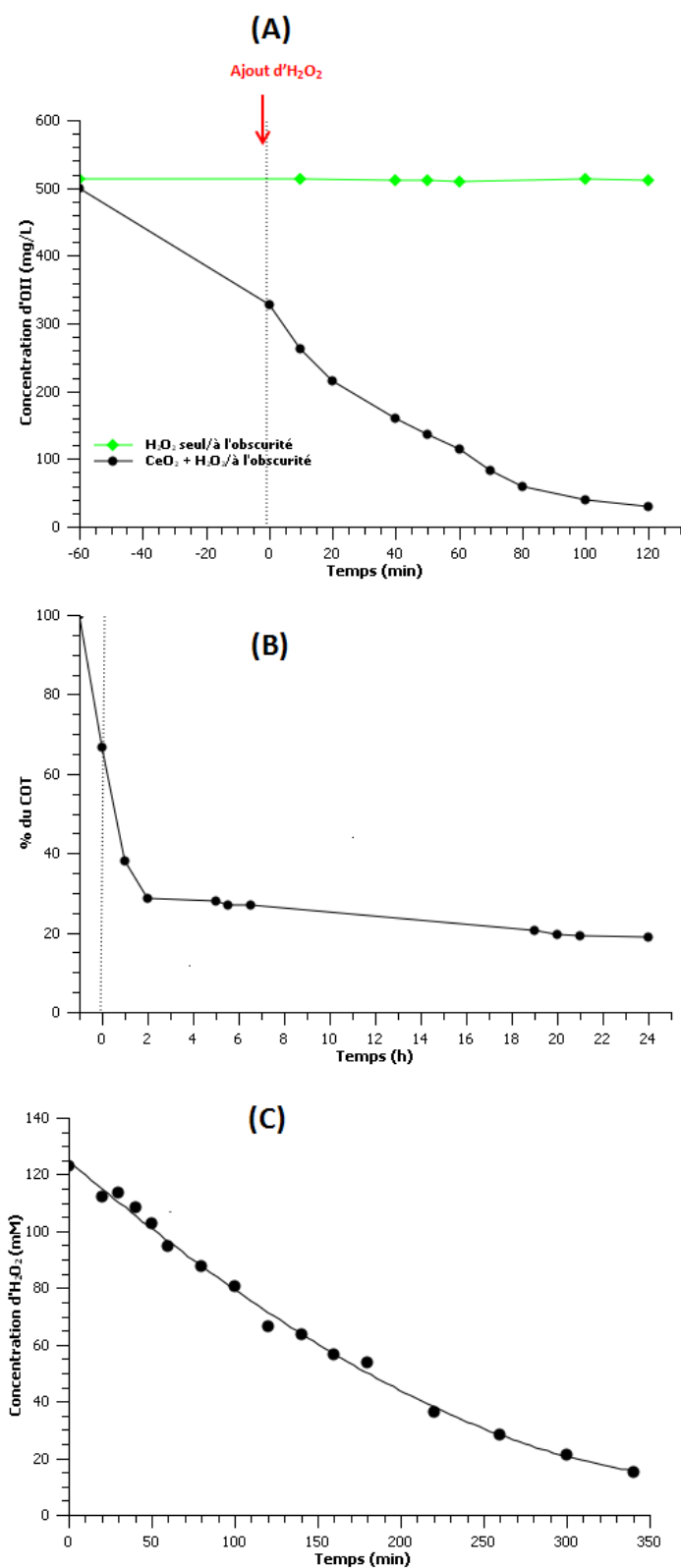
## 2. Dégradation de l'OII en présence du système $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

### 2.1. Décoloration et minéralisation du colorants dans les conditions standards

Dans cette partie, la réactivité de  $\text{CeO}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 284 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été évaluée lors de la dégradation d'Orange II ( $C_0 = 500 \text{ mg/L}$ ) en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 3). Pour ces tests, les conditions opératoires sont : catalyseur = 1,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,12 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ , à l'obscurité,  $T = 22^\circ\text{C}$ . Celles-ci feront l'objet d'une optimisation dans la partie 3.

En présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  seul (sans catalyseur, en vert), aucune décoloration n'est observée à l'obscurité (Fig. 3(A)). En accord avec la littérature, l'oxydation de nombreux composés organiques par le peroxyde d'hydrogène est très lente [7]. Ainsi, l'attaque directe d'un substrat organique par  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'est souvent pas considérée.

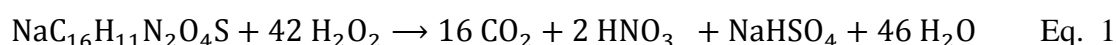
La Figure 3(A) montre également la décoloration d'OII en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Pour différencier l'OII adsorbé de l'OII dégradé, le début de la période de dégradation correspondant à l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0 \text{ min}$  est signalé par une ligne pointillée. De façon générale, les cinétiques de décoloration présentent une allure exponentielle inverse qui indique une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Nous notons parfois la désorption du colorant dans les premiers 20 minutes, et qui est lié à l'adsorption compétitive avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à l'avantage de ce dernier. Dans les conditions utilisées, 90 % de décoloration est obtenue au bout de 120 min de traitement. En se référant à la littérature, Chen et *al.* [8,9] ont obtenus le même taux de décoloration d'Orange II, mais au bout de 8 heures de traitement (conditions :  $[\text{OII}]_0 = 35 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CeO}_2$  ( $59,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ) = 0,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6,35$  et à l'obscurité). Cependant, il est difficile de comparer la réactivité de  $\text{CeO}_2$  avec la littérature puisque les tests ont été réalisés dans des différentes conditions opératoires.



**Figure 3.** (A) Décoloration et (B) minéralisation d'OII en présence de  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . (C) Décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'OII et de  $\text{CeO}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,12 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ , à l'obscurité,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

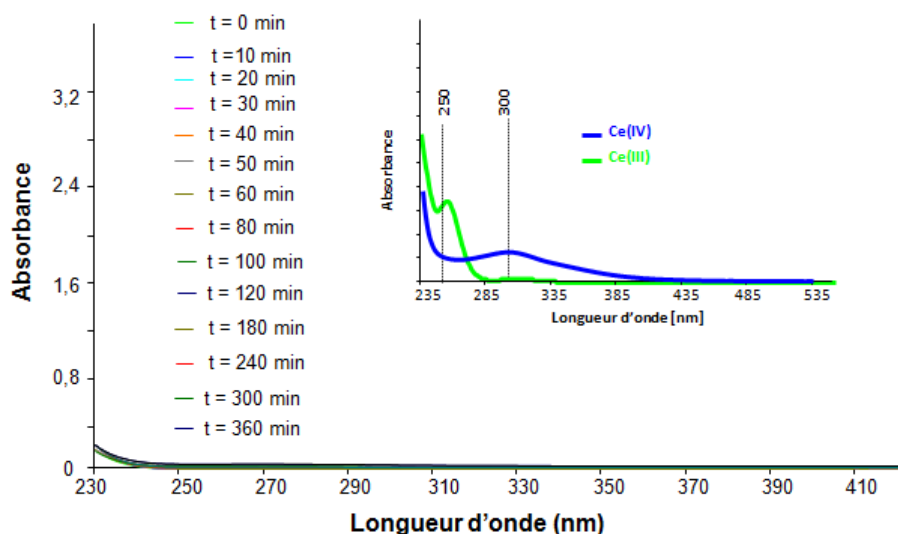


L'analyse du Carbone Organique Total « COT » (Fig. 3(B)) montre la progression des réactions de minéralisation. Au bout de 24 heures, la courbe présente un pallier correspondant à 80 % de minéralisation. Ceci montre que le système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  est devenu moins actif au cours du temps. La perte d'activité catalytique de  $\text{CeO}_2$  peut être liée à l'accumulation de produits de dégradation à la surface du catalyseur ou encore au manque d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel. Cette dernière hypothèse peut être vérifiée en étudiant la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du temps de réaction par la méthode colorimétrique en présence de  $\text{TiCl}_4$  (partie 6.2, chapitre II). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3(C). La consommation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est quasiment totale au bout de 350 min (6 heures). Ainsi, ce défaut en  $\text{H}_2\text{O}_2$  au bout de 350 min ne permet pas d'aboutir à la minéralisation totale du colorant. Ceci montre donc qu'une partie de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est consommée dans des réactions secondaires ne formant pas d'espèces oxygénées conduisant à l'attaque du colorant. Il est à noter que la concentration utilisée en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.12 M) lors de ces tests est le double de la stœchiométrie théorique nécessaire pour la minéralisation totale de l'Orange II en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (Eq. 1).



## 2.2. Stabilité de $\text{CeO}_2$ en milieu acide

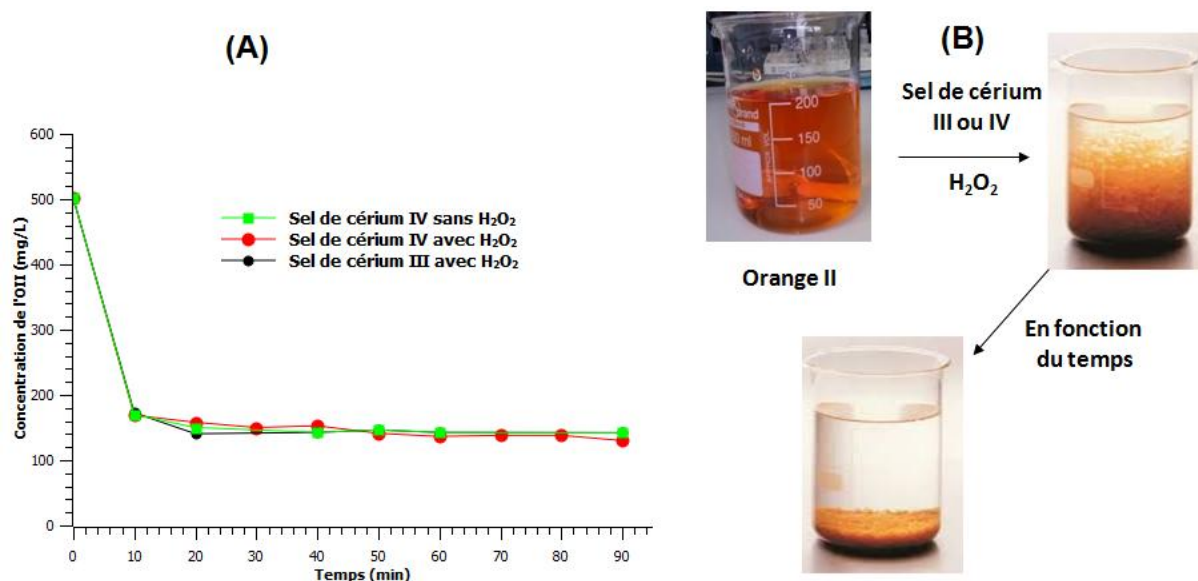
Comme la plupart des tests catalytiques et d'adsorption sont réalisés à  $\text{pH} = 3$ , il apparaît donc intéressant d'étudier la stabilité de l'oxyde de cérium en milieu acide. L'objectif ici est de mettre en évidence un possible relargage d'ions  $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$  en solution, lesquels pourraient induire des réactions de Fenton en phase homogène. Dans la littérature, il a été montré que ce relargage peut être important à  $\text{pH} 2\text{-}3$  pour les systèmes à base de fer supporté [10]. A cet égard, le  $\text{pH}$  d'une solution contenant 1,5 g/L de cérine a été ajusté à 3 avec l'acide chlorhydrique dilué (0,01 M). Des échantillons ont été prélevés en fonction du temps, filtrés pour éliminer les particules solides et ensuite analysés par spectroscopie UV-Vis. Il est bien connu dans la littérature que les ions  $\text{Ce(III)}$  et  $\text{Ce(IV)}$  absorbent vers 250 et 300 nm, respectivement [11]. Les données représentées sur la Figure 4 ne montrent aucune absorption caractéristique des ions cérium. On peut donc confirmer la stabilité de l'oxyde de cérium à  $\text{pH} 3$ . Cette observation est en accord avec le diagramme de Pourbaix qui montre une prépondérance de la forme  $\text{Ce}^{4+}$  uniquement à  $\text{pH} < 1,5$  [12]. De ce fait, seule la réaction de Fenton en phase hétérogène doit être considérée lors de la dégradation de l'Orange II. Il est à noter toutefois que la stabilité de  $\text{CeO}_2$  en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les mêmes n'a pas été étudiée en raison de l'interférence avec l'absorption d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la région UV (250-300 nm).



**Figure 4.** Stabilité de 1,5 g/L de  $\text{CeO}_2$  en fonction de temps à pH 3 et spectres de nitrate de  $\text{Ce(III)}$  hexahydraté et du  $\text{Ce(IV)}$  amonium nitrate de 3 mM en concentration.

### 2.3. Dégradation d'OII en présence du sel de cérium : phase homogène

Dans le but de comparer la réactivité des ions  $\text{Ce(III)}$  et  $\text{Ce(IV)}$  en phase homogène en présence d'OII et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , avec les expériences en phase hétérogène ( $\text{CeO}_2$  solide), des tests catalytiques ont été réalisés avec une quantité d'ions Ce équivalente à leur densité à la surface de  $\text{CeO}_2$  ( $7,9 \text{ Ce/nm}^2$ ) [13]. Le calcul est détaillé dans l'annexe IV. A cet égard, les masses utilisées sont respectivement : 0,48 g pour le nitrate de cérium III hexahydraté et 0,6 g pour le cérium IV ammonium nitrate. Les sels ont directement été ajoutés à une solution d'OII ( $C_0 = 500 \text{ mg/L}$  ; 200 mL) et en présence/absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,12 M) à pH = 3 et à l'obscurité. L'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps est représentée sur la Figure 5. Quelque soit l'espèce initiale de cérium introduite ( $\text{Ce(III)}$  ou  $\text{Ce(IV)}$ ) en présence ou en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la concentration d'Orange II chute brutalement de 70 % dans les premières 20 minutes (Fig. 5(A)). Au-delà de  $t = 20 \text{ min}$ , les courbes n'évoluent quasiment plus. Ceci peut être expliqué par un phénomène de coagulation/floculation. Ce phénomène n'est pas affecté par la présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel.



**Figure 5.** (A) Dégradation d'OII en présence du sel de cérium et (B) photos correspondantes. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,12 \text{ M}$ , sel de  $\text{Ce(III)} = 0,48 \text{ g}$  ( $2,4 \text{ g/L}$ ), sel de  $\text{Ce(IV)} = 0,6 \text{ g}$  ( $0,12 \text{ g/L}$ ), à  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$  et à l'obscurité.

En fait, les sels de cérium peuvent jouer le rôle du coagulant au même titre que certains sels de fer ou d'aluminium [14]. L'ajout du coagulant ( $\text{Ce(III)}$  ou  $\text{Ce(IV)}$ ) à une solution contenant d'OII chargé négativement à  $\text{pH} = 3$ , conduit à la formation des microflocs par neutralisation de charge (Fig. 5(B)). L'agglomération de ces microflocs en fonction du temps, aboutit à des floccs plus denses et volumineux, et surtout séparables par décantation (Fig. 5(B)). Le rôle du sel de cérium comme agent coagulant rend extrêmement difficile toute conclusion sur la réactivité du cérium en procédé Fenton en phase homogène. Dans le reste de cette étude, seuls les processus en phase hétérogène seront considérés.

### 3. Influence des conditions opératoires sur la dégradation de l'OII

Dans le but d'étudier l'influence d'un certain nombre des facteurs sur la cinétique de dégradation de l'Orange II, des essais paramétriques ont été réalisés en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois. Ces paramètres sont : l'irradiation UV-visible, le  $\text{pH}$  du milieu, la température, la surface spécifique du catalyseur, sa masse initiale et la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le Tableau 3 regroupe les conditions opératoires utilisées.

Les cinétiques de dégradation de l'Orange II sont modélisées par la loi cinétique de pseudo premier-ordre par rapport à la concentration en colorant (partie 5.1, chapitre II). Les régressions linéaires réalisées sur les données expérimentales relatives aux différents tests catalytiques donnent des résultats satisfaisants ( $R^2 > 0,955$  dans tous les cas) (Annexe V).

Les constantes de vitesse déterminées à partir de la régression linéaire sont regroupées dans le Tableau 2.

**Tableau 2.** Constantes de vitesse de la décoloration de l'OII sous différentes conditions.

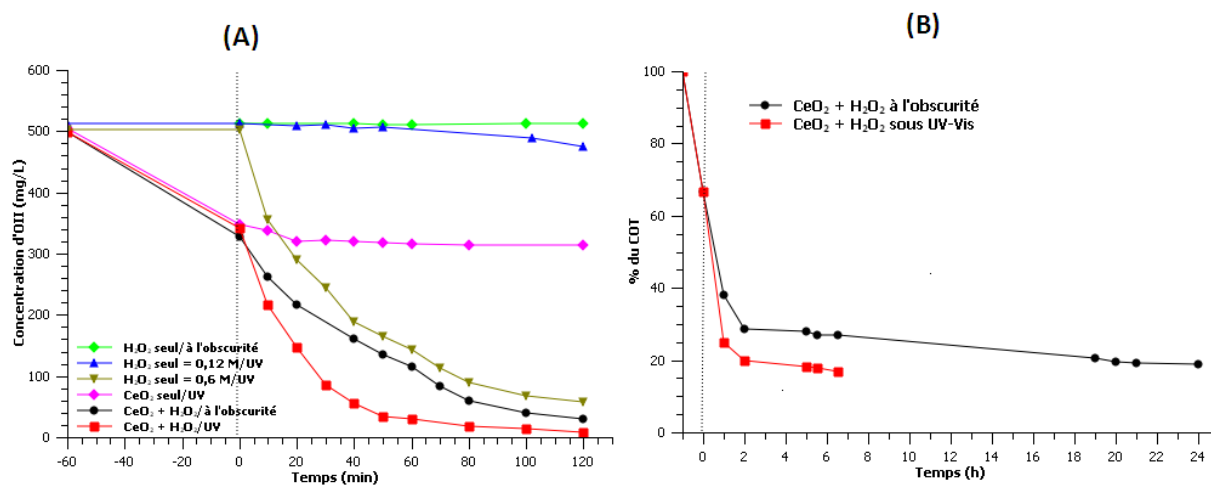
Paramètre étudié	Valeurs	Conditions opératoires	$k_{app} \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
Irradiation UV-Visible	À l'obscurité Sous UV-Vis	[OII] = 500 mg/L [ $\text{CeO}_2$ ] = 1,5 g/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,12 M pH = 3, T = 23 °C	18,0 45,7
pH	3/sans contrôle 5/sans contrôle 7/sans contrôle 5/contrôle 7/contrôle	[OII] = 500 mg/L [ $\text{CeO}_2$ ] = 1,5 g/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,12 M à l'obscurité, T = 23 °C	18,0 18,3 18,0 <1 <1
Temperature (°C)	5 23 50	[OII] = 500 mg/L [ $\text{CeO}_2$ ] = 1,5 g/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,12 M Sous UV-Vis, pH = 3	23,0 46,0 121,2
Surface spécifique de $\text{CeO}_2$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	5 101 148 235 284	[OII] = 500 mg/L [ $\text{CeO}_2$ ] = 1,5 g/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,06 M à l'obscurité, pH = 3, T = 23 °C	<1 2,2 - - 18,0
Concentration initiale en $\text{CeO}_2$ (g/L)	0,75 1,5 3,00	[OII] = 500 mg/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,12 M à l'obscurité, pH = 3, T = 23 °C	8,2 18,0 44,1
Concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$ (M)	0,03 0,06 0,12 0,24 0,60	[OII] = 500 mg/L [ $\text{CeO}_2$ ] = 1,5 g/L À l'obscurité, pH = 3, T = 23 °C	6,0 14,0 18,0 18,1 18,4

### 3.1. Effet de l'irradiation UV-Visible

#### 3.1.1. Sans catalyseur

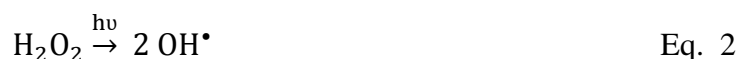
Des tests préliminaires sur la dégradation de l'Orange II en absence du catalyseur ont été réalisés à température ambiante et à pH = 3 (Fig. 6(A)). Comme il a été déjà mentionné, l' $\text{H}_2\text{O}_2$  seul ne dégrade pas l'OII à l'obscurité. Une fois la lampe Xénon est allumée, une faible dégradation négligeable (7 % à  $t = 120$  min) est obtenue en présence de 0,12 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (courbe bleue). A cet égard, nous avons pu vérifier qu'une concentration initiale plus élevée

en peroxyde d'hydrogène (0,6 M) permet d'oxyder 88 % d'OII (courbe brune), toujours en absence du catalyseur.



**Figure 6.** Effet de l'irradiation UV-Vis sur (A) la décoloration et (B) la minéralisation d'OII en présence de  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . (C) Décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence d'OII et de  $\text{CeO}_2$  à l'obscurité. Conditions :  $[\text{OII}] = 500$  mg/L, catalyseur = 1,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,12$  M, pH = 3 et T = 22 °C.

En fait, l'oxydation de colorants textiles en présence d'irradiation UV et d' $\text{H}_2\text{O}_2$  a fait l'objet de nombreuses études [15,16]. L'émission, même modérée, de la lampe Xénon dans le domaine UV ( $250 \text{ nm} < \lambda_{\text{émission}} < 300 \text{ nm}$ ) est suffisante pour provoquer la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicaux hydroxyles (Eq. 2). Cette production efficace et rapide de radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires responsables de la dégradation du polluant. Par ailleurs, l'efficacité de ce procédé dépend d'un certain nombre de paramètres et en particulier de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène. En accord avec la littérature [16], la vitesse d'oxydation de l'OII augmente avec les concentrations initiales en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cependant, ceci s'applique jusqu'à une concentration optimale d' $\text{H}_2\text{O}_2$  au-delà de laquelle la recombinaison des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sera favorisée, ce qui diminue la vitesse de dégradation.



### 3.1.2. Avec catalyseur

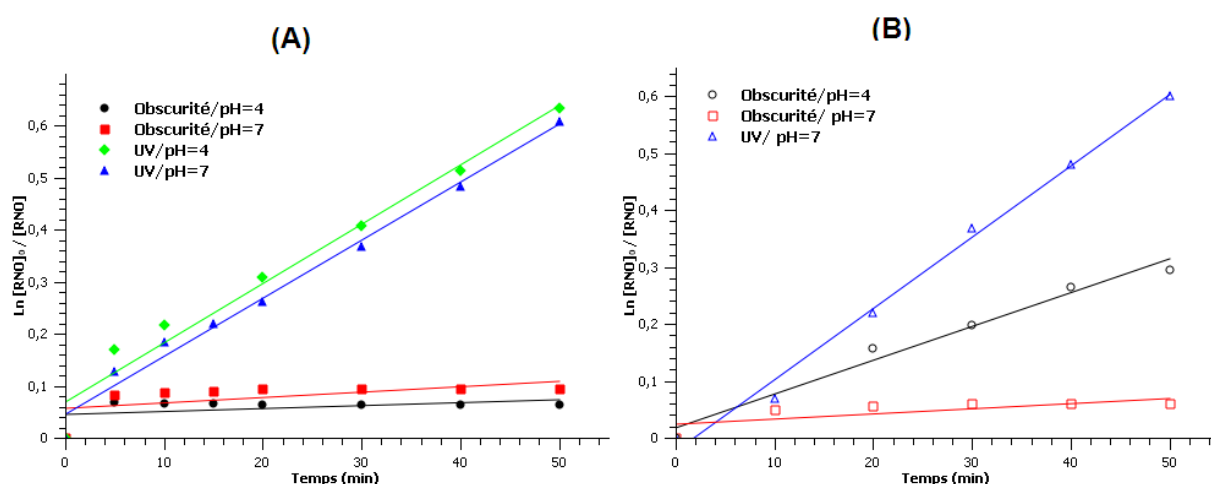
En présence d'oxyde de cérium seul (sans  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 10 % de décoloration est obtenue sous irradiation UV-Visible (Fig. 6(A), courbe rose). En accord avec la littérature [17], la cérine est un semi-conducteur caractérisée par un gap optique de l'ordre de 3,49 eV (partie 4.1.1). Cependant, la présence des lacunes en oxygène au sein du matériau favoriserait la réaction de recombinaison des paires électron-trous, ce qui expliquerait, en partie, la faible

activité catalytique observée [18]. L'oxyde de cérium ne peut pas être considéré comme un « bon » photocatalyseur ici. De plus, il est bien connu dans la littérature qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche l'irradiation de pénétrer dans la suspension aqueuse. Par conséquent, une part importante de la lumière sera parfaitement absorbée par le colorant plutôt que par le photocatalyseur, réduisant ainsi son activité [19].

La Figure 6(A) (courbe rouge) montre qu'en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , la cinétique de décoloration de l'OII est plus rapide sous irradiation UV-Visible qu'à l'obscurité. Ainsi, la constante de vitesse augmente d'un facteur 3 (Tableau 2). Ces résultats sont en accord avec l'analyse du COT (Fig. 6(B)) qui montre une augmentation de taux de minéralisation de 10 % (à  $t = 6$  h) sous irradiation UV-Visible.

### 3.1.3. Mise en évidence des radicaux

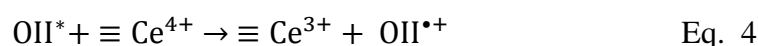
Afin de mieux comprendre ces résultats, la présence des espèces réactives a été mise en évidence grâce à la méthode colorimétrique décrite dans le chapitre II (partie 7). Ainsi, le blanchissement du RNO ((*p*-nitrosodimethylaniline) et la formation de MTT (3-[4,5-diméthylthiazol-2-yl]-2,5-diphényltétrazoliumbromure) par attaque des radicaux hydroxyles et superoxydes, respectivement, ont été suivis en fonction du temps sous différentes conditions expérimentales (Fig. 7-8 et Tableau 3). Néanmoins, cette méthode de détection des radicaux est purement qualitative. Il faut encore prendre en compte la grande concentration utilisée en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\geq 0,6$  M) en raison de limite de détection, ainsi que l'adsorption de molécules sondes à la surface du catalyseur qui peut sensiblement affecter les résultats.



**Figure 7.** Génération des radicaux hydroxyles (A) en l'absence et (B) en présence du catalyseur sous différentes conditions.

En l'absence du catalyseur (Fig. 7(A)), les radicaux OH• ne peuvent être générés que sous irradiation UV-Visible et ceci quelque soit le pH (4 et 7). Ainsi, la présence d'espèces OH•, confirmé ici, permet d'expliquer les résultats de dégradation obtenus sous irradiation sans catalyseur (Fig. 6(A)).

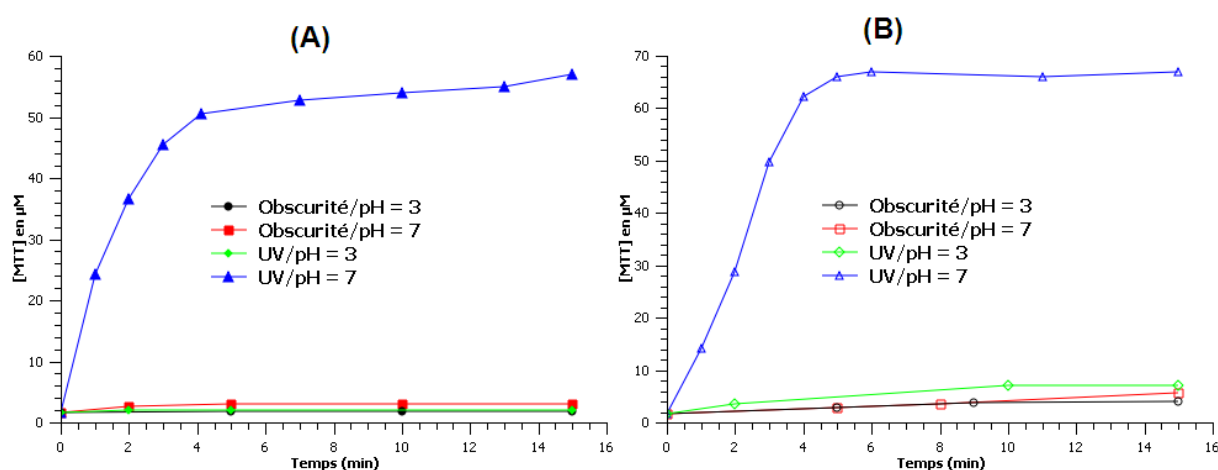
La Figure 7(B) montre que la génération des radicaux OH• à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est significativement accélérée en présence de CeO<sub>2</sub> à l'obscurité et à pH = 4. Par contre, elle est négligeable à pH = 7. En anticipant les résultats présentés dans la section suivante, ceci permet d'expliquer sans doute, l'absence d'activité du système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la décoloration de l'OII à pH neutre. Concernant l'effet de l'irradiation UV-Visible à pH = 7, la constante de vitesse de production des radicaux OH• est plus élevée en présence d'irradiation qu'à l'obscurité (Tableau 3). Par analogie avec le système Fe(II)/Fe(III), il se pourrait que l'irradiation UV-Vis du système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favoriserait la génération des radicaux hydroxyles (OH•) par photo-réduction des ions Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> [10]. Une autre hypothèse permet également de tenir compte des résultats observés. Elle impliquerait la photosensibilisation préalable du colorant sous l'action de l'irradiation. Dans cette optique, la réduction des ions Ce(IV) en Ce(III) pourrait se faire par un transfert de charge depuis l'Orange II photosensibilisé vers les sites Ce (Eq. 3-4), favorisant ainsi la génération des radicaux hydroxyles [10].



**Tableau 3.** Paramètres relatifs à la génération des radicaux OH• sous différentes conditions.

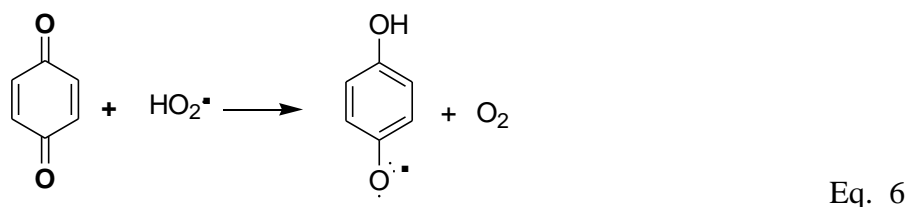
	Conditions opératoires	k x 10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
<b>En l'absence du catalyseur</b>	obscurité/pH = 4	-	-
	obscurité/pH = 7	-	-
	UV/pH = 4	11,4	60,8
	UV/pH = 7	11,1	62,1
<b>En présence du catalyseur</b>	obscurité/pH = 4	5,9	116,7
	obscurité/pH = 7	-	-
	UV/pH = 7	12,5	55,5

La production des radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) a également été suivie sous différentes conditions de pH et d'irradiation (Fig. 8). Ces radicaux, plutôt à caractère réducteur, peuvent également conduire à l'attaque de certains substrats organiques. Dans notre cas, ces radicaux ne sont générés qu'en milieu neutre et sous irradiation UV-Visible. Ces observations confirment en partie l'idée généralement acceptée, que les radicaux OH<sup>•</sup> sont plutôt formés à pH acide et neutre, alors que les radicaux superoxydes sont plutôt formés à pH neutre et basique.



**Figure 8.** Génération des radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (A) en absence et (B) en présence du catalyseur sous différentes conditions.

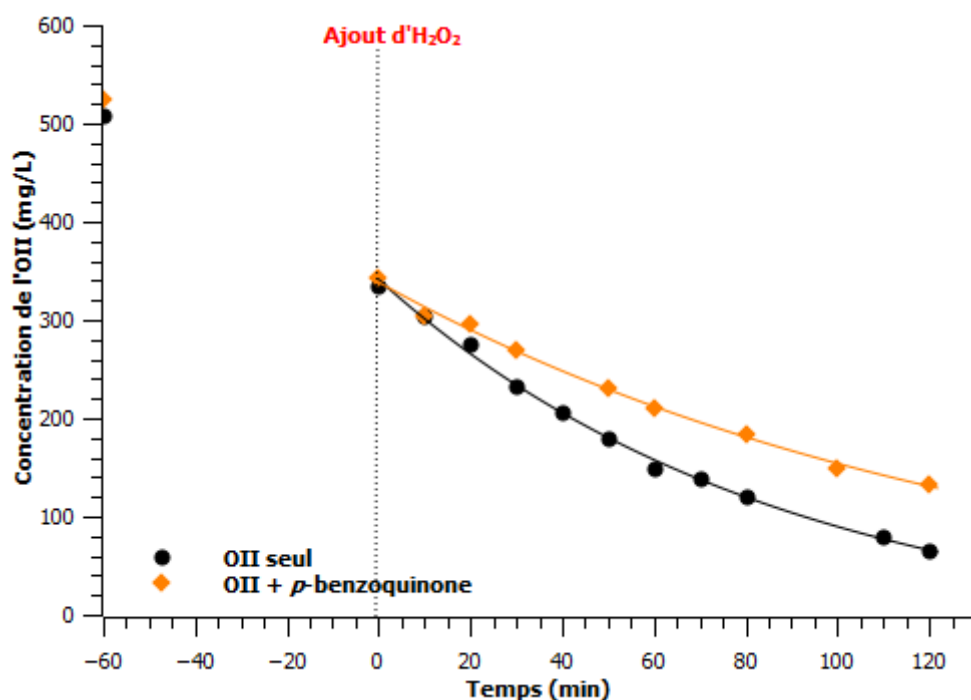
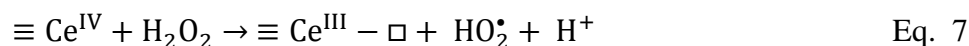
Bien que le radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> est la forme conjuguée prédominante en milieu acide (Eq. 5), sa détection dans le milieu réactionnel n'est pas possible par les méthodes calorimétriques utilisées. A cet égard, un test supplémentaire a été réalisé sur la dégradation d'Orange II en rajoutant 500 mg/L de *p*-benzoquinone tout au début de la phase d'adsorption (Fig. 9). Le *p*-benzoquinone est connu par son action « scavenger » vis-à-vis les radicaux hydroperoxydes (Eq. 6) [20,21].



La Figure montre que le taux de décoloration d'Orange II diminue de 20 % en présence de *p*-benzoquinone, sans cependant affecter sa quantité adsorbée. Ces observations confirment la participation du radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (moins oxydant que OH<sup>•</sup>) aux processus de



dégradation d'Orange II. En se référant à la littérature, Heckert et *al.* [22] ont été les premiers qui ont suggérés, par analogie au système Fenton ferreux, la formation des espèces HO<sub>2</sub><sup>•</sup> à partir du système CeO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq. 7).



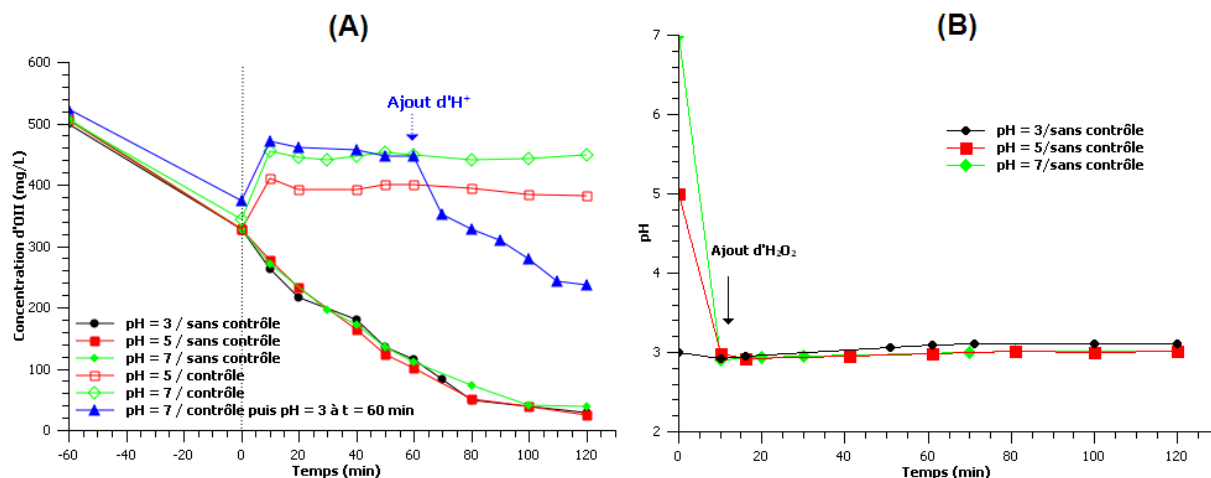
**Figure 9.** Dégradation d'OII en présence de 500 mg/L de *p*-benzoquinone. Conditions : [colorant] = 500 mg/L, CeO<sub>2</sub> = 1,5 g/L, 1240 µL (0,06 M) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à l'obscurité, pH = 3, et T = 22 °C.

### 3.2. Effet du pH

L'effet du pH sur la dégradation d'Orange II a été étudiée pour des valeurs de : 3 ; 5 et 7, avec ou sans contrôle (Fig. 10). Le contrôle consiste à ajuster le pH, tout au long du test, à la valeur désirée par ajout d'HCl ou NaOH dilué (0,01 M).

Quelque soit le pH initial (pH = 3,5 et 7, quand celui-ci n'est pas contrôlé), 90 % de décoloration est obtenue au bout de 120 minutes de la réaction. Logiquement, les constantes de vitesse correspondants à ces expériences sont approximativement identiques ( $k_{app} = 18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) (Tableau 2). Ceci s'explique par le fait que l'ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel fait descendre le pH à une valeur approximativement égale à 3 (Fig. 10(B)). En fait, la réaction d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec l'oxyde de cérium est accompagnée d'une libération de protons H<sup>+</sup>, comme il sera décrit dans le mécanisme d'activation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Au-delà de t = 10 min, les

fluctuations du pH sont très modérées. Ceci permet par ailleurs d'éviter le contrôle du pH à 3 en permanence durant les tests catalytiques.



**Figure 10.** (A) Effet du pH et (B) suivi du pH en fonction du temps lors de la décoloration d'OII. Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,12 \text{ M}$ , à l'obscurité et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Le contrôle du pH à 5 ou 7 donne des résultats sensiblement différents. La décoloration de l'OII n'a pas lieu dans ces conditions. Seul un changement de l'équilibre d'adsorption est observée (une désorption du colorant est observée suite à l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans les premiers 10 min). Ceci est probablement dû à l'adsorption compétitive du colorant avec l' $\text{H}_2\text{O}_2$  sur les mêmes sites d'adsorption (sera détaillé plus tard).

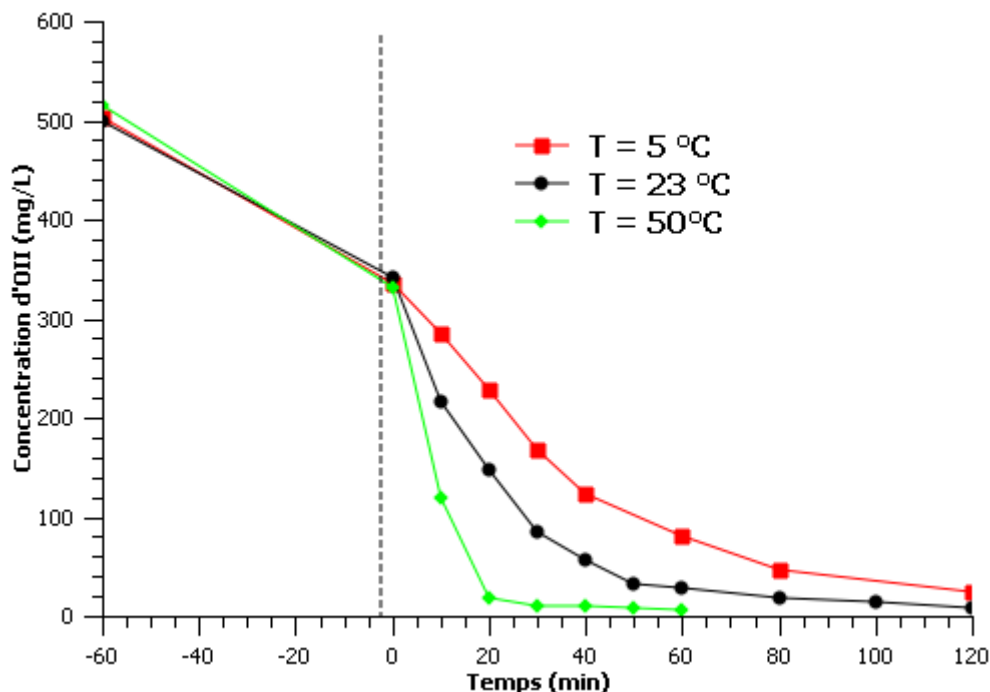
Dans le but de mettre en évidence l'effet du pH sur la cinétique de dégradation, une autre expérience (courbe bleue, Fig. 10) a été réalisée avec pH maintenu initialement à 7. Après 1 heure, une quantité d' $\text{HCl}$  ( $0,5 \text{ mL}$ ,  $0,01 \text{ M}$ ) a été rajoutée à la solution afin d'atteindre un pH de 3. Immédiatement, la décoloration du colorant est amorcée. Cette expérience montre que si la cinétique de dégradation est négligeable en milieu neutre ( $\text{pH} = 5-7$ ), elle est significativement accélérée en milieu acide (à  $\text{pH} = 3$ ).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Wang et al. [23]. Ces auteurs ont suggérés que la réaction d' $\text{H}_2\text{O}_2$  avec le  $\text{CeO}_2$  conduit à la formation d'espèces peroxydes de surface. La protonation de ces espèces en milieu acide serait une étape nécessaire à la génération des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . Par contre, les peroxydes de surface sont relativement stables en milieu neutre. De plus, la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  (Eq. 8) est également accélérée en milieu neutre, ce qui peut aussi diminuer la génération des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  [7]. Comme pour le système  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ , la réaction de Fenton avec le système  $\text{Ce(III)/Ce(IV)}$  est donc favorisée à pH acide



### 3.3. Effet de la température

L'effet de la température sur la dégradation de l'Orange II a été étudié à 5 ; 23 et 50 °C sous irradiation UV-Visible (Fig. 11).



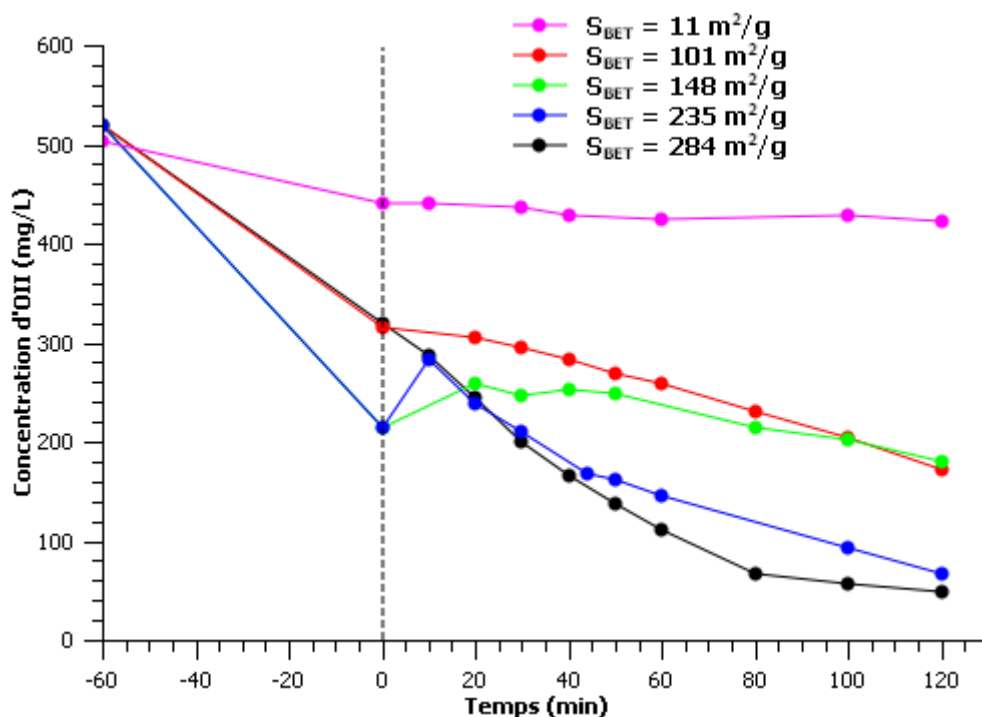
**Figure 11.** Effet de la température sur la décoloration d'OII. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur = 1,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,12 \text{ M}$ , à pH = 3 et sous irradiation UV-Visible.

Comme prévu, la cinétique de décoloration augmente avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel. Ainsi, une décoloration totale caractérisée par une constante de vitesse élevée ( $k_{app} = 121,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) est obtenue au bout de 20 minutes à  $T = 50 \text{ °C}$  (Fig. 11 et Tableau 2). Parmi les différentes conditions testées, la présence d'irradiation UV-Vis combinée à une température de  $50 \text{ °C}$  correspond donc à des conditions « optimisées » en termes de cinétiques de dégradation. Toutefois, il convient de préciser que du point de vue de l'application, des températures proches de l'ambiante sont préférables.

L'application de la loi d'Arrhenius sur les expériences réalisées aux différentes températures en présence d'irradiation nous permet d'estimer l'énergie d'activation de la dégradation d'OII. Ainsi, une régression linéaire est obtenue (Annexe VI) en traçant  $\ln k_{app} = f(1000/T)$ . L'énergie d'activation, correspondant à la pente de la droite, est de 26,8 kJ/mol. Cette valeur est deux fois plus petite que celle obtenue lors de la dégradation d'OII en présence du système  $\text{Pd-CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  [24]. Cependant, l'estimation de l'énergie d'activation dans des conditions opératoires différentes et avec des cérite de propriétés différentes ( $S_{\text{BET}}$  notamment) rend toute comparaison difficile.

### 3.4. Effet de la surface spécifique de $\text{CeO}_2$

Dans cette partie, la décoloration de l'OII a été étudiée en présence d'échantillon de  $\text{CeO}_2$  à différentes surfaces spécifiques allant de 11 jusqu'à  $284 \text{ m}^2/\text{g}$  (Fig. 12).



**Figure 12.** Effet de la surface spécifique de  $\text{CeO}_2$  sur la cinétique de décoloration d'OII. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0618 \text{ M}$ , à  $\text{pH} = 3$  et à l'obscurité.

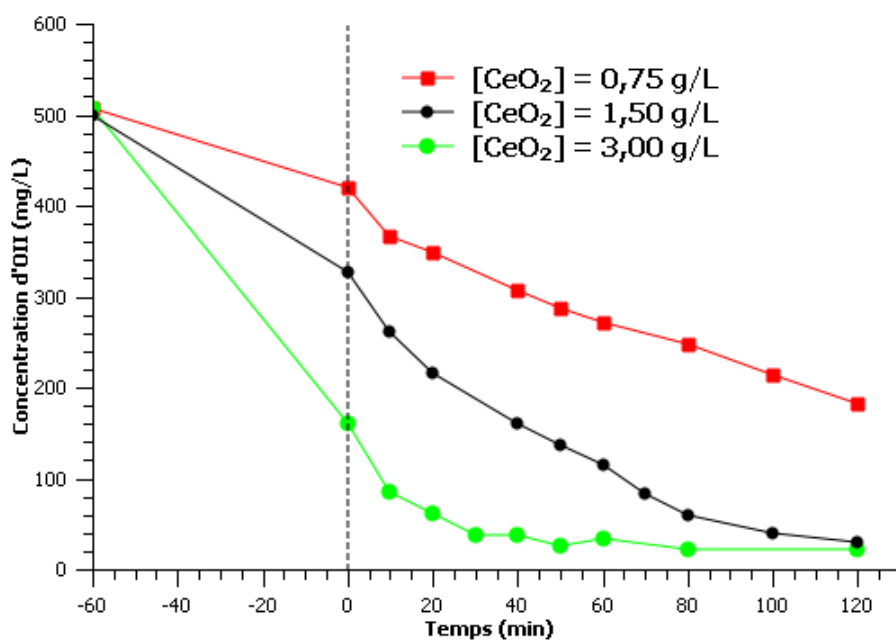
D'après la Figure 12, il n'existe pas une relation claire entre la surface spécifique et les capacités d'adsorption des catalyseurs (qui peuvent être estimées à  $t = 0 \text{ min}$ ). Ceci peut être lié à l'état de surface des oxydes  $\text{CeO}_2$  commerciaux, notamment l'absence/présence des espèces carbonates et nitrates en différentes quantités à la surface de certains échantillons. Il est à noter que la modélisation cinétique ne peut pas être appliquée sur certains échantillons (ex.  $S_{\text{BET}} = 148$  et  $235 \text{ m}^2/\text{g}$ ) due à la désorption du colorant suite à l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (adsorption compétitive sur les mêmes sites d'adsorption). D'autre part, il est évident que le pourcentage de décoloration de l'Orange II augmente avec la surface spécifique de  $\text{CeO}_2$ . Aucune activité catalytique significative n'est observée dans le cas de la cérine de plus faible surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Par contre, 90 % de décoloration est obtenue au bout de 120 min en présence de surfaces spécifiques élevées (235 et  $284 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Comme prévu, la surface spécifique de  $\text{CeO}_2$  joue donc un rôle important sur la cinétique de dégradation de l'Orange II. Janos et *al.* [25] ont étudié l'effet de la température

de calcination de  $\text{CeO}_2$  sur la dégradation des polluants organiques en procédé Fenton. Ils ont démontré que l'efficacité de la réaction de Fenton augmente avec la diminution de la température de calcination, autrement dit avec l'augmentation de la surface spécifique du catalyseur. Ceci peut s'expliquer par la présence d'un nombre de sites de surface plus élevé aux grandes surfaces spécifiques, ce qui favorise l'adsorption des réactifs (OII et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). De plus, il est connu que les nanocristallites de  $\text{CeO}_2$  ont une proportion plus élevée de sites Ce(III) (défauts) en surface par rapport aux microparticules [26]. Ces défauts participeraient directement à l'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire les espèces radicalaires réactives. L'échantillon de  $\text{CeO}_2$  ayant la plus grande surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 284 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sera utilisé dans les parties suivantes.

### 3.5. Effet de la concentration initiale en catalyseur

Ces expériences ont été réalisées avec des concentrations initiales en  $\text{CeO}_2$  de 0,75 ; 1,5 et 3 g/L (Fig. 13).

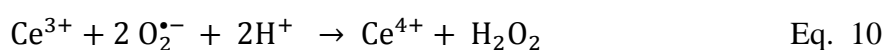
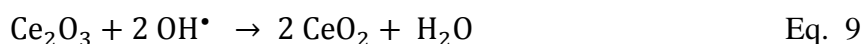


**Figure 13.** Effet de la concentration initiale en  $\text{CeO}_2$  sur la décoloration de l'OII. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,12 \text{ M}$ , à  $\text{pH} = 3$ , l'obscurité et  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Il est clairement visible que la quantité adsorbée d'OII, ainsi que la cinétique de décoloration augmentent quand la concentration initiale de  $\text{CeO}_2$  augmente. Ainsi, une décoloration quasi totale caractérisée par une constante de vitesse de  $44,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (Tableau 2) est obtenue au bout de 60 minutes en présence de 3 g/L du catalyseur (soit 2 fois les conditions standards). La quantité adsorbée et la constante apparente de vitesse seront

donc d'autant plus élevées que la quantité du catalyseur et la densité des sites actifs sur sa surface le seront également.

Comme nous l'avons discuté dans la synthèse bibliographique (partie 2.5.1.), il existe une concentration optimale en catalyseur de Fenton au-delà de laquelle la vitesse de dégradation diminue due aux réactions parasites de consommation des radicaux OH•. A cet égard, l'effet « scavenger » de CeO<sub>2</sub> pour les radicaux OH• (Eq. 9) et O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Eq. 10) a été reporté dans la littérature [27,28,29,30]. Il a été démontré que cet effet serait plus prononcé pour des nanocristallites (2-5 nm), en raison de leur proportion de défauts, notamment des sites Ce(III) de surface, qui jouerait le rôle de sites actifs.



Dans notre cas, il a été difficile d'utiliser des concentrations initiales en CeO<sub>2</sub> supérieures à 300 g/L, due à la prédominance des phénomènes d'adsorption qui rendent difficile l'observation de la décoloration.

### 3.6. Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène

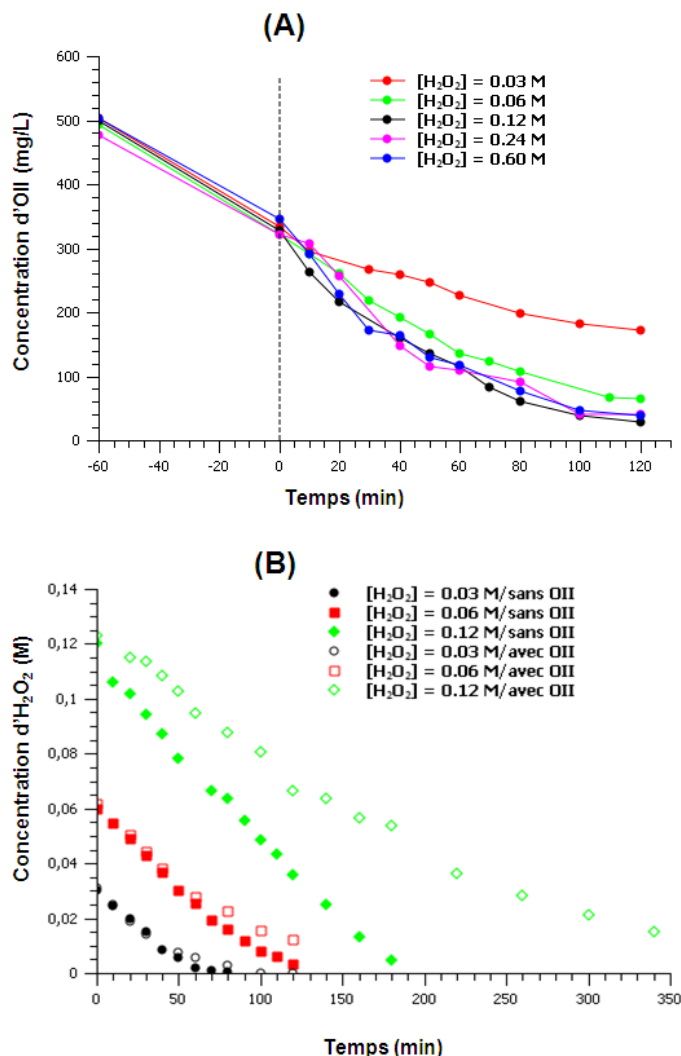
#### 3.6.1. Effet sur la décoloration de l'Orange II

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène par le catalyseur est un facteur important dans le procédé Fenton. Dans le but de déterminer la quantité optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nécessaire pour dégrader l'OII en conditions standards, la cinétique de décoloration d'OII a été étudiée dans un large domaine de concentrations allant de 0,03 M (0,5 x stœchiométrie) jusqu'à 0,6 M (10 x stœchiométrie par rapport à l'Eq. 1). Les résultats sont représentés sur la Figure 14 et dans le Tableau 2.

Il ressort de la Figure 14(A) qu'une augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,03 M à 0,06 M entraîne une nette augmentation de l'efficacité de dégradation. Une légère amélioration est encore obtenue en passant de 0,6 M à 0,12 M. Toutefois, des doses encore supérieures à 0,12 M ne permet pas d'augmenter la cinétique de dégradation d'OII. Ceci est également reflété par les constantes de vitesse reporté dans le Tableau 2.

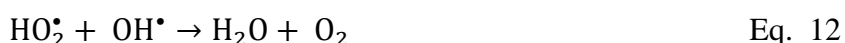
La quantité des radicaux hydroxyles pouvant être générés dans le milieu est donc en partie liée à la concentration initiale d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans notre cas, la légère amélioration obtenue en présence de 0,12 M (2 x stœchiométrie) révèle la nécessité de travailler avec une concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus grande que celle correspondante à la minéralisation

théorique totale du colorant en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [31]. Ceci s'explique par le fait qu'une partie d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ne peut pas être utilisée par le catalyseur d'une manière efficace (décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sans générer des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ou effet « scavenger » du catalyseur pour les radicaux créés).



**Figure 14.** Effet de la concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la décoloration d'OII et (B) Consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du temps en absence/présence du colorant. Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CeO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ , à l'obscurité et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Il a été démontré dans la littérature que la cinétique de dégradation du polluant diminue généralement en présence d'une dose excessive en  $\text{H}_2\text{O}_2$  [31]. Cet effet, lié à la consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par l'excès d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et par les radicaux hydroperoxydes ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), est décrit par les équations 11-12.



### 3.6.2. Suivi cinétique de la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$

La décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence des différentes concentrations initiales (0,03 ; 0,06 et 0,12 M) a également été suivie en présence/absence d'Orange II (Fig. 14(B)). La quantité de peroxyde d'hydrogène résiduelle a été déterminée en fonction du temps par la méthode colorimétrique ( $\text{TiCl}_4$ ) (partie 6.2, chapitre II).

Que ce soit en absence ou présence d'OII, la persistance d' $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente avec l'augmentation de sa concentration initiale, tout en fixant la quantité d'oxyde métallique. Ceci est dû à la vitesse de consommation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  qui reste sensiblement constante, quelque soit la concentration.

En présence du colorant (Fig. 14(B)), la décomposition totale de 0,03 d' $\text{H}_2\text{O}_2$  au bout de 100 min, permet d'expliquer la vitesse de décoloration d'OII plus faible dans ces conditions (Fig. 14(A)). En revanche, une concentration d' $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,12 M permet d'obtenir une décoloration  $> 90 \%$  au bout de 120 min. Au-delà de ce temps, l' $\text{H}_2\text{O}_2$  continue à se décomposer afin d'assurer la minéralisation du colorant (Fig. 2(B)). Cependant, ces réactions de minéralisation diminuent fortement après consommation totale d' $\text{H}_2\text{O}_2$  au bout de  $t > 400$  min.

La cinétique de consommation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est en général supérieure en absence du colorant (Fig. 14(B)), c'est-à-dire en présence de  $\text{CeO}_2$  seul. Ce phénomène semble d'autant plus significatif que la concentration initiale d' $\text{H}_2\text{O}_2$  est importante ( $C = 0,12 \text{ M}$ ). Ceci peut s'expliquer par l'adsorption du colorant à la surface de  $\text{CeO}_2$  qui diminue partiellement sa réactivité vis-à-vis du peroxyde. Dans la littérature, il a été reporté que l'adsorption de phosphates, citrates ou malonates à la surface des oxydes retarde la réaction d' $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les sites actifs [7]. Ainsi, il est probable de dire que l'Orange II adsorbé ou ses produits de décomposition (comme les sulfates par exemple) puisse ralentir la réaction d' $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les sites  $\text{Ce}^{x+}$  de surface, ce qui pourrait diminuer sa vitesse de décomposition.

Finalement, nous avons voulu également étudier l'effet de mode d'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sur l'efficacité de la dégradation d'OII. Nous avons réalisé deux ajouts successifs de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,06 M pour chaque ajout) à  $t = 0$  min et après 120 min de réaction (temps correspond à la consommation totale de 0,06 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu (Fig. 14(B)) au lieu d'introduire toute la dose d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en une seule fois. La cinétique de dégradation de l'OII selon les deux modes d'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (unique ou séquentiel) a été suivie par analyse du COT (résultats non présentés ici). Aucune amélioration n'a été observée avec le mode séquentiel. Il se pourrait



que l'accumulation des produits de dégradation en surface du catalyseur entraîne dans notre cas une diminution de réactivité vis-à-vis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ceci pourrait également être du aux grandes concentrations de colorants utilisé (500 mg/L).

### 3.7. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie ont montré que l'efficacité du système Fenton  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  dépendait de nombreux paramètres tels que le pH de la solution, l'irradiation UV-Visible, la température, la surface spécifique du catalyseur et les concentrations initiales en réactifs ( $\text{CeO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). En dépit de cinétiques de dégradation supérieures à  $T = 50^\circ\text{C}$  et sous irradiation, nous avons choisi de réaliser la plupart des expériences dans les conditions suivantes :

- i) en présence de  $\text{CeO}_2$  à grande surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 284 \text{ m}^2/\text{g}$ ) qui a montré la meilleure activité catalytique parmi les échantillons de  $\text{CeO}_2$  commerciaux ;
- ii) une concentration initiale en  $\text{CeO}_2$  de 1,5 g/L;
- iii) un ajout en une seule fois de 0,12 M (2470  $\mu\text{L}$ ) d' $\text{H}_2\text{O}_2$  équivalent à 2 x la stoechiométrie ;
- iv) une acidification du milieu à pH initial 3 ;
- v) des expériences à l'obscurité et à température ambiante ( $T = 22^\circ\text{C}$ ).

## 4. Adsorption de peroxyde d'hydrogène sur $\text{CeO}_2$

Dans cette partie, l'adsorption réactive d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de  $\text{CeO}_2$  sera étudiée en détail, afin de préciser les mécanismes mis en jeu, en rapport avec certaines propriétés de surface. Les modes d'adsorption seront d'abord étudiés par différentes techniques spectroscopiques puis les quantités de peroxydes adsorbées seront comparées dans différentes conditions. L'effet de certains paramètres tels que la surface spécifique du catalyseur et la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la quantité de peroxydes adsorbés sera ensuite déterminé. Enfin, un mécanisme gouvernant la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de  $\text{CeO}_2$  sera proposé en se basant sur nos résultats expérimentaux et la littérature.

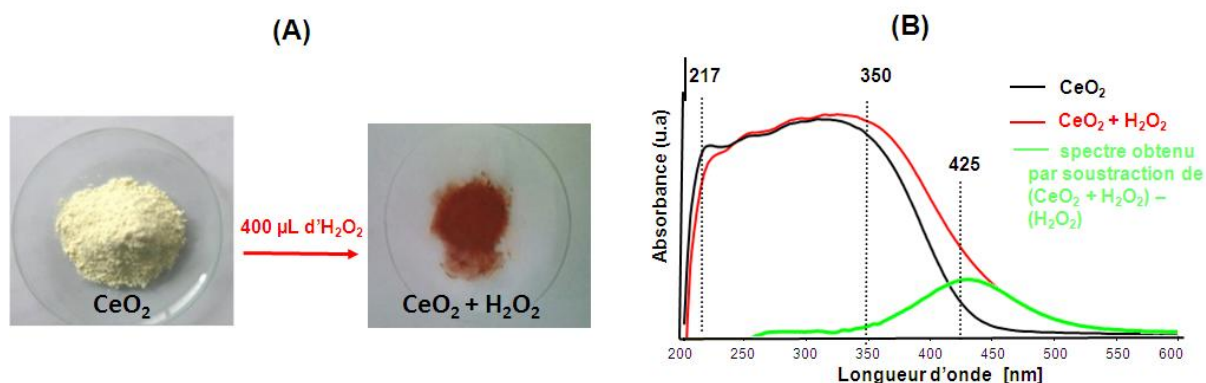
### 4.1. Formation des espèces $\text{Ce(IV)}$ -peroxo

L'échantillon traité par  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été préparé de la manière suivante : 400  $\mu\text{L}$  d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % en masse) (équivalent au volume poreux du catalyseur) ont été directement ajoutés à 1 g de  $\text{CeO}_2$  préalablement refroidi à  $T = 2^\circ\text{C}$  (afin de limiter la décomposition spontanée d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en

$\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ ). L'échantillon a été ensuite séché et analysé par spectroscopies en Réflexion Diffuse (DR-UV-Vis), Raman et Désorption en Température Programmée-MS (TPD-MS).

#### 4.1.1. Analyse DR-UV-Vis

Comme le montre la Figure 15(A), l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrée (30 % en masse) sur l'oxyde de cérium (initialement jaune pâle) provoque l'apparition d'une couleur brunâtre. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de libération de bulles d'oxygène. Dans le but d'expliquer ces observations, le  $\text{CeO}_2$  avant/après traitement par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (dilués à 1 % en masse dans le KBr) est analysé par spectroscopie DR-UV-Vis. Les spectres ainsi obtenus sont normalisés à 300 nm pour mieux comparer les états d'oxydation de la cérine avant/après traitement (Fig. 15(B)).



**Figure 15.** (A) photos et (B) spectres DR-UV-Vis de  $\text{CeO}_2$  avant/après traitement par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions :  $\text{CeO}_2 = 1 \text{ g}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \mu\text{L}$ , à sec,  $T = 2^\circ\text{C}$ .

Le spectre DR-UV-Vis de l'oxyde de cérium pur (1<sub>wt</sub>% dans KBr) est caractérisé par deux bandes situées à 217 et 300 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions de transfert de charge (Ligand to Metal Charge Transfer "LMCT") des ions oxygènes vers les ions  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ) et les ions  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ), respectivement [32,33]. La bande interdite (gap) de la cérine a été également estimée à partir du spectre DR-UV-Vis. Le gap optique de la cérine utilisée dans cette étude est estimée de 3,2 eV (~ 386 nm). La transition responsable du seuil d'absorption de  $\text{CeO}_2$  autour de 400 nm est attribuée à un transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les niveaux 4f vides du cérium [34]. Dans la littérature, la valeur du gap optique de  $\text{CeO}_2$  varie entre 3,2 et 3,8 eV [3,35]. Cette valeur est dépendante à la fois, de la taille des cristallites ainsi que de la proportion des sites  $\text{Ce(III)}$  [35]. Par comparaison avec l'oxyde de cérium pur, l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  provoque simultanément une


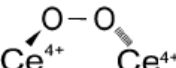
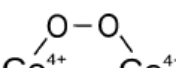

diminution en intensité de la bande correspondante à la transition  $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$  à  $\lambda = 217$  nm et une augmentation de celle correspondante à la transition  $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$  à  $\lambda = 350$  nm. Ces modifications sont accompagnées de l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers 425 nm (bande obtenue par soustraction de deux spectres rouge et noir). Cette bande, qui est à l'origine de la couleur brune de l'échantillon, est attribuée à la transition de transfert de charge (LMCT)  $O_2^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ . Ceci est en accord avec la littérature de fait que la plupart des complexes métal-peroxo absorbent dans la région visible [32,36]. Il semble donc que le peroxyde d'hydrogène peut oxyder les sites Ce(III) pour former un complexe peroxo. Ceci est en concordance avec les analyses XPS effectuées par Wang et *al.* [23] qui montrent la diminution du pourcentage atomique des sites Ce(III) après traitement par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans notre cas, une faible diminution (0,6 %) en pourcentage atomique des Ce(III) a été observée après traitement de CeO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ainsi, il était délicat d'utiliser l'XPS pour mettre en évidence cette oxydation due à l'instabilité de l'échantillon en fonction du temps (et sous vide).

#### 4.1.2. Analyse par spectroscopie Raman

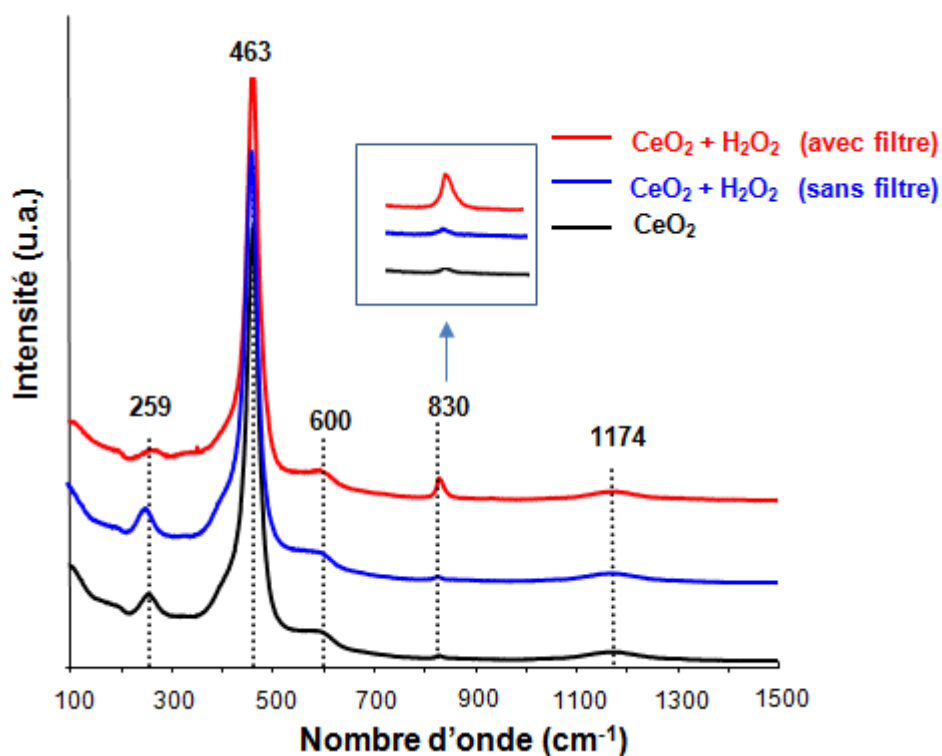
La spectroscopie Raman est connue pour permettre la distinction entre les différentes espèces oxygènes de surface telles que l'O<sub>2</sub> physisorbé, les espèces superoxydes ( $O_2^-$ ) et les peroxydes ( $O_2^{2-}$ ).

Pushkarev et *al.* [36] ont étudié, par spectroscopie Raman *in-situ*, l'adsorption de dioxygène moléculaire à la surface de CeO<sub>2</sub> (réduit) dans un large domaine de température ( $-193\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 396,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ils ont pu déterminer les bandes Raman caractéristiques de chaque espèce, leur structure, ainsi que leur stabilité. Les espèces superoxydes sont moins stables que les peroxydes et peuvent se décomposer à température ambiante. Les peroxydes ( $O_2^{2-}$ ) se décomposent en fonction du temps, en deux anions d'oxygène monoatomique  $O^-$ , qui se transforment à leur tour en oxygène de réseau  $O^{2-}$ . Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.

**Tableau 4.** Structures et domaines de fréquence Raman des espèces oxygènes adsorbées [36].

Bandes Raman (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Structure
831	$\eta^2$ -peroxo bidentate	
860	peroxo pontée (non-planaire)	
1135	superoxo pontée (planaire)	
1127	$\eta^1$ -superoxo monodentate	
1555	oxygène moléculaire physisorbé	-

Dans le but de déterminer sous quelle forme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est adsorbé à la surface de CeO<sub>2</sub>, le catalyseur a été analysé par spectroscopie Raman avant/après traitement par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 16). Les différentes bandes Raman et leurs attributions sont regroupées dans le Tableau 5.

**Figure 16.** Analyse par spectroscopie Raman de CeO<sub>2</sub> avant/après traitement par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Conditions : CeO<sub>2</sub> = 1 g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 400 µL, à sec, T = 2 °C.

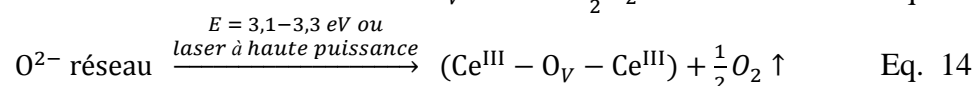
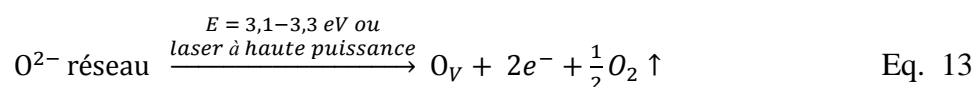
Spectre avant traitement :

Le spectre Raman de CeO<sub>2</sub> non traité (spectre noir) présente une bande intense centrée à 463 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une structure cubique de type fluorite, issue d'une vibration de symétrie F<sub>2g</sub> et peut être attribuée à l'élongation symétrique O--Ce--O [8]. Deux autres bandes de faible intensité sont observées vers 600 et 1174 cm<sup>-1</sup>. La première est attribuée au mode de vibration non dégénéré LO dû à la présence des lacunes d'oxygène. La deuxième bande est classiquement attribuée au mode de vibration doublement dégénéré 2LO (Longitudinal Optical) qui est inactif dans un matériau parfaitement cristallisé [37]. La bande très faible située à 830 cm<sup>-1</sup> est probablement liée à l'adsorption d'O<sub>2</sub> gazeux sur des défauts de surface sous forme d'espèces η<sup>2</sup>-peroxo bidentate [36,38,39].

**Tableau 5.** Attribution des bandes Raman de CeO<sub>2</sub> avant/après traitement par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Bandes Raman (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
259	Défauts à la surface du catalyseur
463	Elongation symétrique O--Ce--O
600	vibration non dégénéré (LO) : lacunes d'oxygène
830	η <sup>2</sup> -peroxo bidentate (Ce <sup>IV</sup> (O <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> )
1174	vibration doublement dégénéré (2LO)

La présence d'une bande à 259 cm<sup>-1</sup> peut être expliquée par la formation des défauts sur la surface du catalyseur selon un phénomène de photo-induction à la température ambiante. Ce phénomène est lié à la fois à l'énergie du laser et à sa puissance. Dans le cas où le laser a une énergie proche de celle correspondante à la formation des défauts d'oxygène ( $E = 3,1$  et  $3,3$  eV [40]), la photo-induction peut avoir lieu. Cependant, ce n'est pas notre cas ( $\lambda = 488$  nm,  $E = 2,54$  eV). Par contre, la haute puissance du laser utilisé (5 mW) peut entraîner la photo-induction de CeO<sub>2</sub> accompagnée à la fois d'une formation des défauts d'oxygène à la surface du catalyseur, d'une réduction des ions Ce(IV) en Ce(III) et d'une libération des bulles O<sub>2</sub> (Eq. 13-14) [41,42]. La présence de sites réduits favoriserait la dissociation d'O<sub>2</sub> moléculaire, sous forme d'espèces peroxo.

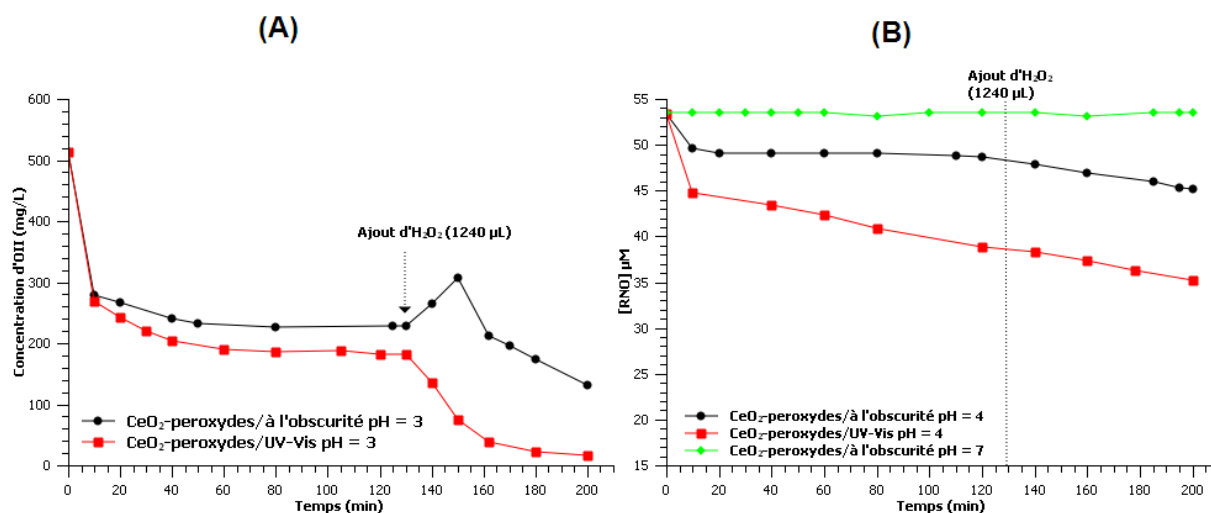


#### Spectre après traitement par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Le spectre de l'échantillon (CeO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) acquis sans filtre (spectre bleu), ne montre aucune différence par rapport au spectre de CeO<sub>2</sub> non traité. En fait, l'utilisation du laser à haute puissance (5 mW) entraîne l'échauffement local de l'échantillon (tâche noire visible à l'œil nu), ce qui pourrait provoquer la décomposition des peroxydes de surface. Afin d'éviter tout échauffement, l'analyse de l'échantillon (CeO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a été réalisée avec un filtre interférentiel de 0,1 nm de large (spectre rouge). Par comparaison avec le CeO<sub>2</sub> non traité, il est clairement visible que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entraîne une augmentation de la bande située à 830 cm<sup>-1</sup>. Ceci s'explique par le fait que le peroxyde d'hydrogène s'adsorbe à la surface de CeO<sub>2</sub> sous forme d'espèces η<sup>2</sup>-peroxo bidentate (Ce<sup>IV</sup>(O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (Tableau 5). La diminution d'intensité de la bande située à 259 cm<sup>-1</sup> est vraisemblablement liée à l'utilisation du filtre interférentiel qui atténue la puissance de laser et ainsi le phénomène de photo-induction. Ces explications sont en concordance avec les résultats obtenus par Daniel et *al.* [41]. D'après ce qui précède, on peut dire que les espèces η<sup>2</sup>-peroxo (Ce<sup>IV</sup>(O<sub>2</sub>)) sont formées par chimisorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les sites Ce(III).

#### **4.2. Réactivité des espèces Ce(IV)-peroxo en procédé Fenton**

Après avoir mis en évidence la formation des espèces Ce(IV)-peroxo, il apparaît intéressant d'évaluer la réactivité de ces espèces lors de la dégradation de l'Orange II. A cet égard, la décoloration d'OII a été suivie à l'obscurité et sous irradiation UV-Visible en fonction du temps en présence de la cérine préalablement traitée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (voir partie 4.1.) (Fig. 17). Comme l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> n'est pas rajouté dans la solution, seules les espèces peroxo peuvent intervenir dans le processus de dégradation.

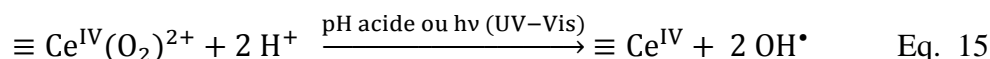


**Figure 17.** (A) Décoloration d'OII et (B) consommation des radicaux hydroxyles en fonction du temps en présence du système  $\text{CeO}_2$ -peroxo à l'obscurité (courbe noire) et sous UV (courbe rouge). Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ , à  $T = 22^\circ \text{C}$ .

D'après la Figure 17(A), la concentration d'OII à pH = 3 diminue de 50 et 60 % au bout de 60 minutes de la réaction à l'obscurité et sous irradiation UV-Vis, respectivement. Par comparaison avec la quantité adsorbée d'OII sur la cérine ( $Q_{\text{adsorbée}} = 130 \text{ mg/L}$  (26 %), voir partie 2.1 (Fig. 3)), il semble que la moitié de cette diminution soit simplement liée à l'adsorption d'OII, l'autre moitié par contre étant due à la dégradation du colorant en présence des espèces peroxydes. Ceci montre clairement le rôle que jouent les espèces  $\text{Ce(IV)-peroxo}$  comme intermédiaires réactifs dans la réaction de Fenton. Au-delà de 60 minutes, la dégradation d'OII devient presque nulle quand la consommation des espèces peroxo de surface est totale. Une deuxième injection de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1240 \mu\text{L}$  à  $t = 130 \text{ minutes}$ ), permet de reformer partiellement les espèces peroxo. La désorption de l'OII observée surtout à l'obscurité, est essentiellement due à l'adsorption compétitive entre OII et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur les mêmes sites d'adsorption. Sous irradiation UV-Vis, la désorption n'est pas visible car elle est masquée par une cinétique de dégradation beaucoup plus rapide sous UV qu'à l'obscurité. Ainsi, la reformation des espèces  $\text{Ce(IV)-peroxo}$  suite à la seconde addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provoque une accélération de la décoloration d'OII. Il ressort de cette expérience que les espèces  $\text{Ce(IV)-peroxo}$  sont des vrais intermédiaires de la réaction. Cependant, les résultats obtenus précédemment (à travers les cinétiques de dégradation) semblent montrer que leur décomposition en radicaux est largement dépendante des conditions opératoires ( $T^\circ$ , pH et irradiation UV notamment).

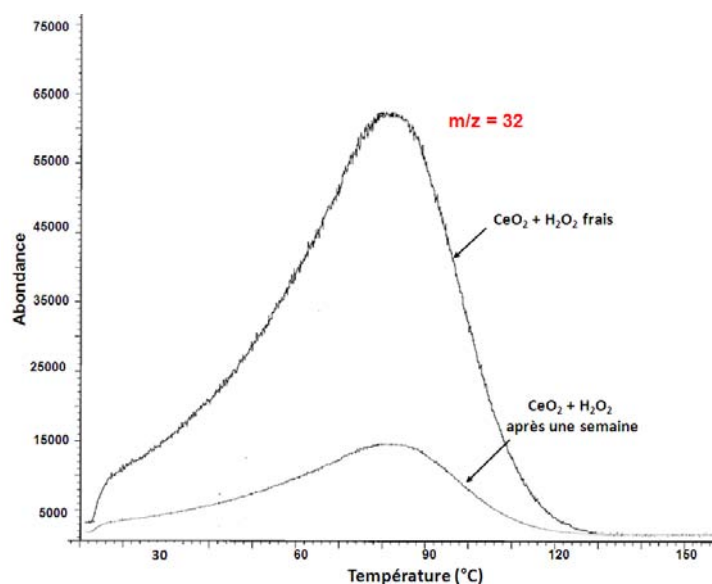
Afin de mettre en évidence les radicaux générés à partir des espèces  $\text{Ce(IV)-peroxo}$ , le suivi du blanchissement du RNO, a été suivi en fonction du temps. L'expérience a été réalisée

en présence de CeO<sub>2</sub> traité par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sans OII) à pH 4 et 7 en absence ou en présence d'irradiation (Fig. 17(B)). La production des radicaux OH<sup>•</sup> suit la même tendance que la décoloration d'OII. Cette production est accélérée en présence d'irradiation UV-Visible et à pH acide, mais n'a pas lieu en milieu neutre et à l'obscurité. Ceci peut être résumé par l'équation 15.



#### 4.3. Etude semi-quantitative des espèces Ce(IV)-peroxo

Une technique de désorption en température programmée, couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS) a été utilisée pour déterminer, d'une manière semi-quantitative, la quantité d'espèces peroxydes adsorbés à la surface de CeO<sub>2</sub> et accéder au nombre des sites Ce(III) initialement présents. La méthode consiste à doser l'O<sub>2</sub> dégagé lors de la décomposition thermique des espèces peroxydes adsorbées par comparaison avec un standard (BaO<sub>2</sub>) (partie 3.8, chapitre II). La quantité exprimée en nombre de molécules d'O<sub>2</sub> par gramme de catalyseur correspond à celle en peroxydes de surface. Dans cette partie, le CeO<sub>2</sub> traité par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été préparé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les tests catalytiques (partie 3.8, chapitre II). L'évolution d'O<sub>2</sub> désorbé est représentée sur la Figure 18. Elle montre la présence d'un pic large unique entre 30 et 125 °C (maximum à 88 °C).



**Figure 18.** Chromatogramme d'O<sub>2</sub> obtenu par décomposition thermique des espèces peroxydes à la surface de CeO<sub>2</sub>. Conditions : catalyseur = 1,5 g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,12 M (2470 µL) à l'obscurité, pH = 3 et T = 22 °C.



Pour l'échantillon fraîchement préparé, la quantité d'espèces peroxydes, estimée à partir de l'aire de pic, est de l'ordre de  $5,7 \times 10^{19}$  molécules/g. En fait, les plans (111) de CeO<sub>2</sub> présentent une densité cationique de  $7,9 \text{ Ce/nm}^2$  [13]. A partir de ces données, le pourcentage des sites Ce(III) de surface a été estimé selon le calcul suivant :

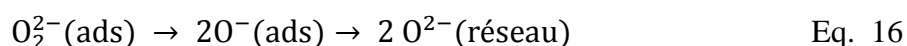
- Pour 1 g de CeO<sub>2</sub> ( $S_{\text{BET}} = 284 \text{ m}^2/\text{g}$ ) : la surface est  $284 \times 10^{18} \text{ nm}^2$ .

Ainsi, le nombre des sites Ce de surface =  $7,9 \times 284 \times 10^{18} = 2,24 \times 10^{21}$ . Comme nous avons montré que les espèces peroxydes sont adsorbées sur un seul site réduit Ce(III) (cas du complexe  $\eta^2$ -bidentate  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{O}_2)^{2+}$ ), le nombre de ces sites est équivalent à celui des peroxydes =  $5,7 \times 10^{19}$ .

- Le pourcentage des sites réduits de surface pour 1 g de CeO<sub>2</sub> :

$$\begin{aligned} \% \text{ des sites Ce(III)} &= [\text{nb des sites Ce(III)} / \text{nb total des sites Ce}] \times 100 \\ &= (5,7 \times 10^{19} / 2,24 \times 10^{21}) \\ &= 2,54 \%. \end{aligned}$$

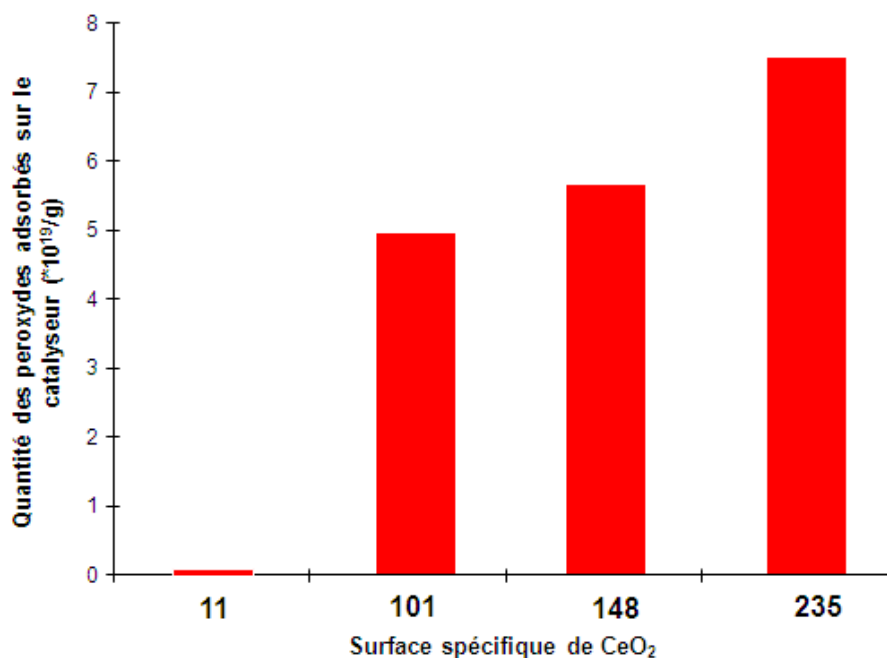
L'analyse de la cérine traitée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> après une semaine de préparation (Fig. 18) montre une nette diminution (83 %) de la quantité d'espèces peroxydes. De plus, la couleur de cet échantillon, initialement brunâtre, est retournée au jaune pâle initial après une semaine, ce qui confirme ces observations. Cette évolution serait due à la diffusion des espèces peroxyde de la surface du catalyseur vers le cœur permettant la réoxydation de ce dernier [41] :



Dans les parties suivantes, nous allons essayer de mettre en relation les quantités relatives en peroxydes avec certains paramètres se rapportant au catalyseur ou aux conditions opératoire ( $S_{\text{BET}}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ).

#### 4.3.1. Effet de la surface spécifique de CeO<sub>2</sub>

Dans cette partie, la quantité des espèces Ce(IV)-peroxy a été déterminée en fonction de la surface spécifique des échantillons CeO<sub>2</sub> commerciaux. Les résultats sont représentés sur la Figure 19.

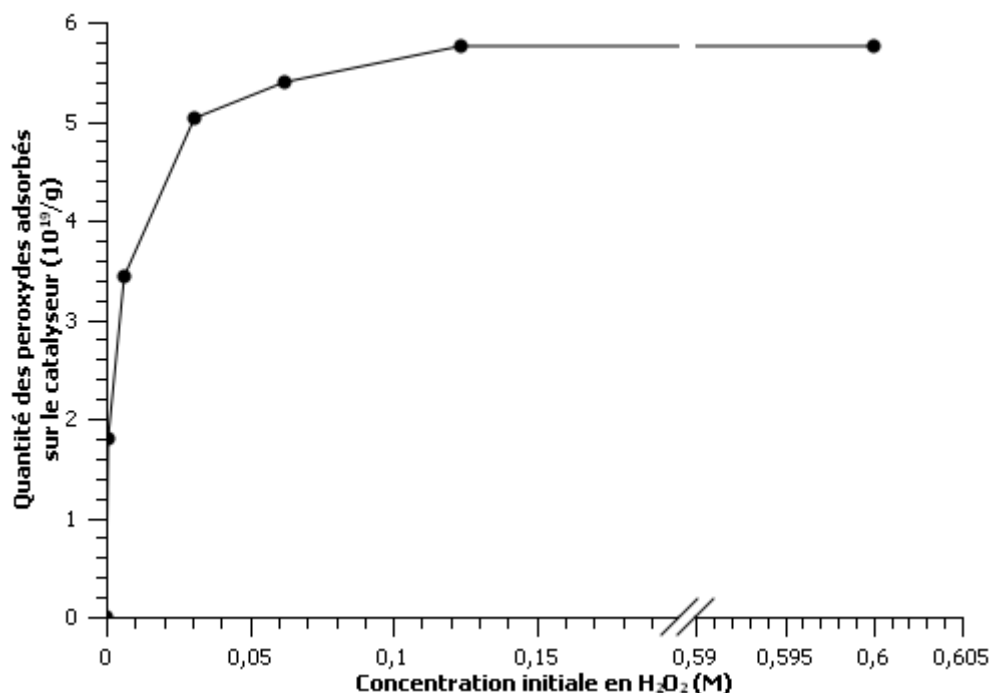


**Figure 19.** Quantité des espèces peroxydes adsorbés en fonction de la surface spécifique des échantillons  $\text{CeO}_2$  commerciaux. Conditions : catalyseur = 1,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,12 \text{ M}$  (2470  $\mu\text{L}$ ) à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

La quantité des espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo augmente clairement avec la surface spécifique de la cérine. Ceci est en accord avec les cinétiques de dégradation d'OII (Fig. 12, partie 3.4.) lesquelles ont montrés des vitesses plus élevées pour les échantillons de surfaces spécifiques les plus grandes. De plus il a été montré précédemment que les échantillons de surfaces spécifiques supérieures sont également caractérisés par des tailles de cristallites plus petites ( $\sim 5 \text{ nm}$  si  $S_{\text{BET}} > 200 \text{ m}^2/\text{g}$  contre  $36 \text{ nm}$  à  $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Il est admis que les cristallites nanométriques présentent également le rapport  $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$  le plus élevé, ce qui favorise la formation d'une concentration (ou plutôt d'une densité/ $\text{nm}^2$ ) élevée en espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo.

#### 4.3.2. Effet de la concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$

L'évolution de la quantité des espèces peroxydes adsorbées sur  $\text{CeO}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 284 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a également été étudiée en fonction de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 21). Les échantillons ont été préparés à partir de concentrations croissantes en  $\text{H}_2\text{O}_2$  allant de 0,006 à 0,6 M.



**Figure 20.** Quantité des espèces peroxydes adsorbées sur le  $\text{CeO}_2$  en fonction de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions : catalyseur = 1,5 g/L, à l'obscurité, pH = 3 et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

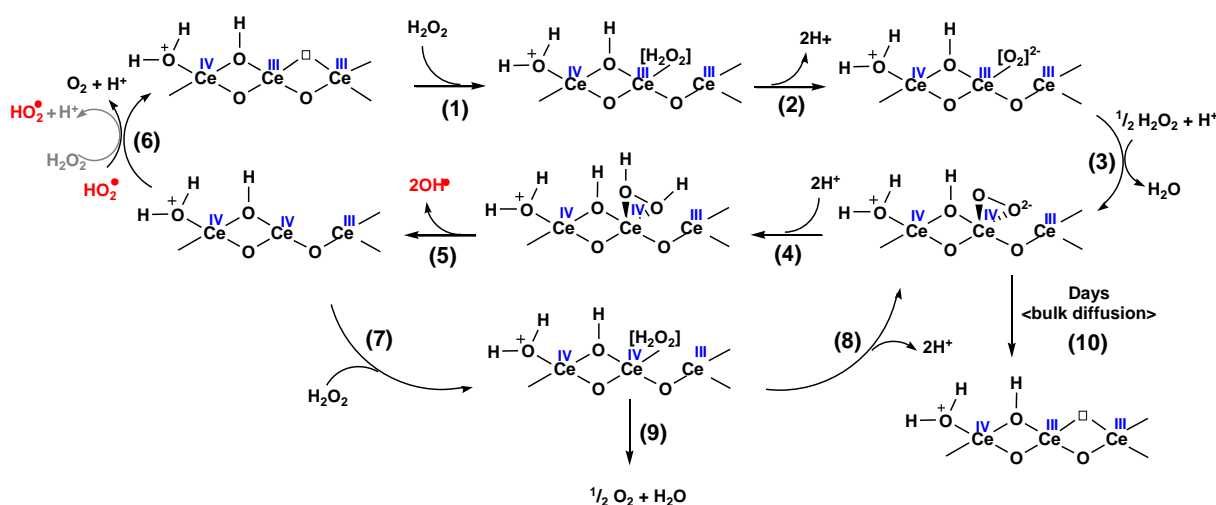
Il est clairement visible que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  jusqu'à atteindre un palier. Au-delà de 0,12 M, une saturation de la surface du catalyseur est obtenue avec une quantité maximale adsorbée de  $5,7 \times 10^{19}$  molécules/g. Ces résultats suivent la même tendance que la cinétique de dégradation d'OII présenté sur la Figure 14(A) (partie 3.6). L'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,03 à 0,06 M permet d'augmenter la quantité des espèces peroxydes adsorbées, ce qui accélère la cinétique de décoloration. Une légère augmentation de la quantité des espèces peroxydes et de la cinétique de dégradation est observée en passant de 0,06 à 0,12 M. En présence de 0,12 M en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la surface du catalyseur est saturée par ces intermédiaires. Ainsi, il semble que tout ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  au-delà de 0,12 M n'aura pas d'effet sur la quantité des espèces peroxydes adsorbés ainsi que sur la cinétique de décoloration. Ceci souligne une autre fois le rôle important que joue les espèces peroxydes à la surface de  $\text{CeO}_2$  comme intermédiaires lors de la dégradation d'Orange II.

#### 4.4. Proposition d'un mécanisme d'activation de peroxyde d'hydrogène par la cérine

Dans cette partie, est reporté un mécanisme de réactivité regroupant nos observations ainsi que les éléments mécanistiques déjà reportés dans la littérature [22,28,43,44,45].

Comme mentionné précédemment, la réactivité de l'oxyde de cérium semble largement dépendante de la disponibilité des sites Ce(III) présents sur la surface du catalyseur. Ces sites permettent ainsi d'activer la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via une série de réactions complexes qui se déroulent comme suit (Fig. 22) :

Tout d'abord, les sites Ce(III) réagissent avec les molécules H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour former un ligand aquo à un pH égal à 3 (étape 1) [45]. Ensuite, la conversion du ligand aquo en complexe Ce<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> est favorisée par des étapes de déprotonation successive (étape 2). Cette étape est confirmée par la diminution du pH dès les premières minutes suite à l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cérine.



**Figure 21.** Mécanisme proposé de l'activation d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la surface de CeO<sub>2</sub>.

En présence d'une large quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport aux sites Ce(III) accessibles, les molécules en excès peuvent oxyder les ions Ce(III) en Ce(IV) selon l'étape 3 [45]. A ce point, la réaction conduit à la formation d'un complexe Ce(O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> de couleur brune. Ce complexe demeure relativement stable aux pH neutres et la décomposition en radicaux OH<sup>•</sup> est très lente. Cependant, la protonation des espèces Ce-peroxo en milieu acide peut initier leur rupture homolytique pour générer des radicaux hydroxyles (étape 5).

La régénération des sites Ce(III) peut avoir lieu selon plusieurs voies réactionnelles :

- i) par photo-réduction des ions Ce(IV) en Ce(III) en présence d'irradiation UV-Visible ;
- ii) par transfert intermoléculaire de charge depuis l'Orange II photosensibilisé en présence de la lumière visible vers les centres métalliques Ce (IV) (Eq. 3 et 4) ;
- iii) par réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec les sites Ce(IV) tout en générant des radicaux hydroperoxydes (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) (étape 6) ;

iv) par interaction des radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  (générés selon l'étape 6) avec les sites  $\text{Ce(IV)}$  accompagnée de la production d' $\text{O}_2$  gazeux (étape 6) [22]. A l'obscurité, les deux dernières voies sont privilégiées.

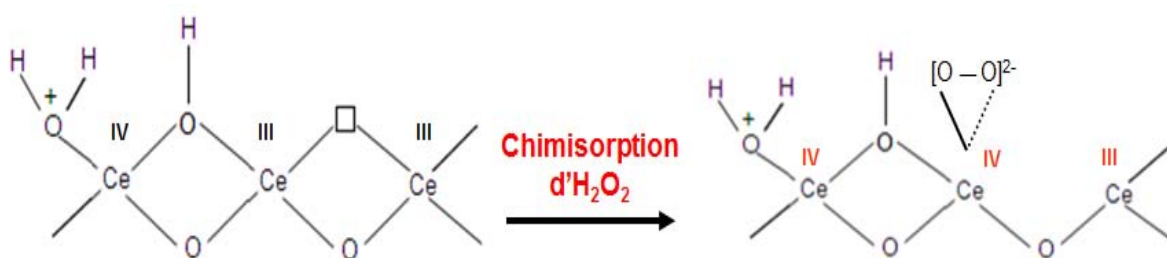
D'autre part, il a été démontré que l'addition d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , une fois les espèces peroxydes de surface totalement consommées, accélère la cinétique de dégradation de l'Orange II (Fig. 17). Ainsi, l'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet à la fois de reformer les espèces peroxy et de régénérer les radicaux hydroxyles comme il est décrit dans les étapes 7 et 8.

En plus, la réaction de  $\text{CeO}_2$  avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  est accompagnée par la libération des bulles d' $\text{O}_2$ . Cette réaction, qui implique des sites  $\text{Ce(IV)}$  [28], pourrait intervenir dans l'étape 9.

Et enfin, comme il a aussi été observé, que la couleur de  $\text{CeO}_2$  traité par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (initialement brunâtre) retourne au jaune pâle initial avec le temps ( $\sim 1$  semaine/10 jours en absence de polluant organique). En accord avec la littérature, ce changement serait dû à la diffusion des espèces peroxy de la surface du catalyseur vers le cœur permettant la réoxydation de ce dernier (étape 10) [41].

## 4.5. Conclusions

Les résultats obtenus dans cette section montrent que l'adsorption de l'eau oxygénée à la surface de  $\text{CeO}_2$  est une chimisorption dissociative à caractère redox. Les analyses spectroscopiques (DR-UV-Vis et Raman) ont montré que l'eau oxygénée permet d'oxyder les sites  $\text{Ce(III)}$  en  $\text{Ce(IV)}$  tout en formant des espèces  $\eta^2$ -peroxy bidentate de surface ( $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{O}_2)^{2+}$ ) (Fig. 23).



**Figure 22.** Mode d'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de  $\text{CeO}_2$ .

La réactivité des espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxy a été évaluée lors de la dégradation d'OII à l'obscurité et sous irradiation UV-Vis. Nous avons montré que ces espèces sont des

intermédiaires dans la réaction de Fenton hétérogène. Elles sont stables à pH neutre, par contre, leur décomposition est favorisée à  $\text{pH} = 3$  et/ou en présence d'irradiation UV-Visible.

La quantité ces espèces a été déterminées, d'une manière semi-quantitative, par la technique TPD-MS. Les analyses nous a permis d'estimer le pourcentage des sites  $\text{Ce(III)}$  à la surface de  $\text{CeO}_2$  (environ 2,54 % dans nos conditions)

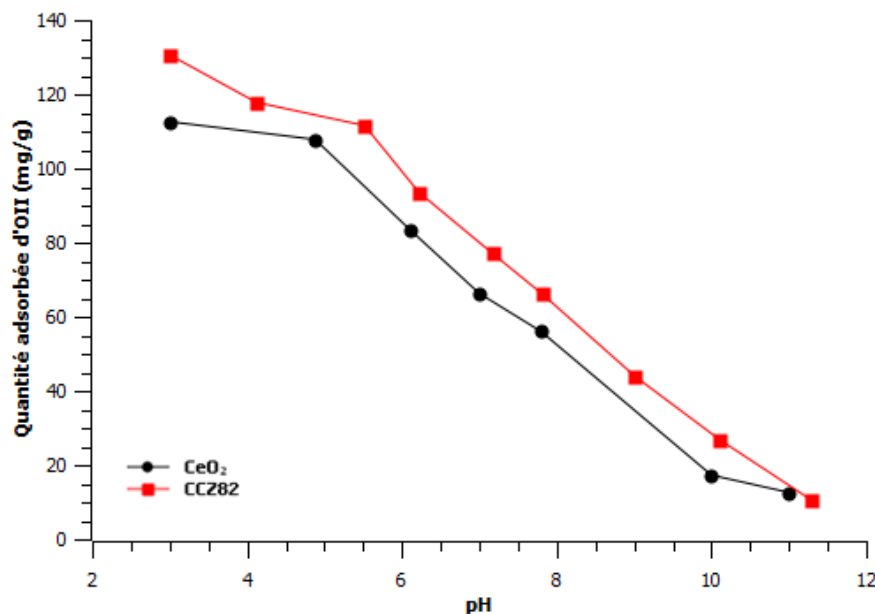
L'évolution des quantités en peroxydes de surface a été étudiée en fonction de la surface spécifique de  $\text{CeO}_2$  et de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nous avons montré que cette quantité augmente avec la surface spécifique du catalyseur et la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (jusqu'à une concentration optimale égale à 0,12 M), en bon accord avec les cinétiques de décoloration mesurées dans différentes conditions.

## 5. Adsorption de l'Orange II sur $\text{CeO}_2$

Dans la littérature [21,25,46,47], le mécanisme d'adsorption de l'Orange II a été étudié sur différents types de supports, y compris  $\text{CeO}_2$ . Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont le pH du milieu, la température, la surface spécifique et la nature des sites d'adsorption du catalyseur. Dans cette partie nous allons suivre l'adsorption de l'OII par des mesures spectroscopiques en phase liquide et en phase adsorbée afin de vérifier et compléter les résultats obtenus dans la littérature. L'étude des modes d'adsorption permettra également d'obtenir des infos sur les mécanismes de dégradation détaillés à la fin de ce chapitre.

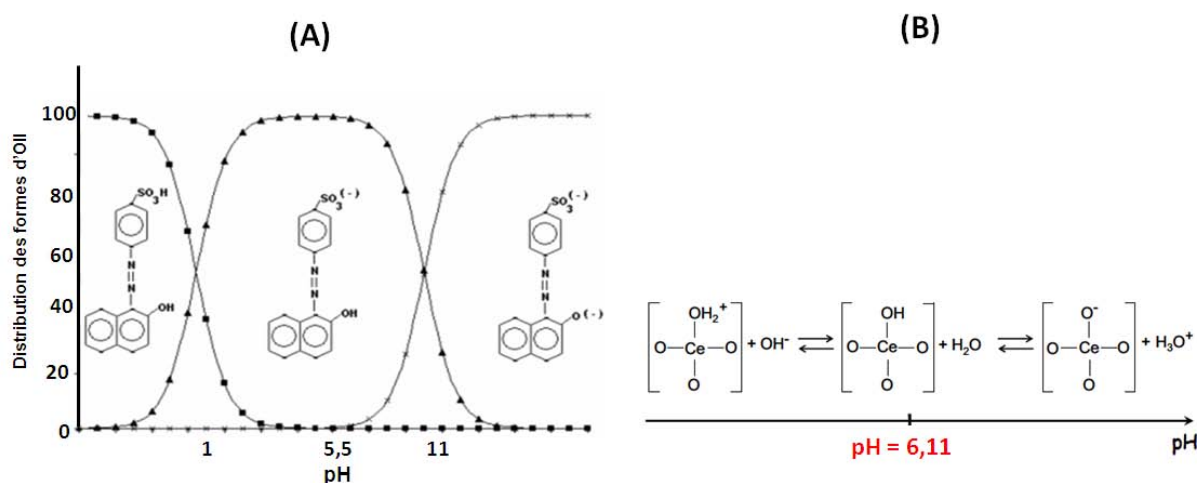
### 5.1. Adsorption en fonction du pH

Le pH est un paramètre qui conditionne la polarité de la surface du catalyseur solide, ainsi que la forme du polluant en fonction de son  $\text{pK}_a$ , d'où son importance dans les phénomènes d'adsorption. A cet égard, l'adsorption de l'OII sur la cérine, ainsi que sur un oxyde mixte de composition 80 % Ce (CCZ82), a été étudiée en variant le pH de 3 à 11 à l'aide de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  (0,01 M) ou de la soude  $\text{NaOH}$  (0,01 M) (Fig. 23).



**Figure 23.** Effet du pH sur l'adsorption de l'OII à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ , à l'obscurité et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

La Figure 23 montre une diminution significative de la quantité d'OII adsorbée avec l'augmentation du pH de la solution. Ceci peut être expliqué tenant compte à la fois du  $\text{pK}_a$  du colorant et du Point de Charge Nul (PCN) de la cérine. En fait, l'Orange II existe sous trois formes acido-basiques en fonction du pH : une forme complètement déprotonée ( $\text{Or}^{2-}$ ), une forme complètement protonnée ( $\text{OrH}_2$ ) et une forme amphotère ( $\text{OrH}^-$ ) (Fig. 24).



**Figure 24.** (A) Formes prédominantes de l'Orange II et (B) charge de la surface de  $\text{CeO}_2$  en fonction du pH [48].

Ainsi, les couples acide-base de l'OII possèdent deux valeurs du  $\text{pK}_a$  [48] :  $\text{pK}_{a1} = 1$  et  $\text{pK}_{a2} = 11$  pour la déprotonation du groupe sulfone et du OH lié au naphthalène, respectivement. Par conséquent, la forme  $\text{OrH}^-$  sera la forme prépondérante dans la gamme de

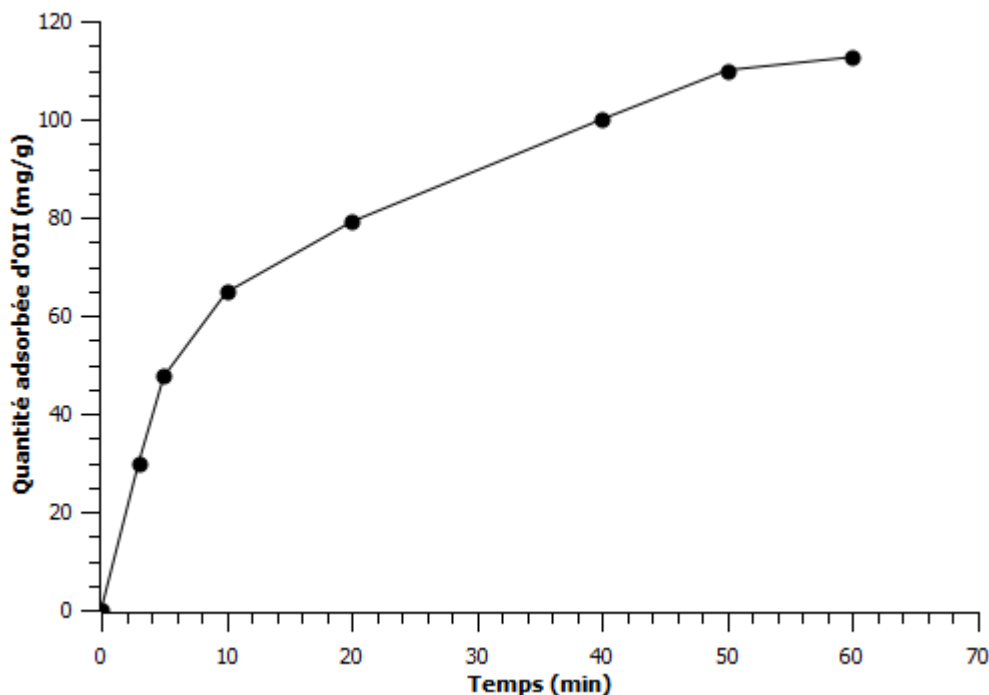
pH, usuelle, comprise entre 3 et 11. De la même manière, la surface d'un support varie en fonction du pH et de son PCN : quand  $\text{pH} < \text{PCN}$  la surface est chargée positivement et quand  $\text{pH} > \text{PCN}$ , elle est chargée négativement. Le Point de Charge Nul (PCN) de la cérine, pour laquelle la charge globale de surface est nulle (Fig. 24), a été mesuré selon la méthode décrite dans le chapitre II (partie 3.8). En accord avec la littérature [49], nous avons obtenu un PCN de 6,11 pour  $\text{CeO}_2$ . Ainsi en milieu acide, l'OII est sous sa forme  $\text{OrH}^-$  et la surface du support est chargée positivement. L'interaction électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbé est à l'origine de l'adsorption de l'Orange II sur le support. Cette adsorption est probablement liée à l'interaction du groupe sulfone sur les sites métallique de la cérine, comme nous le vérifions par la suite par spectroscopie IR. Par contre à pH basique, la surface du support est chargée négativement (puisque  $\text{pH} > \text{PCN}$ ) et l'OII est sous sa forme  $\text{Or}^{2-}$ . Une répulsion électrostatique aura lieu entre les deux entités négatives et l'adsorption est alors défavorisée. En conclusion, le caractère réversible de l'adsorption d'Orange II avec le pH de la solution indique qu'il s'agit plutôt d'une physisorption. Ces résultats sont en concordance avec la littérature [21]. La même expérience a été refaite en présence d'oxyde mixte de cérine-zircone calciné CCZ82 ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $x = 0,8$ ) (Fig. 22). Nous avons observé le même comportement, avec cependant un petit décalage vers les faibles valeurs du pH. Ceci est expliqué par la légère diminution du PCN du catalyseur suite au dopage au zirconium [50].

Dans ce qui suit, nous allons fixer le pH à 3 pour les tests d'adsorption puisque : i) ce pH correspond à la plupart des tests catalytiques effectués et (ii) à l'adsorption maximale de l'OII obtenue en milieu acide.

## 5.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de l'Orange II ( $C_0 = 500 \text{ mg/L}$ ) a été étudiée pendant un temps de contact qui varie entre 0 et 60 minutes. Le résultat de la Figure 25 montre que la vitesse d'adsorption de l'OII est rapide en début de processus (premières 10 minutes) et devient de plus en plus lente au cours du temps d'adsorption pour atteindre la saturation au bout de 60 minutes. Cela peut être interprété par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est beaucoup plus important que celui restant après un certain temps. Pour la suite, les expériences d'adsorption seront réalisées durant un temps de contact de 60 min pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre d'adsorption/désorption. Le même profil cinétique a été obtenu par Janos et *al.* [25] lors d'adsorption d'OII sur le  $\text{CeO}_2$ , cependant aucune modélisation n'a été faite sur leurs données expérimentales.





**Figure 25.** Cinétique d'adsorption de l'OII à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ , à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Les données expérimentales de l'adsorption de l'OII ont été modélisées (pour les premiers 10-20 min) selon les modèles cinétiques suivants : le pseudo premier-ordre et le pseudo second-ordre (voir partie 4.3, chapitre II). Les constantes cinétiques obtenues sont récapitulées dans le Tableau 6.

**Tableau 6.** Paramètres de l'adsorption de l'OII selon les modèles cinétiques appliqués.

Modèle cinétique	Paramètres cinétiques		
Pseudo-premier ordre	$q_1 \text{ (mg/g)}^a$	$k_1 * 10^{-1} \text{ (min}^{-1})^b$	$R^2$
	87,0	0,5	0,950
Pseudo-second ordre	$q_2 \text{ (mg/g)}^a$	$k_2 * 10^{-3} \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})^b$	$R^2$
	107,5	1,3	0,992

<sup>a</sup>  $q_1$  et  $q_2$  sont respectivement les quantités maximales adsorbées déterminées par les modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et pseudo-second-ordre, respectivement.

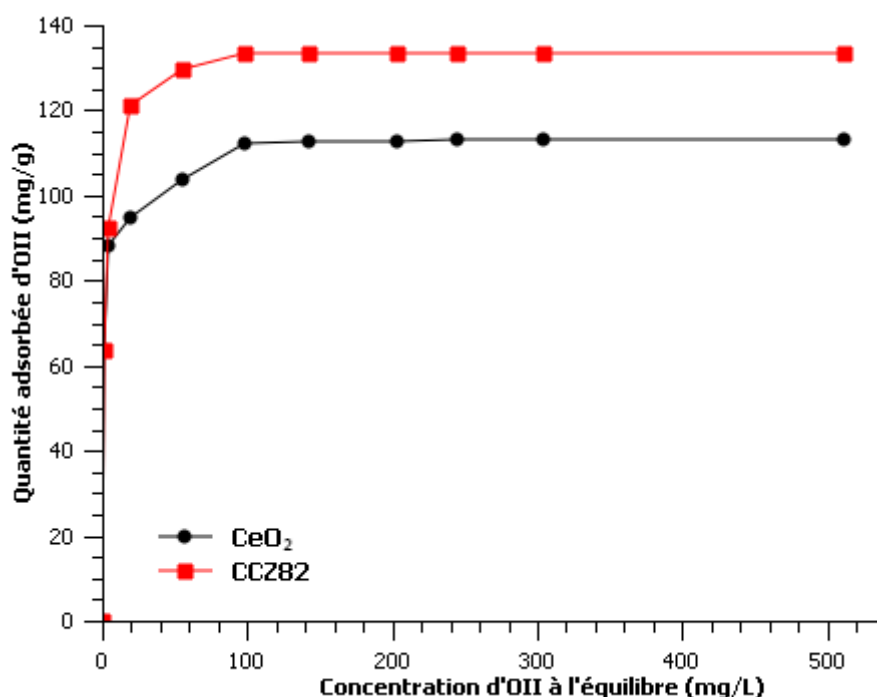
<sup>b</sup>  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de la vitesse du pseudo premier-ordre et du pseudo second-ordre, respectivement.

D'après les résultats du Tableau 6, la valeur de coefficient de corrélation de modèle cinétiques de pseudo-second ordre est très proche de 1. La capacité d'adsorption est proche de la valeur expérimentale ( $q_{\text{exp}} = 112,6 \text{ mg/g}$ ). Ceci montre que la cinétique d'adsorption de

l'OII est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. De nombreux auteurs relient la validation du pseudo second-ordre à une chimisorption par échange d'électrons à l'interface solide-liquide [51,52]. Cette manière de déterminer le processus d'adsorption n'est pas complètement suffisante : il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure [53]. Parmi ces critères, nous citons : la réversibilité du processus d'adsorption et la chaleur d'adsorption. Concernant l'énergie d'adsorption notée  $E$ , la modélisation de l'isotherme d'adsorption (donnée dans la partie suivante) de l'OII à l'aide de l'équation de Langmuir permet d'estimer la valeur de  $E$ . Si  $E$  est plus grande ou égale à 100 kJ/mol, le processus suit une adsorption chimique, tandis que pour des valeurs inférieures à 40 kJ/mol, le processus d'adsorption est une physisorption [54]. Au regard des résultats obtenus ( $E = 17,59$  kJ/mol, Tableau 7), il ressort que l'adsorption de l'Orange II à la surface de  $\text{CeO}_2$  est probablement de type physisorption, sans cependant exclure la possibilité d'une chimisorption.

### 5.3. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption de l'Orange II à la surface du catalyseur a également été étudiée (Fig. 26).



**Figure 26.** Isotherme d'adsorption de l'OII à la surface de  $\text{CeO}_2$  et CCZ82. Conditions : catalyseur = 1,5 g/L, à l'obscurité, pH = 3 et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

D'après la forme de l'isotherme, les interactions entre les molécules d'OII et la surface du solide sont fortes (pente rapide même aux faibles concentrations ( $[OII] < 50 \text{ mg/L}$ )). Au-delà de 100 mg/L d'OII, l'isotherme d'adsorption tend vers un plateau correspondant à la quantité maximale adsorbée ( $q_{\text{exp}} = 112,6 \text{ mg/g}$ ). Selon la classification de Giles et *al.* [55], l'adsorption de l'OII suit le modèle de Langmuir supposant l'absence d'interactions entre les entités adsorbées sur des sites de même nature et la formation d'une monocouche. Le même type d'isotherme est obtenu en présence de l'oxyde mixte CCZ82 (Fig. 26), avec cependant une capacité d'adsorption ( $q_{\text{exp}} = 130 \text{ mg/g}$ ) légèrement supérieure à celle obtenue pour la cérine pure.

La modélisation des données expérimentales par le modèle Langmuir (partie 4.4, chapitre II) permet d'obtenir des coefficients de corrélation très proche de 1 et des quantités maximales adsorbées quasiment égales à celles obtenues expérimentalement. D'après le Tableau 7, il est possible de dire que l'OII recouvre totalement la surface du catalyseur ( $\theta \approx 1$ .) avec un facteur d'adsorption très élevé ( $K_L > 900 \text{ L/mg}$ ) reflétant une grande affinité de l'OII pour l'oxyde de cérium pure et l'oxyde mixte de cérine-zircone CCZ82.

**Tableau 7.** Modélisation d'isothermes d'adsorption de trois colorants selon le modèle de Langmuir.

Echantillon	Quantité adsorbée expérimentalement		constants de modèle Langmuir			
	$q_{\text{exp}}^a$ (mg/g)	$q_m^b$ (mg/g)	$K_L^c$ (L/g)	$\theta^d$	$E^e$ (kJ/mol)	$R^2$
CeO <sub>2</sub>	112.6	109.90	1300	1.02	17.59	0.966
CCZ82	130	125,9	950	1,03	16,81	0,984

<sup>a</sup>  $q_{\text{exp}}$  (mg/g) est la quantité maximale adsorbée expérimentalement.

<sup>b</sup>  $q_m$  (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption selon le modèle Langmuir.

<sup>c</sup>  $K_L$  (L/g) est la constante d'équilibre d'adsorption du colorant à la surface du catalyseur.

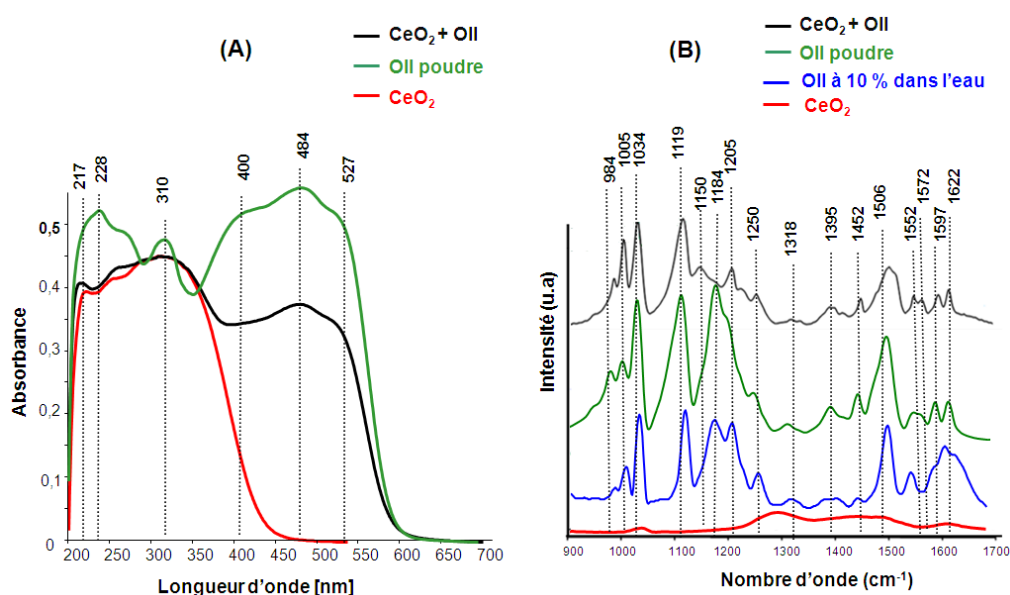
<sup>d</sup>  $\theta = q_{\text{exp}}/q_m$  est le taux de recouvrement du colorant sur le catalyseur.

<sup>e</sup>  $E_a$  est l'énergie d'adsorption.

#### 5.4. Etude spectroscopique en phase adsorbée

Dans cette partie, l'adsorption de l'Orange à la surface d'oxyde de cérium a été étudiée par spectroscopie DR UV-Vis et ATR/IR (Fig. 27). L'échantillon (CeO<sub>2</sub> + OII) a été préparé à partir de 500 mg/L (200 mL) d'OII et 1,5 g/L de CeO<sub>2</sub> en l'absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon la méthode décrite dans la partie 3.8 du chapitre II. Après l'établissement de l'équilibre d'adsorption, le

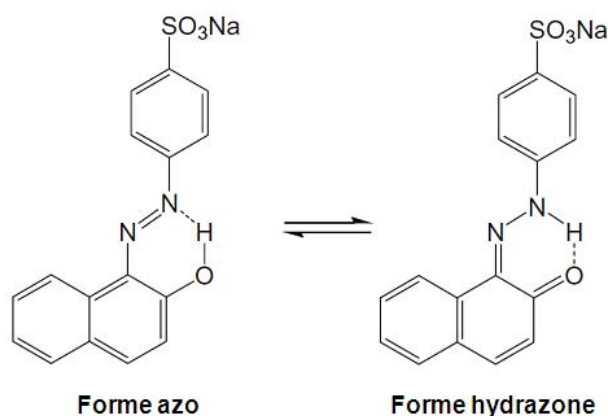
solide a été récupéré après filtration et séché pendant 1 nuit avant d'être analysé par spectroscopies en Réflexion Diffuse (DR-UV-Vis) et infrarouge (IR/ATR).



**Figure 27.** Analyse de l'OII adsorbé à la surface de  $\text{CeO}_2$  par spectroscopies (A) DR-UV-Vis et (B) ATR/IR.

Pour l'analyse DR-UV-Vis, l'OII en poudre a été dilué à 0,2% en masse dans le KBr afin d'éviter la saturation du spectre. Par contre, une dilution à 1% en masse a été réalisée pour les autres échantillons. Les spectres DR-UV-Vis ont été normalisés à 300 nm. Le spectre de l'OII présente trois bandes dans le visible (Fig. 27(A)). La première à 484 nm correspond à la forme hydrazone et la seconde à 430 nm correspondant à la forme azo du colorant (Fig. 28) [56]. Ces deux formes se trouvent en équilibre en solution et résultent d'une tautomérie intermoléculaire entre le proton du groupe hydroxyle et la liaison  $\text{N}=\text{N}$  [57]. D'autres bandes sont observées dans l'ultraviolet à 228 et 310 nm. Ces bandes correspondent aux transitions  $\pi-\pi^*$  du cycle aromatiques et des unités naphthalène de l'Orange II. L'apparition d'une nouvelle bande vers 527 nm s'explique par un phénomène physique d'auto-agrégation du colorant [58,59]. En fait, il existe deux types d'agrégats : H et J. L'auto-agrégation des chromophores selon une configuration parallèle des dipôles conduit à la formation des agrégats de type H, et l'auto-agrégation selon une configuration colinéaire donne des agrégats de type J [59]. La transition de l'état fondamental vers la configuration parallèle est équivalente à un décalage hypsochrome (vers le bleu), alors que la transition vers la configuration colinéaire est équivalente à un décalage bathochrome (vers le rouge). Dans notre cas, il est possible de dire que l'Orange II donne des agrégats de type J à la surface du catalyseur.

Les bandes caractéristiques de l'OII sont encore présentes sur le spectre ( $\text{CeO}_2 + \text{OII}$ ), Fig. 27(A)). A cet égard, le processus d'adsorption induit un changement de couleur de  $\text{CeO}_2$  de jaune-pâle au rouge-orange. Il est cependant difficile de conclure sur la prédominance de l'un ou l'autre des formes tautomères à l'état adsorbé.



**Figure 28.** Les deux formes tautomères de l'Orange II.

La Figure 27(B) représente les spectres ATR/IR de  $\text{CeO}_2$  seul et de l'Orange II en poudre, à 10% dans l'eau et adsorbé à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Le Tableau 8 rassemble les positions et les attributions des différentes bandes observées.

L'Orange II, de par ses fonctions caractéristiques et ses conjugaisons, présente jusqu'à 72 modes de vibration actifs en infrarouge [60]. Concernant l'OII en poudre (spectre vert), la présence de bandes intenses et larges sur son spectre IR indique une superposition de plusieurs modes de vibration. En se basant sur la littérature et la modélisation DFT effectuée par Abbott *et al.* [60,61], la liaison azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) est observée à  $1506$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$ , sans cependant exclure sa contribution à la bande d'absorption vers  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes liées aux liaisons  $-\text{C}=\text{C}-$  des cycles phényles peuvent être observées à  $984$ ,  $1506$ ,  $1552$ ,  $1572$ ,  $1597$  et  $1622\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les bandes observées à  $1205$  et  $1184\text{ cm}^{-1}$  sont liées au groupe sulfonate.

Par comparaison, le spectre IR de l'Orange II à 10% est un peu différent. Certaines bandes sont un peu mieux résolues ou légèrement déplacées en fréquence, en raison du changement d'état physique (solide  $\rightarrow$  liquide) associé à l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules d'OII ou encore avec le solvant l'eau.

**Tableau 8.** Tableau résumant les bandes infrarouges et leurs attributions.

Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( <i>ce travail</i> )	Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( <i>littérature</i> )	Attributions
1622	1620	C=C (naph)
1597	1599	C=C (naph)
1572	1572	C=C (naph)
1552	1555	C=C (naph)
1506	1504	- N=N-
1452	1454	- N=N-
1395	1391	$\nu(\text{Ph})$ , $\delta(\text{Ph})$ , $\delta(\text{NH})$ , $\nu(\text{CN})$
1318	1318	$\delta(\text{OH})\nu(\text{Ph})$ , $\delta(\text{Ph})$
1250	1255	$\delta(\text{naph})$ , $\nu(\text{NN})$ , $\delta(\text{NH})$
1205	1256 / 1275	$\nu(\text{NN})$ , $\delta(\text{NH})$ , $\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{H})$ , $\delta(\text{NH})$
1205	1209	$\delta(\text{naph})$
1186	1189	$\nu_{\text{as}}(-\text{SO}_3)$
984	984	$\nu_{\text{s}}(-\text{SO}_3)$
		C=C (naph)

$\nu$  vibration d'élongation symétrique (s) ou asymétrique (as).

$\delta$  vibration de déformation.

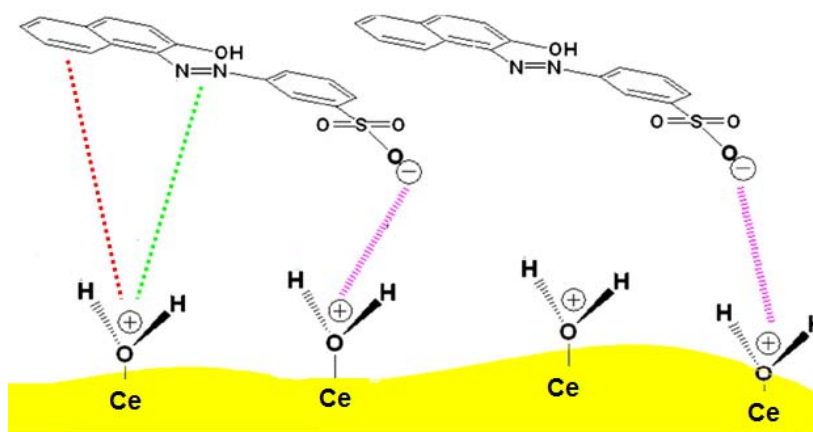
Après adsorption sur la cérine, les bandes correspondantes aux groupes sulfonates subissent une diminution en intensité accompagnée d'un décalage de la bande à  $1184 \text{ cm}^{-1}$  vers  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes liées à la liaison  $-\text{N}=\text{N}-$  ( $1506 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux groupes phényles ( $1552\text{-}1572 \text{ cm}^{-1}$ ) sont également perturbées. Des observations identiques peuvent être faites suite à l'adsorption de l'OII sur la surface des oxydes mixtes Ce-Zr au même de  $\text{ZrO}_2$  (spectres non montrés ici).

Ces résultats suggèrent : i) un caractère non spécifique de l'adsorption de l'OII avec les sites métalliques présents à la surface des oxydes ; ii) des interactions de type électrostatique entre groupe sulfone ( $\text{SO}_3^-$ ) et les centres métalliques. De plus, des liaisons hydrogène peuvent également s'établir entre les groupes hydroxyles de surface (protonés à pH acide) et les groupes azo et/ou phényles de l'Orange II.

## 5.5. Conclusions

L'effet du pH ainsi que les aspects cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption de l'Orange II sur l'oxyde de cérium ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du colorant est réversible et qu'elle prédomine à pH acide et neutre. L'adsorption de l'OII suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. En se basant sur la valeur estimée de l'énergie d'adsorption ( $17,59 \text{ kJ/mol}$ ), il ressort que l'interaction de l'Orange II avec la surface de  $\text{CeO}_2$  est plutôt de type physisorption. L'isotherme d'adsorption de l'OII est parfaitement décrite par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de

109,9 mg/g. Le colorant a une grande affinité pour la cérine. Les études spectroscopiques, notamment par infrarouge en mode ATR, montrent que l'OII est adsorbée à la surface du catalyseur par des interactions électrostatiques, principalement entre le groupe sulfone négatif ( $\text{SO}_3^-$ ) et la surface du catalyseur chargée positivement à pH acide. Des liaisons hydrogènes entre le centre métallique et les groupes  $\text{C}=\text{C}$  et/ou  $\text{N}=\text{N}$  peuvent également intervenir dans le processus d'adsorption (Fig. 29). Des comportements similaires sont observés lors de l'adsorption de l'OII sur les oxydes mixtes et même  $\text{ZrO}_2$ .



**Figure 29.** Représentation de mode d'adsorption de l'Orange II à la surface de  $\text{CeO}_2$ .

## 6. Etude de l'interaction entre $\text{H}_2\text{O}_2$ et le colorant à la surface du catalyseur

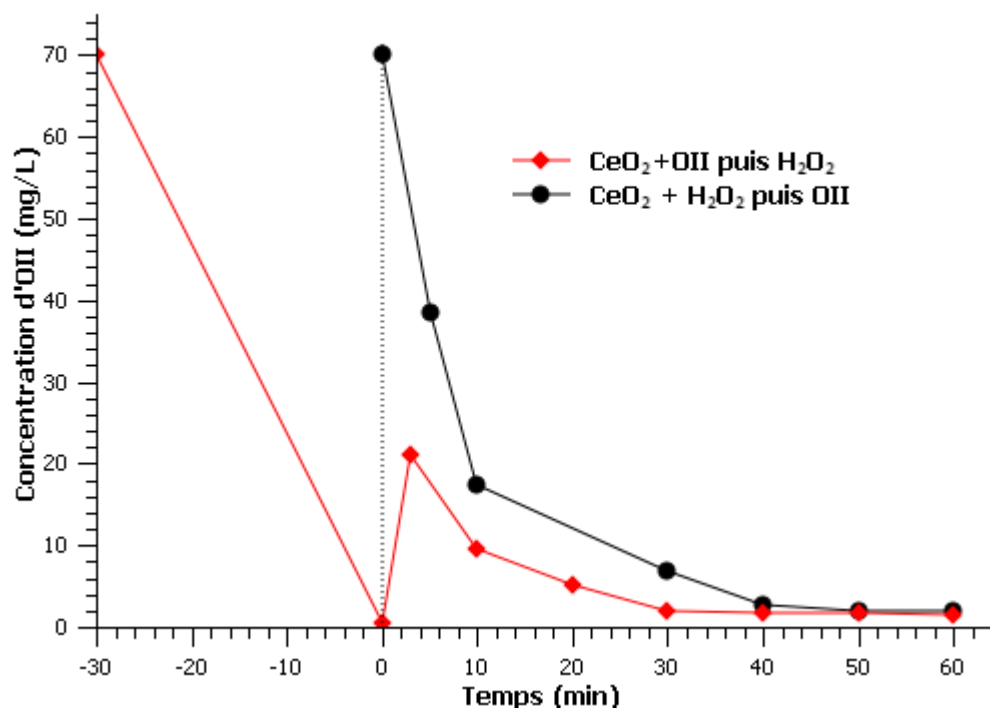
Après avoir discuté du mécanisme d'activation de l'eau oxygénée ainsi que l'adsorption de l'Orange II sur la cérine, nous allons étudier dans cette partie l'adsorption de deux réactifs en même temps à la surface du catalyseur par spectroscopie UV-Vis, DR-UV-Vis et TPD-MS.

### 6.1. Adsorption compétitive en phase liquide

Dans le but de comparer nos résultats avec la littérature, la dégradation de l'OII a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées par Chen et *al.* [9]. A cet égard, les tests de dégradation ont été réalisés à partir de 70 mg/L de l'OII, 1 g/L du catalyseur et 0,018 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , à l'obscurité, pH = 3 et à  $T = 22^\circ\text{C}$ . Ainsi, deux modes d'addition ont été étudiés (Fig. 30) :

- i. Mode classique : Adsorption de l'OII sur la surface de  $\text{CeO}_2$  pendant 30 minutes avant l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{CeO}_2 + \text{OII}$  puis  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ;

- ii. Réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec  $\text{CeO}_2$  pendant 30 minutes avant l'ajout d'OII ( $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  puis OII) ;



**Figure 30.** Décoloration d'OII selon l'ordre d'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 70 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,018 \text{ M}$ , à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La courbe rouge (Fig. 30) montre une adsorption totale de l'OII à la surface du catalyseur au bout de 30 minutes. Suite à l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , une désorption d'environ 30 % du colorant préalablement adsorbé a été observée. Ceci peut être expliqué soit par des fluctuations du pH, soit par une compétition d'adsorption entre l'OII et l' $\text{H}_2\text{O}_2$ . La première hypothèse peut être facilement rejetée par le fait que l'adsorption de l'OII est favorisée à pH acide et que le pH du milieu (initialement conditionné à 3) est légèrement influencé par l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 10(B)). Ainsi, les résultats peuvent être expliqués par une compétition d'adsorption entre l'OII et l' $\text{H}_2\text{O}_2$ , à la faveur de ce dernier, sur les mêmes sites d'adsorption Ce(III).

Concernant le deuxième mode d'addition, une chute brutale en concentration a été observée dans les 10 premières minutes. Ceci est probablement lié à l'adsorption du colorant et à sa dégradation par l'intermédiaire des espèces Ce(IV)-peroxo formés sur la surface du catalyseur. Ainsi, le traitement préalable de  $\text{CeO}_2$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne bloque pas totalement l'adsorption de l'OII, ce qui confirme que l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a lieu sur des sites spécifiques (Ce(III)), ce qui n'est pas le cas de l'OII. Ensuite, une décoloration totale est obtenue pour les deux modes d'adsorption au bout de 40 minutes de la réaction. Ces résultats sont en



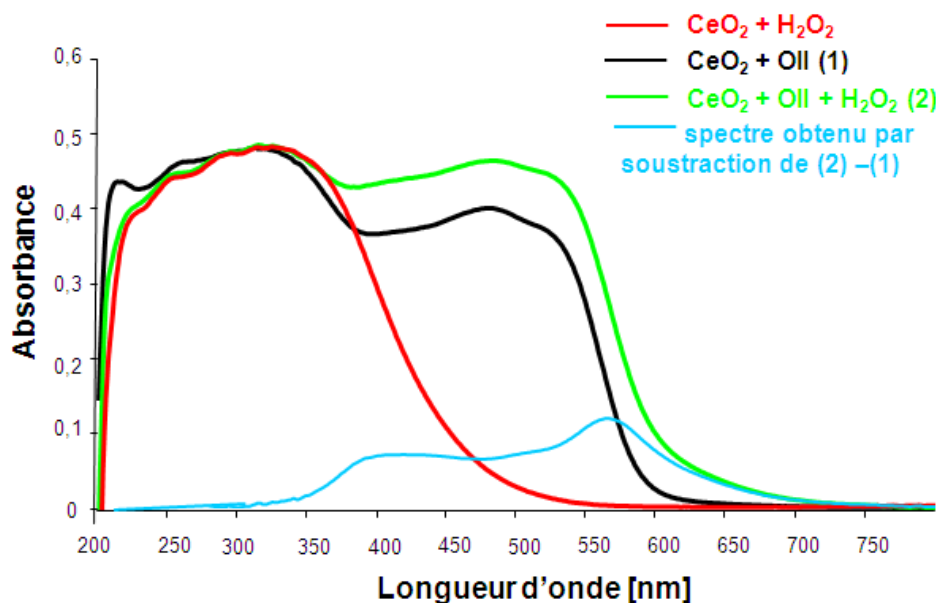
contradiction avec ceux obtenus par Chen et *al.* [9]. Ces auteurs montrent qu'aucune activité catalytique n'est observée dans le cas du système ( $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  puis OII) due au blocage total de la surface du catalyseur par les espèces peroxydes. Selon ces auteurs, ceci empêche l'adsorption de l'OII, cette étape étant nécessaire à sa dégradation. Cependant, nous avons montré que l' $\text{H}_2\text{O}_2$  s'adsorbe uniquement sur les sites réduits  $\text{Ce(III)}$ , ce qui limite sans doute un peu l'adsorption de l'OII, mais ne la bloque pas totalement.

## 6.2. Interaction en phase adsorbée

Dans cette partie, trois échantillons ont été préparés : ( $\text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  seul), ( $\text{CeO}_2 + \text{OII}$  seul) et ( $\text{CeO}_2 + \text{OII} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) (partie 3.8, chapitre II), soit concentrations égales à 1,5 g/L en  $\text{CeO}_2$ , 0,12 M (2470  $\mu\text{L}$ ) en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 500 mg/L (200 mL) d'OII.

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie DR-UV-Vis et TPD-MS, respectivement. Les spectres DR-UV-Vis des échantillons dilués à 1 % en masse dans le KBr sont représentés sur la Figure 31 après normalisation à 300 nm.

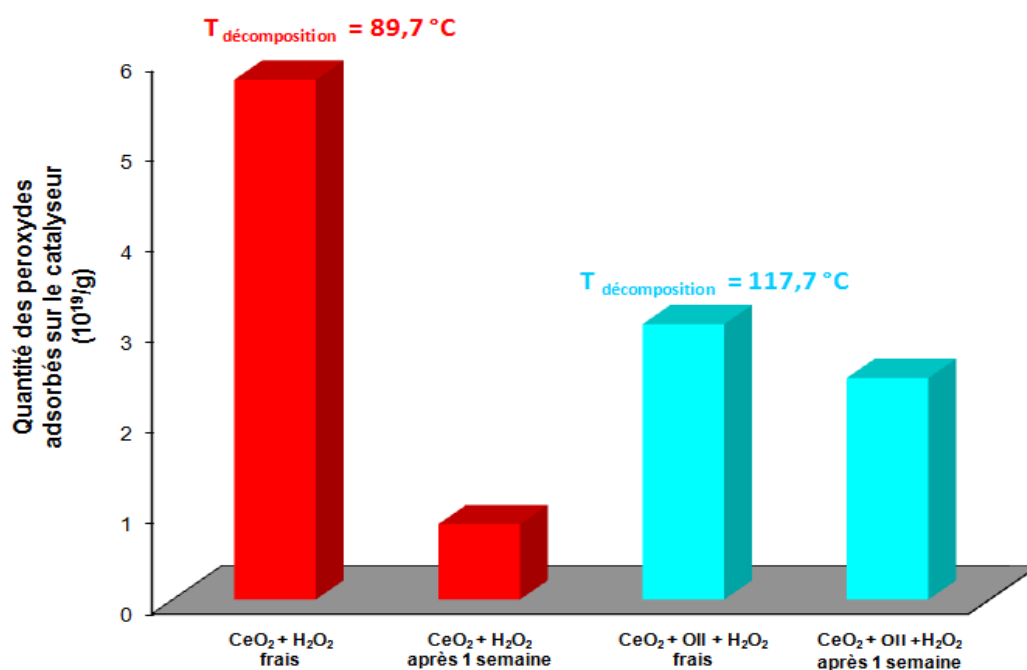
Il est clairement visible que le spectre correspondant à la cérine traitée par les deux réactifs ( $\text{CeO}_2 + \text{OII}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est légèrement décalé vers les plus basses énergies par rapport au spectre ( $\text{CeO}_2 + \text{OII}$  seul). La soustraction des deux spectres notés (1) et (2) met en évidence la formation d'une nouvelle bande d'absorption vers 570 nm, en plus de la bande liée à la formation de peroxydes vers 400 nm. Sans certitude, cette bande est liée à l'interaction du colorant avec les espèces peroxydes à la surface du catalyseur, et à un changement de sa densité électronique.



**Figure 31.** Spectres DR-UV-Vis de l'OII, d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'OII+ $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbés à la surface du catalyseur.

Les échantillons ont également été analysés par TPD-MS. Les quantités relatives adsorbées en espèces peroxydes en présence/absence de l'Orange II sont représentées sur la Figure 32.

En comparant les échantillons fraîchement préparés, la quantité de  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo diminue de 47 % en présence d'Orange II. Ceci ne peut pas être expliqué seulement par l'adsorption compétitive entre le colorant et  $\text{H}_2\text{O}_2$  puisque nous avons montré que cet effet est plutôt à l'avantage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (désorption de l'OII). De plus, il apparaît que la stabilité des espèces peroxydes est significativement améliorée (augmentation de la température de décomposition de 30 °C) par adsorption de l'OII à la surface du catalyseur. Après 1 semaine de préparation, la couleur de  $\text{CeO}_2$  traité par  $\text{H}_2\text{O}_2$  retourne de l'orange-brunâtre au jaune pâle, et la quantité des espèces  $\text{Ce}$ -peroxo diminue de 85 %. Par contre, seule une très légère diminution est observée en présence d'OII. Il est donc possible que la présence d'OII stabilise les espèces peroxydes à la surface du catalyseur, et limite leur diffusion vers le cœur sous forme d'anions  $\text{O}^{2-}$ .



**Figure 32.** Stabilité des espèces peroxydes en fonction du temps en absence/présence du colorant à la surface du  $\text{CeO}_2$ .

Dans la littérature, les espèces peroxydes sont connues par leur caractère accepteur de protons. Le transfert d'un proton vers un complexe peroxyde conduit à la formation d'espèces hydroperoxy ( $\text{HOO}^\cdot$ ) qui sont relativement plus stables [62]. Les bandes d'absorption attribuées à un transfert de charge du groupement hydroperoxy vers le métal sont généralement comprises entre 530 et 600 nm [63]. Dans notre cas, le transfert du proton lié au

groupe OH depuis l'Orange II adsorbé vers les espèces peroxo pourrait conduire à la transformation des espèces peroxo ( $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{O}_2)^{2+}$ ) en hydroperoxo ( $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{OOH})^{3+}$ ). Ceci pourrait permettre d'expliquer à la fois la nouvelle bande d'absorption observée à 570 nm et l'augmentation de la stabilité de ces espèces. En solution, les espèces hydroperoxo se décomposeraient facilement à pH acide selon le même mécanisme que celui décrit précédemment (Fig. 22).

## 7. Etude des produits de dégradation de l'Orange II

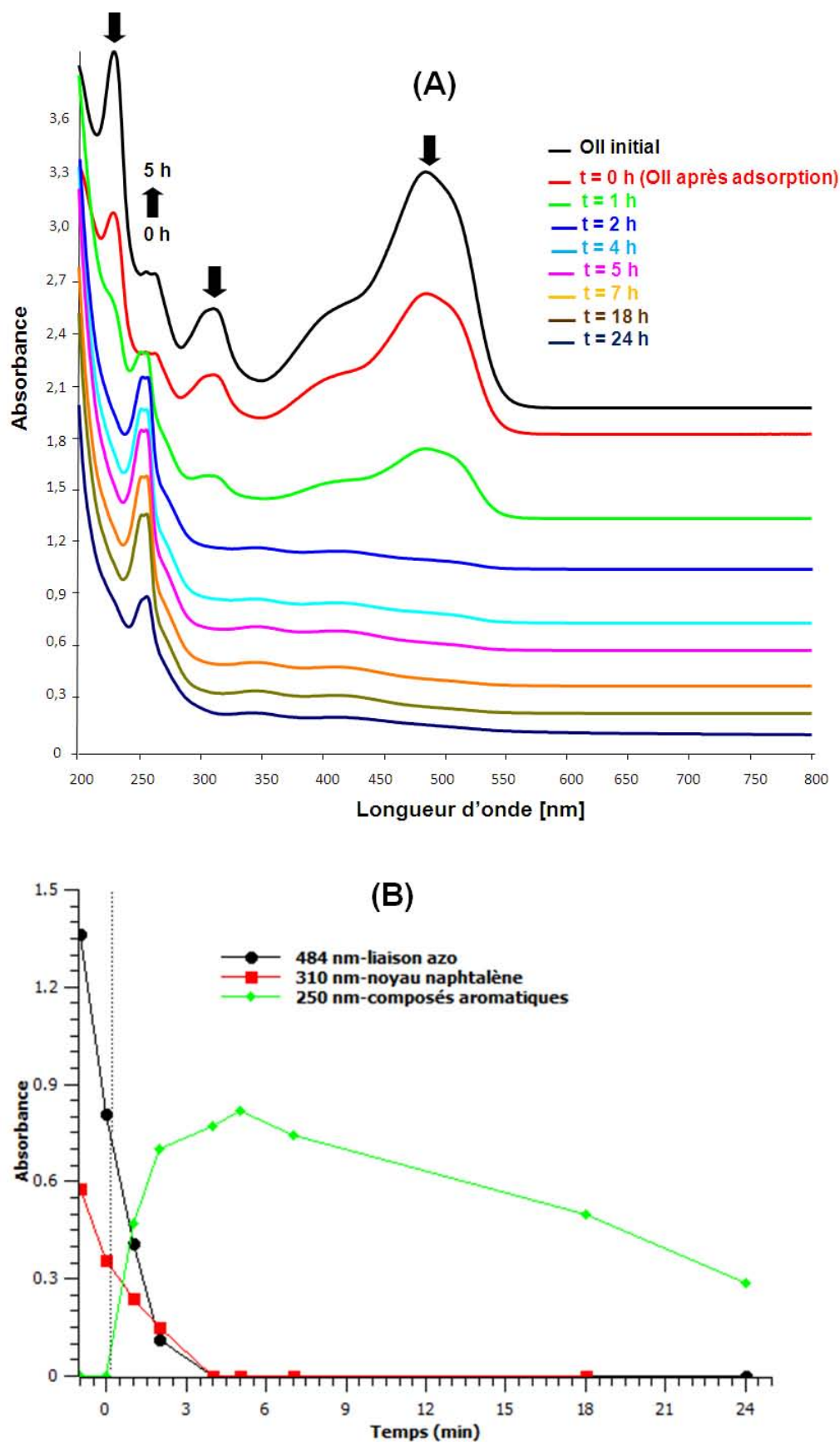
De nombreux travaux ont été menés sur le mécanisme de dégradation de l'Orange II pour savoir si l'attaque du groupe azo implique la rupture de la liaison C-N ou N=N [64,65,66]. Bandara *et al.* [64] ont montré que l'attaque du carbone portant la liaison azo par les radicaux hydroxyles provoque la rupture de la liaison C-N et la génération de benzène. Par contre, Styliadi *et al.* [65] ont plutôt privilégié un mécanisme basé sur la rupture de la liaison azo (-N=N-) et la formation de nitrobenzène et de naphthoquinone. L'objectif de cette partie est d'étudier le mécanisme de dégradation d'Orange II en présence du système Fenton  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  en se basant sur nos résultats expérimentaux et la littérature.

La nature des sous-produits d'oxydation et leur évolution temporelle ont été étudiées lors de la dégradation d'OII dans les conditions suivantes :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , 1,5 g/L de  $\text{CeO}_2$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,12 \text{ M}$ , à l'obscurité, pH 3 et  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un mécanisme de dégradation sera proposé suite aux analyses effectuées en phase liquide par spectroscopie UV-Vis, GC/MS et HPLC et également en phase adsorbée par spectroscopie DR-UV-Vis et ATR/IR.

### 7.1. Détection et évolution cinétique des intermédiaires de dégradation en phase liquide

#### 7.1.1. Evolution des spectres UV-Visible pendant la réaction de Fenton

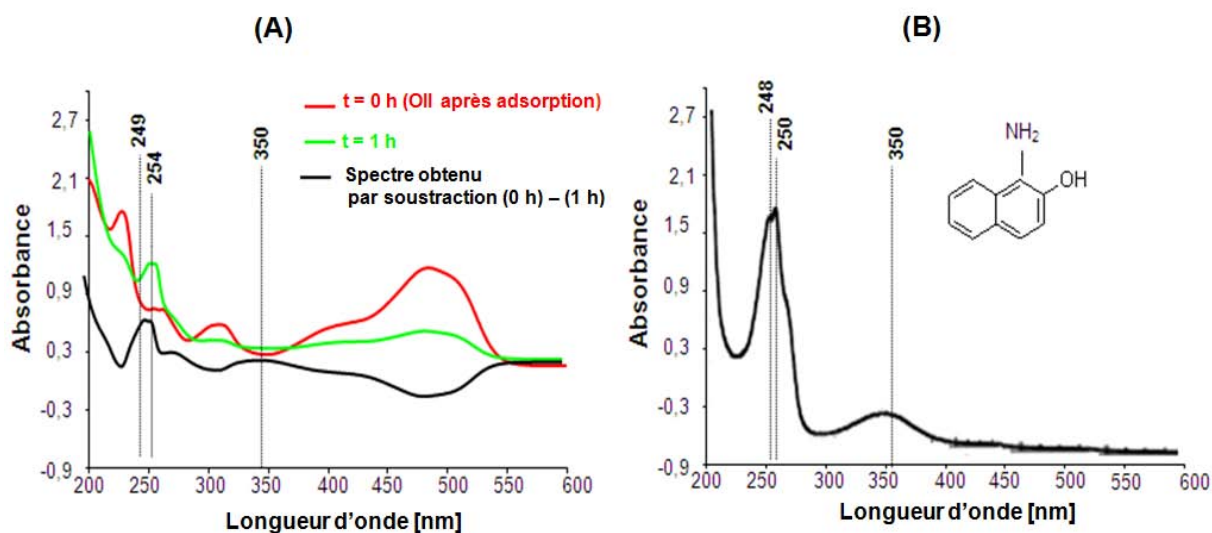
La Figure 33 montre l'évolution du spectre UV-Visible de l'Orange II en fonction du temps. Le spectre d'absorption UV-Vis de l'Orange II à pH = 3 (Fig. 33(A)) montre 5 bandes d'absorption principales. Dans la région visible, les absorptions localisées à 484 nm et 430 nm sont attribuées respectivement à la forme hydrazone et la forme azo [56]. Les autres bandes situées dans la région ultraviolet à 228 et 310 nm sont attribuées au cycle benzène et naphthalène, respectivement.



**Figure 33.** Evolution (A) des spectres UV-Vis complets et (B) de certaines bandes d'absorption caractéristiques de l'OII en fonction du temps. Conditions :  $[\text{OII}] = 500$  ppm, catalyseur = 1,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,12$  M, pH = 3, à l'obscurité et  $T = 22$  °C.

Une fois l'OII adsorbée, l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution à  $t = 0$  min, donne lieu à une diminution globale des bandes d'absorption dans les domaines visible et ultraviolet, en rapport avec la décoloration/dégradation progressive du colorant. Parallèlement, une nouvelle absorption apparaît à 250 nm dans les 5 premières heures de réaction. Cette bande est attribuée à la formation des nouveaux composés aromatiques suite à la rupture de la liaison azo du colorant [67]. Au-delà de  $t = 5$  h, l'intensité de cette bande diminue avec le temps de traitement. Ceci est à mettre en rapport avec l'oxydation des produits aromatiques déjà formés dans la solution et la progression des réactions de minéralisation. Toutefois, la bande à 250 nm ne disparaît pas complètement, même après 24 h du traitement. Ceci est à mettre en rapport avec l'analyse du TOC (Fig. 3(B)) qui montre une minéralisation incomplète de l'OII en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Dans le but d'identifier certains produits de dégradation, le spectre d'OII obtenu après une heure de dégradation a été soustrait de celui enregistré à  $t = 0$  h (Fig. 34(A)). Le spectre obtenu par soustraction (courbe noire) est caractérisé par trois bandes d'absorption situées vers 249, 254 et 350 nm, respectivement. Par comparaison avec les spectres UV-Vis de produit de référence pouvant jouer le rôle d'intermédiaires dans la dégradation, des similitudes ont été observées avec le 1-amino, 2-naphtol (Fig. 34(B)).



**Figure 34.** (A) spectre UV-Vis d'OII soustrait à  $t = 1$  h et (B) spectre UV-Vis du produit 1-amino, 4-naphtol.

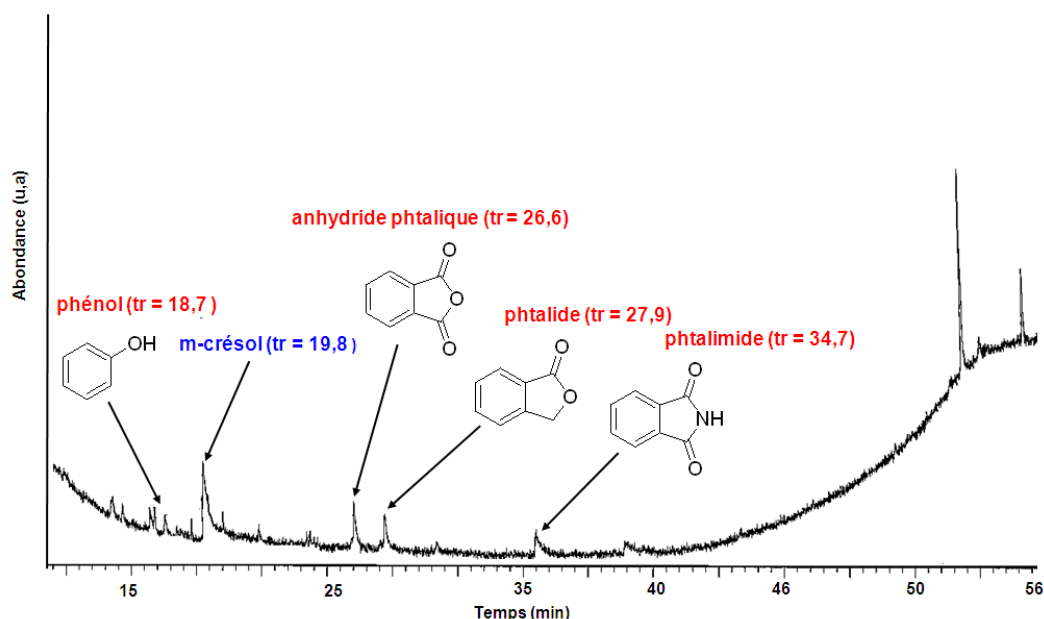
Par ailleurs, l'évolution des absorbances à 484 nm, 310 nm et 250 nm a été tracée, après correction de la ligne de base, en fonction du temps (Fig. 33(B)). Il est clairement visible que l'intensité des bandes correspondantes au groupe azo (à 484 nm) et naphtalène (à 310 nm) diminuent rapidement dans les 2 premières heures. Ces observations peuvent être rapprochées de celles faites par Styliidi et *al.* [65] lors de la première étape d'oxydation de

l'Orange II en présence de  $\text{TiO}_2$  décrite par. L'attaque initiale par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  conduit au clivage de l'Orange II au niveau de liaison azoïque suivie par une deuxième attaque au niveau du groupe naphthalène. La dégradation de l'OII en différents composés aromatiques atteint son maximum à  $t = 5$  h. Au-delà de ce temps, les produits aromatiques persistent dans le milieu réactionnel. Comme nous avons déjà mentionné (partie 2.1.), la minéralisation incomplète d'OII et la persistance des produits aromatiques sont liés au défaut d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel (consommation totale après 6 h, Fig. 3(C)) ou au blocage de certains sites actifs par les sous-produits adsorbés.

### ***7.1.2. Cinétique d'apparition des produits d'oxydation***

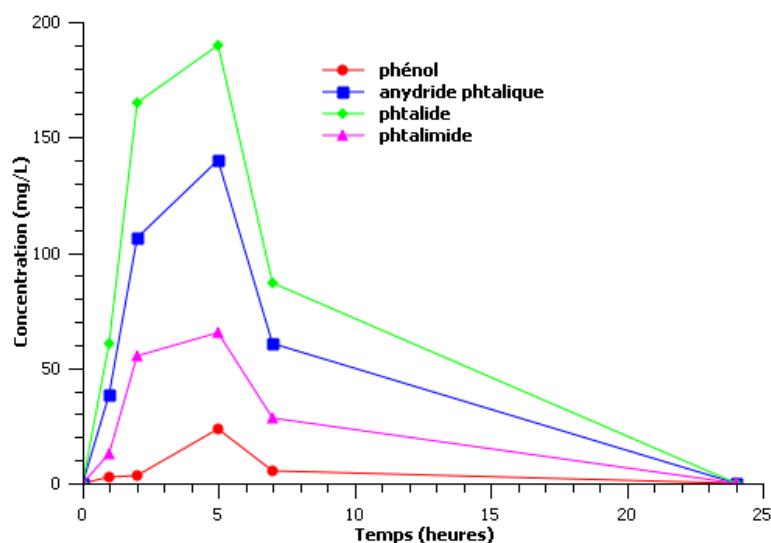
Dans le but d'identifier et quantifier les composés intermédiaires par GC/MS, la réaction de Fenton a été d'abord stoppée à un temps choisi en présence du thiosulfate de sodium. Les échantillons prélevés en fonction du temps ont fait l'objet ensuite d'une extraction dans le dichlorométhane (partie 8.2, chapitre II). L'identification des produits a été réalisée grâce aux spectres de masse : i) par comparaison avec les spectres de la librairie du National Institut of Standards and Technology (NIST), et ii) en comparant les temps de rétention et les principaux signaux ( $m/z$ ) obtenus avec ceux correspondants aux produits de référence.

A titre d'exemple, l'analyse GC/MS du prélèvement réalisé à  $t = 5$  h de (le m-crésol est utilisé ici comme étalon interne est représenté sur la Figure 35. Ainsi, nous avons pu identifier le phénol ( $t_r = 18,7$  min ;  $m/z = 94$ ) et les dérivés phtaliques tels que l'anhydride phtalique ( $t_r = 26,6$  min ;  $m/z = 148$ ), le phtalide ( $t_r = 27,9$  min ;  $m/z = 134$ ) et le phtalimide ( $t_r = 34,7$  min ;  $m/z = 137$ ). Ces composés ont aussi été identifiés par Stylidi et *al.* [65]. Ils sont à la fois générés par photocatalyse ( $\text{TiO}_2$ ) et par le procédé Fenton ( $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ) en milieu acide. Ceci s'explique par l'attaque du colorant par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  qui sont communs à ces deux procédés.



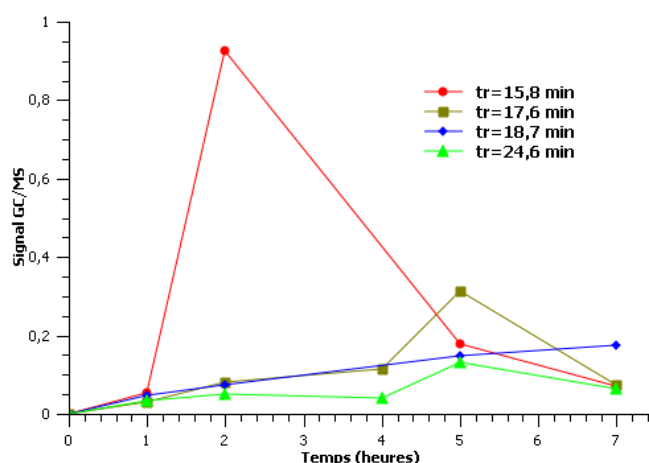
**Figure 35.** Analyse GC/MS d'un prélèvement à  $t = 5$  h après l'ajout de m-crésol.

L'évolution de la concentration de ces produits en fonction du temps, après étalonnage préalable est donnée Figure 36. Il est clairement visible que la concentration maximale des produits de dégradation est atteinte au bout de 5 heures de traitement. Ceci est en accord avec l'évolution spectrocinétique par UV-Vis, en particulier l'évolution des composés aromatiques ( $\lambda = 250$  nm). Au-delà de  $t = 7$  h, les produits de dégradation disparaissent progressivement du milieu réactionnel.



**Figure 36.** Evolution de la concentration des produits intermédiaires en fonction du temps.

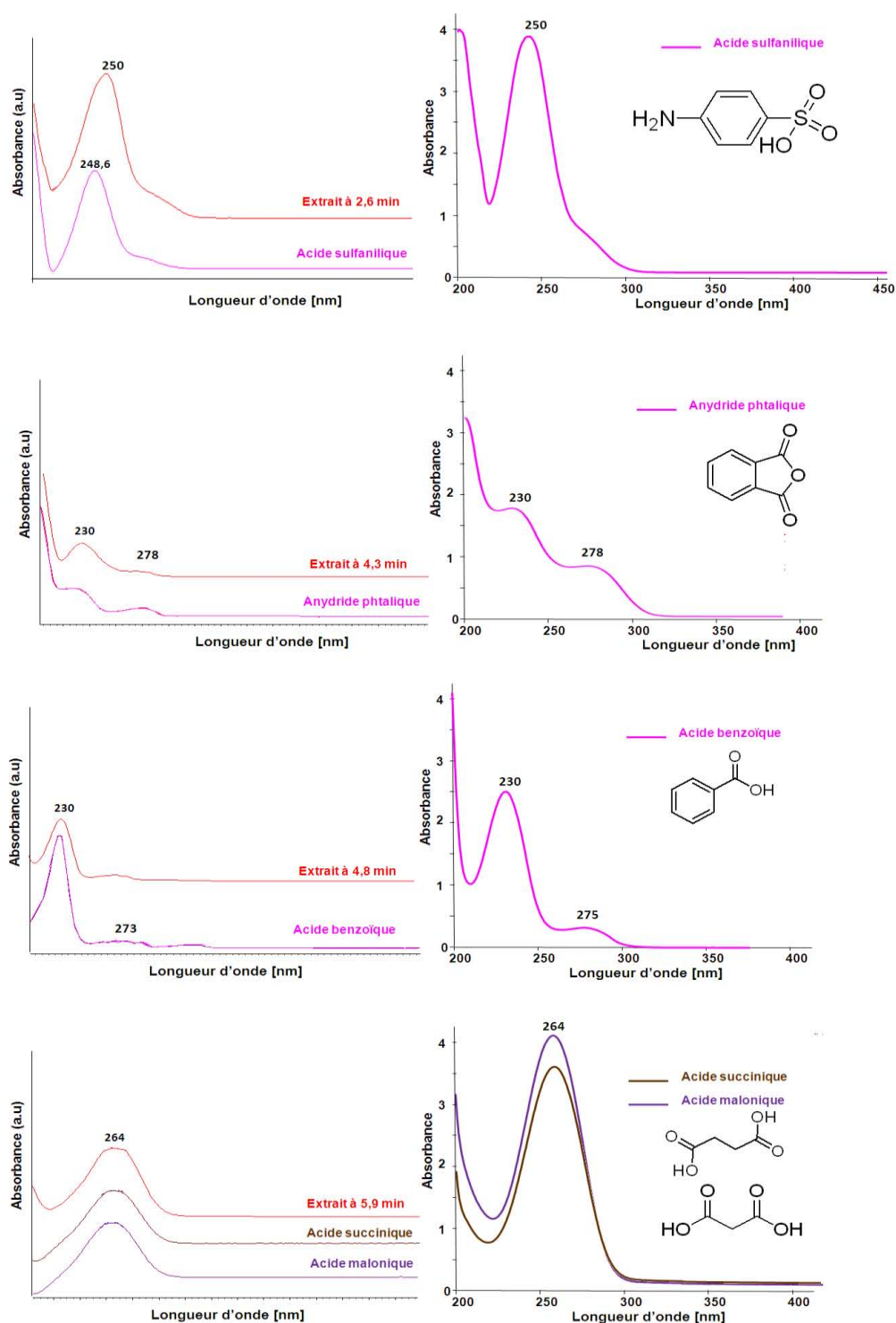
Cependant, il convient de signaler que d'autres composés ont été détectés à différents temps de rétention sans cependant pouvoir les identifier. Leur signal normalisé par celui de l'étalon interne (m-crésol) est représenté en fonction du temps sur la Figure 37. Les analyses GC/MS ne sont pas suffisantes pour identifier l'ensemble des produits en phase liquide, des analyses complémentaires en HPLC ont été réalisées afin de pouvoir identifier d'autres produits de dégradation.



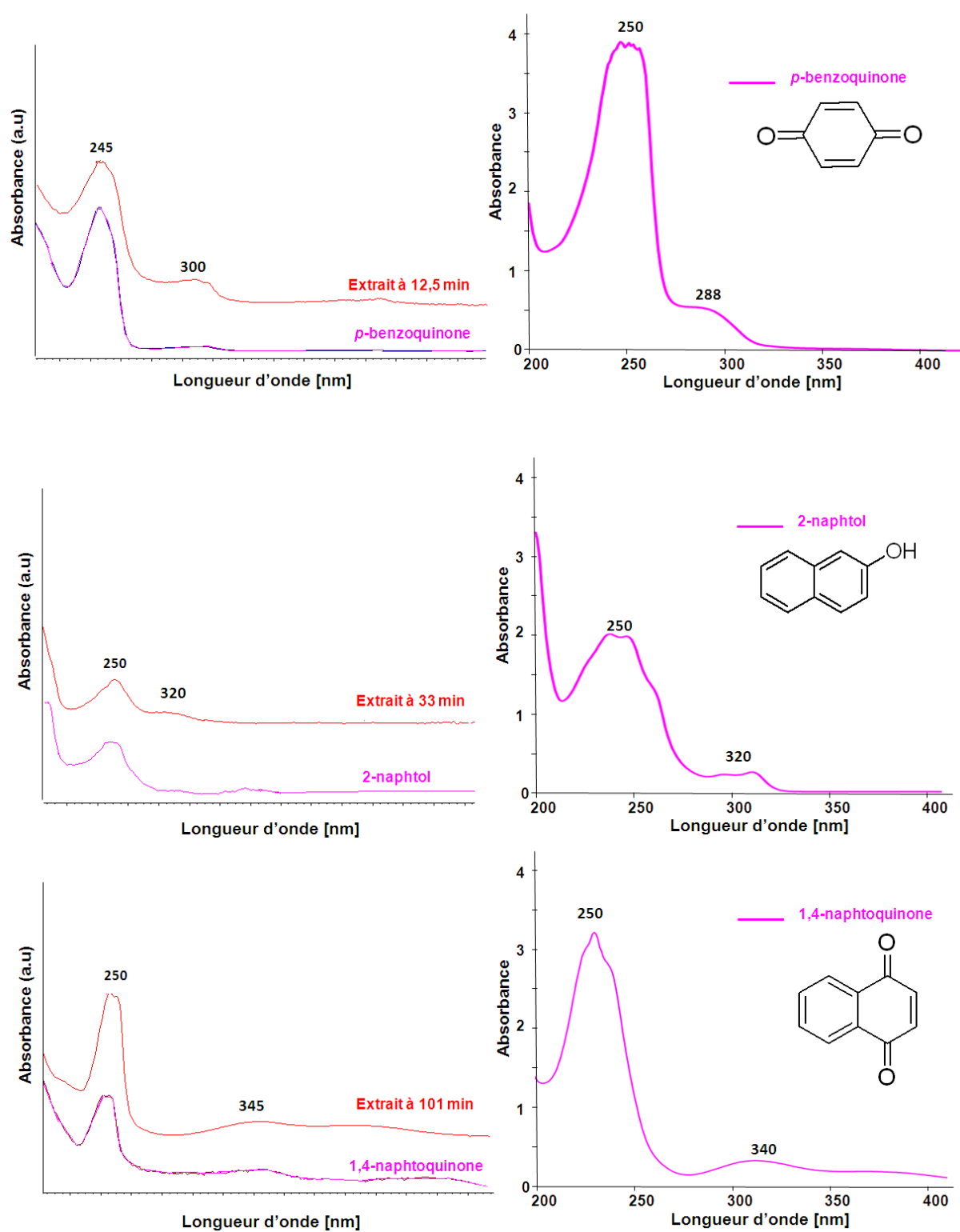
**Figure 37.** Evolution du signal GC/MS en fonction du temps pour certains produits de dégradation inconnus.

L'analyse HPLC, dans les conditions opératoires définies dans le chapitre II (partie 8.1), a donc permis d'identifier et de suivre la cinétique d'apparition de différents produits de dégradation. L'identification de produits de dégradation se fait par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-Visible avec ceux de composés standards (Fig. 38 et 39).





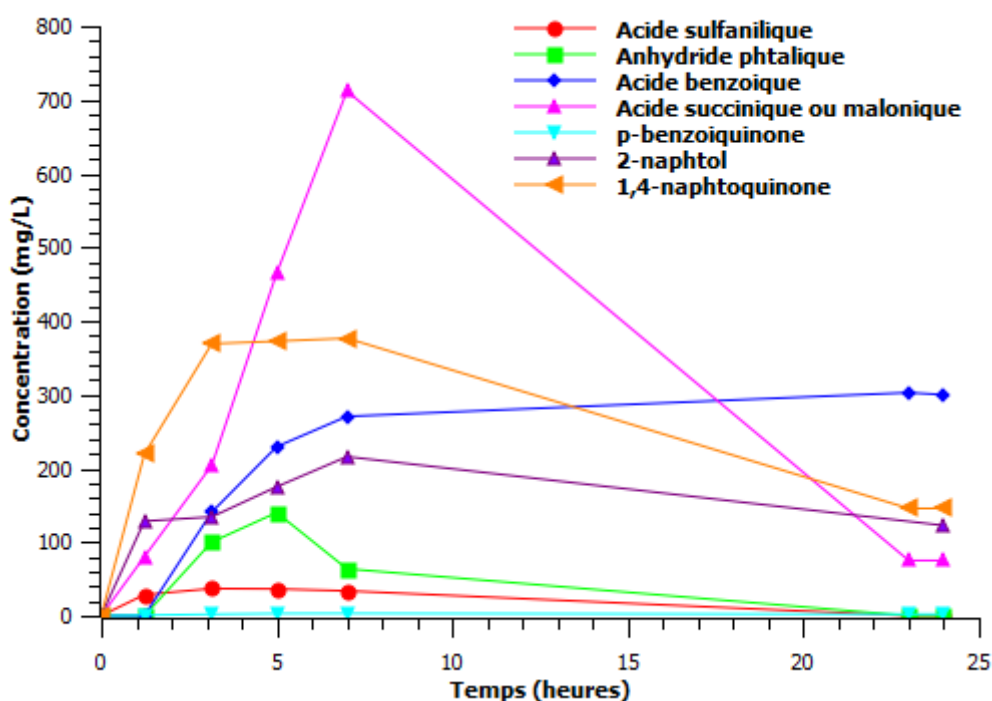
**Figure 38.** Identification de certains produits de dégradation par HPLC (gauche) et spectres UV-Vis de référence (droite).



**Figure 39.** Identification de produits de dégradation par HPLC (gauche) et spectres UV-Vis de référence (droite) (suite).

Les produits de dégradation identifiés sont : acide sulfanilique, anhydride phtalique, acide benzoïque, acide succinique ou malonique, *p*-benzoquinone, 2-naphtol et 1,4- naphtoquinone. Il est à noter que seul l'anhydride phtalique est en commun avec les analyses GC/MS. Les autres produits, n'ont pas été détectés par GC/MS dû à la limite de détection de l'appareil.

Suite à l'identification, un suivi cinétique des produits d'oxydation a également été réalisé. Leurs concentrations a été déterminées à partir du rapport d'intensité du produit identifié et le produit de référence (partie 8.1., chapitre II) à la longueur d'onde maximale correspondante. La Figure 40 représente l'évolution de la concentration des produits intermédiaires identifiés en fonction du temps de traitement.



**Figure 40.** Evolution de la concentration des produits intermédiaires en fonction du temps.

Les produits majoritaires qui se forment au début de la réaction de Fenton sont le 1,4-naphtoquinone, le 2-naphtol et l'acide benzoïque. Ces produits ont été aussi identifiés dans un autre contexte [65]. L'apparition plus au moins simultanée du 2-naphtol et de la 1,4-naphtoquinone laisse présager ainsi la rupture de la liaison azoïque ( $\text{N}=\text{N}$ ) sans cependant pouvoir détecter le 1-amino, 2-naphtol par HPLC. Ceci s'explique probablement par sa cinétique de disparition qui est très rapide. Toutefois, ce produit a été identifié par spectroscopie UV-Vis au bout d'une heure de dégradation. Ceci est en accord avec de nombreux travaux [65,68] qui ont plutôt privilégié la rupture de la liaison azo comme étape initiale de la dégradation d'OII par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . De plus, l'apparition de l'acide

sulfanilique en début de traitement, de l'anhydride phtalique (identifié également par GC/MS) et de *p*-benzoquinone avec des concentrations plus faibles, confirme cette voie réactionnelle.

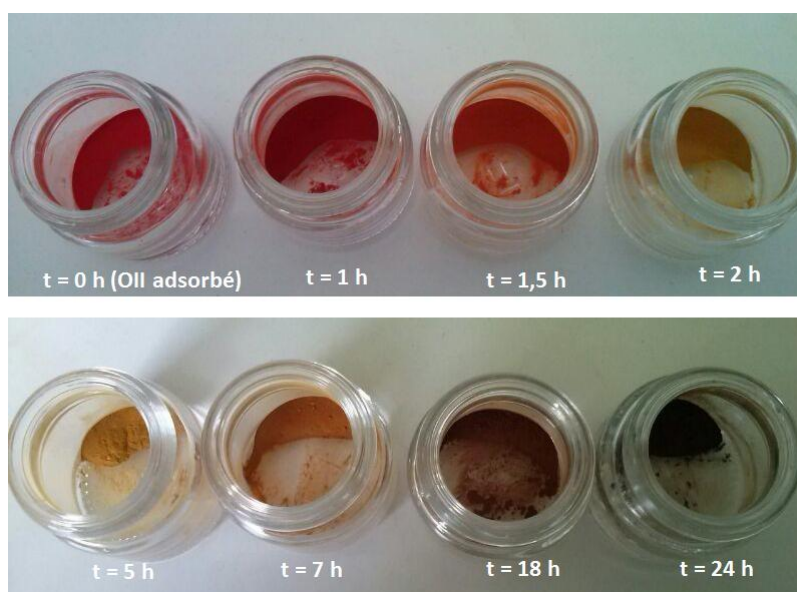
L'hydroxylation successive de ces composés aromatiques aboutit à la rupture et à l'ouverture du cycle aromatique pour former des composés aliphatiques (acide succinique ou malonique). Il est à noter qu'il est difficile de différencier entre l'acide succinique et l'acide malonique puisqu'ils présentent des structures chimiques et des spectres d'absorption très proches. Toutefois, la dégradation totale de la plupart des intermédiaires n'est pas obtenue même au bout de 24 heures. A ce stade, certains produits de dégradation demeurent présents dans le milieu réactionnel, ce qui est en accord avec l'analyse COT. L'identification et le suivi cinétique des différents acides aliphatiques et des ions inorganiques n'ont pu être étudiés par faute de temps.

## 7.2. En phase adsorbée

En parallèle avec les analyses effectuées en phase liquide, des analyses ont été effectuées en phase adsorbée afin de suivre l'évolution des sous-produits à la surface de l'oxyde de cérium en fonction du temps.

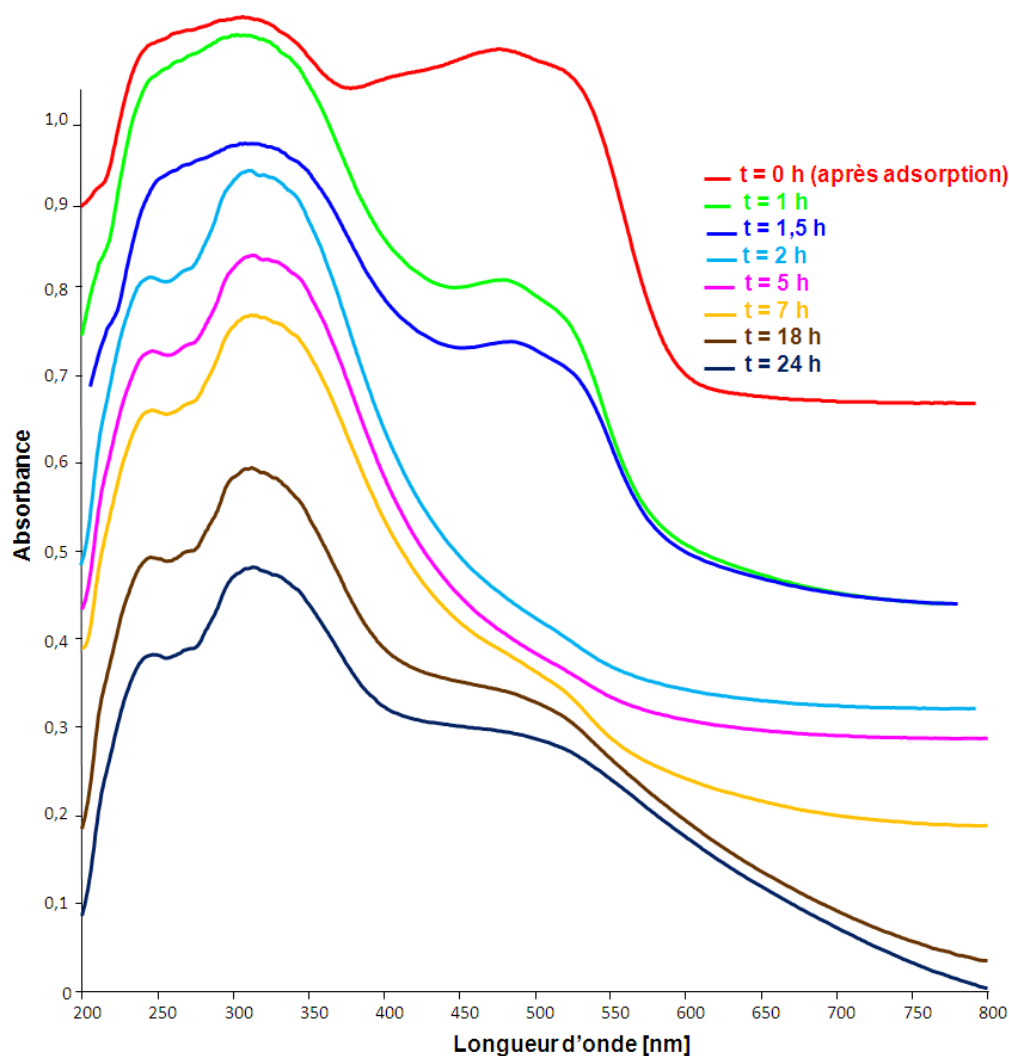
### 7.2.1. Suivi de l'évolution de l'Orange II adsorbé par DR/UV-Vis

L'évolution de la couleur de différents échantillons prélevés en fonction du temps est représentée sur la Figure 41.



**Figure 41.** Evolution de la couleur de l'OII à la surface du catalyseur en fonction de temps de traitement.

D'après la Figure 41, la couleur de l'échantillon change de l'orange/rouge (correspondant à l'adsorption du colorant) à jaune foncé au bout de 2-5 heures de la réaction. Après 7 heures de réaction, le catalyseur noircit progressivement. Afin de mieux comprendre ces résultats, les échantillons, dilués à 1 % dans le KBr, ont d'abord été analysés par DR-UV-Vis (Fig. 42).



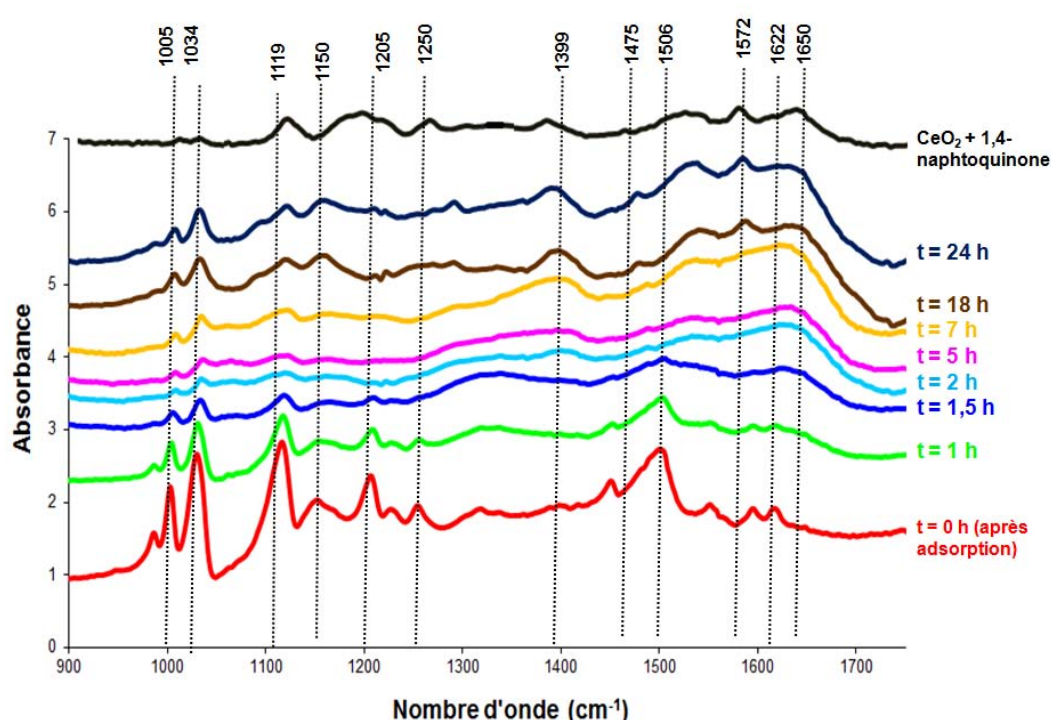
**Figure 42.** Evolution des spectres DR-UV-Vis de l'Orange II adsorbé à la surface de  $\text{CeO}_2$  en fonction du temps de traitement.

Il est difficile de suivre précisément l'évolution des bandes d'absorption présentes dans le domaine ultraviolet dû aux interférences spectrales avec le catalyseur lui-même. Toutefois, la dégradation en surface donne lieu à une diminution des bandes d'absorption dans le domaine de visible jusqu'à leur disparition complète au bout de 2 heures de traitement. Simultanément, une disparition quasi-totale de la bande azo est également observée en solution (Fig. 33(A)), suggérant ainsi que la dégradation de l'OII est initiée à la

surface du catalyseur. Au-delà de  $t = 7$  h, des nouvelles bandes d'absorption couvrant tout le domaine de visible apparaissent, en rapport avec le noircissement du catalyseur. Une couleur proche a été obtenue lors d'une expérience préliminaire de l'adsorption du composé 1,4-naphtoquinone sur  $\text{CeO}_2$ . Ainsi, il est possible que l'accumulation de ce composé (qui persiste également dans la solution (Fig. 40)), à la surface du catalyseur est à l'origine de la couleur observée.

### 7.2.2. Suivi de l'évolution de l'Orange II adsorbé par ATR/IR

L'évolution de l'Orange II adsorbé à la surface de l'oxyde de cérium a également été suivie par spectroscopie IR/ATR (Fig. 43) afin de compléter ces résultats.



**Figure 43.** Evolution du spectre ATR/IR de l'Orange II à la surface de la cérine en fonction du temps de dégradation.

La Figure 43 montre que l'intensité des bandes correspondantes à l'Orange II diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction jusqu'à leur disparition complète au bout d'environ 2 heures. En particulier, la disparition des bandes attribuées au groupe azo ( $1506$  et  $1475\text{ cm}^{-1}$ ) indique la rupture de cette liaison lors de la dégradation de l'Orange II. Après 7 heures de traitement, les bandes qui réapparaissent vers  $1506$ - $1650\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes des vibrations  $\text{C}=\text{C}$  aromatiques et  $\text{C}=\text{O}$ , respectivement. D'autres bandes sont observées vers  $1119$ - $1250\text{ cm}^{-1}$  et sont en partie attribuées aux vibrations  $\text{C}-\text{O}$ . Ces bandes sont proches de celles présentes sur le spectre de 1,4-naphtoquinone adsorbé sur  $\text{CeO}_2$  (Fig.



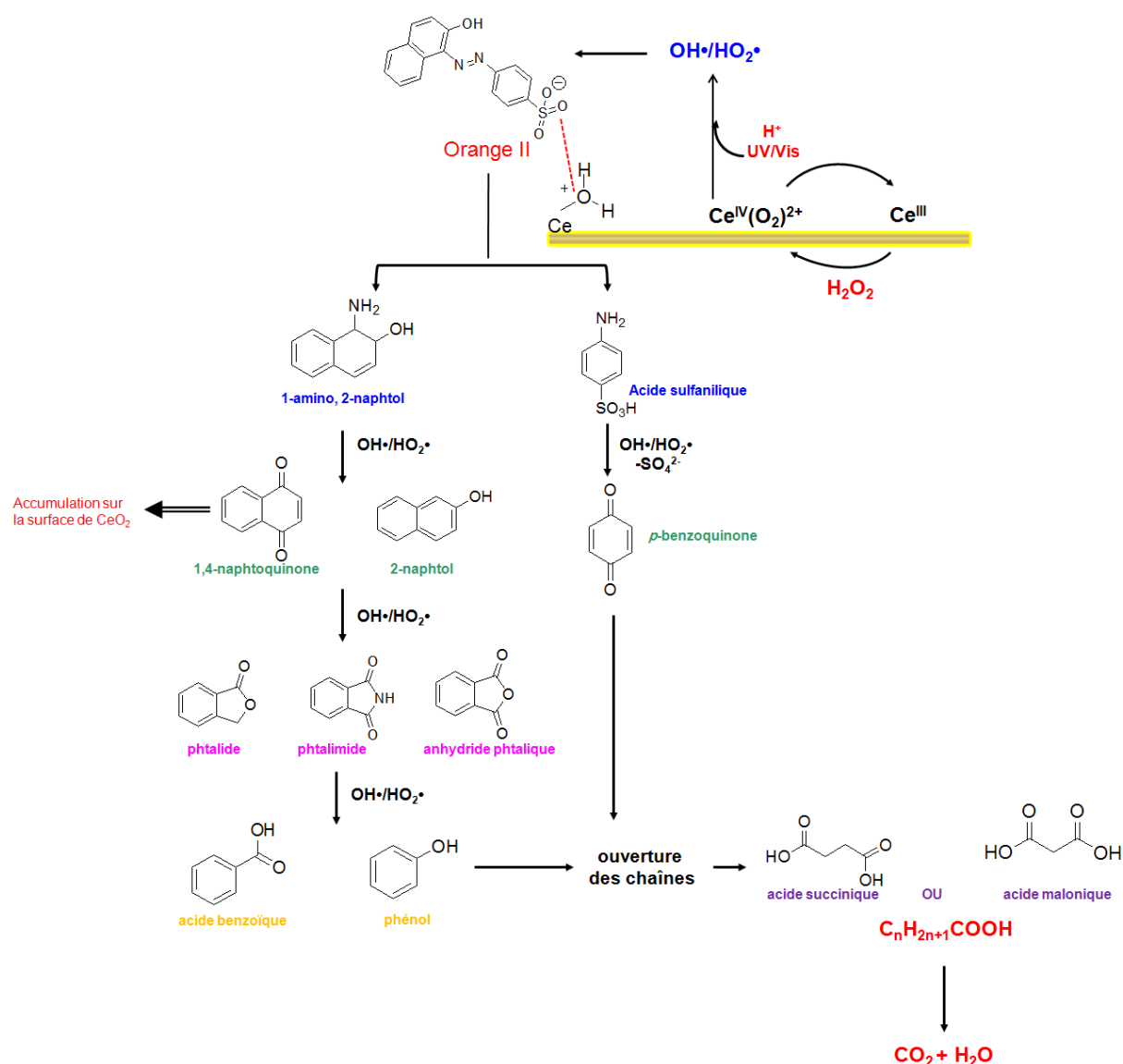
42) [69]. De plus, la couleur brune de cet échantillon est relative avec l'analyse DR-UV-Vis. Ainsi, il est possible de dire que l'accumulation de ce composé à la surface du catalyseur, qui demeure en certaine concentration en solution, est probablement à l'origine de noircissement de ce dernier. En fait, il a été démontré que la cérine peut réagir avec certains composés organiques tels que les acides phénoliques et/ou les quinones tout en formant des complexes de transfert de charge. Ceci est accompagné d'une réduction des ions  $\text{Ce(IV)}$  en  $\text{Ce(III)}$ , conduisant ainsi au changement de couleur de la cérine du jaune-pâle en brun foncé, ou encore en noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée [70]. Ainsi, les dérivés quinoniques formés lors de la dégradation de l'Orange II, notamment le 1,4-naphtoquinone, sont susceptibles de s'adsorber à la surface de  $\text{CeO}_2$  tout en formant des complexes et en réduisant les ions  $\text{Ce(IV)}$  en  $\text{Ce(III)}$ , ce qui pourrait expliquer la couleur observée. Finalement, la persistance de certaines bandes dans le domaine  $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  pourrait également être causée par l'adsorption d'ions sulfates pendant la minéralisation de l'OII.

### 7.3. Mécanisme global

L'identification des intermédiaires aromatiques et des acides aliphatiques lors de la dégradation d'Orange II ainsi que leur évolution au cours du temps, nous permet de proposer un mécanisme plausible pour la dégradation d'Orange II par le procédé Fenton sur  $\text{CeO}_2$  (Fig. 44). Par souci de simplification, nous n'avons pas considéré l'interaction entre l'Orange II et les espèces peroxy à la surface du catalyseur dans le mécanisme schématisé sur la Figure 43.

Par attaque des radicaux hydroxyles formés par décomposition des espèces Ce-peroxy, l'Orange II subit la rupture de la liaison azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) pour donner l'acide sulfanilique et le 1-amino 2-naphtol. L'acide sulfanilique se décompose en *p*-benzoquinone. L'hydroxylation de 1-amino, 2-naphtol par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  aboutit à la formation du 2-naphtol et de la 1,4-naphtoquinone, lesquels peuvent se transformer en dérivés phtaliques. Dans cette étude, nous avons pu identifier l'anhydride phtalique, le phtalide et le phtalimide. Ces produits se décomposent ensuite en phénol et acide benzoïque. Les formes obtenues sont instables dans ce milieu fortement oxydant et subissent des réactions d'ouverture du cycle aromatique menant ainsi à la formation des composés aliphatiques à chaîne courte tels que l'acide succinique ou malonique. Ces produits sont minéralisés en partie en eau et  $\text{CO}_2$ . En plus, le suivi de l'Orange II adsorbé à la surface de  $\text{CeO}_2$  en fonction du temps montre la rupture de la liaison azo dans les premières 2 heures parallèlement à la formation des autres produits de dégradation. Pour des temps de réaction plus avancés, la couleur du catalyseur devient brune

foncée due à l'accumulation des dérivés quinoniques à sa surface. De tels produits peuvent complexer le catalyseur par transfert de charge tout en réduisant une partie des ions Ce(IV) en Ce(III). Il est à noter que les intermédiaires aromatiques et les produits finaux identifiés au cours de cette étude sont en partie semblables à ceux détectés dans d'autres travaux de recherche [64,65,68]. En accord avec les observations de Ji et *al.* [21] lors de la photocatalyse de l'OII en présence de CeO<sub>2</sub>, l'arrêt de la réaction de Fenton au bout de certains temps est lié à l'accumulation des produits de dégradation, notamment le 1,4-naphtoquinone, et à l'adsorption d'ions sulfates à la surface du catalyseur.



**Figure 44.** Mécanisme séquentiel de minéralisation de l'OII proposé à partir de l'évolution des intermédiaires réactionnels identifiés lors du traitement par le procédé Fenton.



## 8. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'efficacité du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  dépend de nombreux paramètres. Malgré une cinétique accélérée à  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  et sous irradiation, la réaction de Fenton a été mise en œuvre, dans la plupart de cas, dans les conditions suivantes : i) en présence de  $\text{CeO}_2$  de grande surface spécifique ( $S_{\text{BET}} = 284\text{ m}^2/\text{g}$ ), une concentration de 1,5 g/L en catalyseur, un ajout de 0,12 M (2470  $\mu\text{L}$ ) de peroxyde d'hydrogène en une seule fois et après adsorption du colorant, un pH initial 3, et des expériences à l'obscurité et à température ambiante ( $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$ ). Dans ces conditions, 90 % de décoloration et 73 % de minéralisation ont été obtenues au bout de 2 et 24 heures, respectivement. La minéralisation incomplète du colorant s'explique par le défaut d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel ainsi que par l'accumulation de certains composés quinoniques à la surface du catalyseur.

D'autre part, l'adsorption de l'Orange II à la surface de la cérine est réversible et fortement dépendante du pH du milieu. La cinétique d'adsorption suit les modèles de pseudo-premier et second ordre, en décrivant une physisorption. L'isotherme d'adsorption de l'OII est parfaitement décrite par le modèle de Langmuir avec un recouvrement total de la surface et une grande affinité du catalyseur pour le colorant. Les analyses ATR/FTIR montrent que l'OII est adsorbée à la surface du catalyseur par des interactions électrostatiques entre le groupe sulfone ( $\text{SO}_3^-$ ) et la surface du catalyseur chargée positivement à pH acide. En revanche, l'eau oxygénée est préférentiellement chimisorbée sur les défauts de type  $\text{Ce(III)}-\square$ , qui à leur tour sont oxydés en  $\text{Ce(IV)}$  tout en formant un complexe de type  $\eta^2$ -peroxo bidentate ( $\text{Ce}(\text{O}_2)^{2+}$ ). Ces espèces sont les intermédiaires dans la dégradation du colorant en procédé Fenton. Elles peuvent se décomposer en radicaux hydroxyles à pH acide et/ou sous irradiation UV-visible, permettant ainsi l'oxydation des molécules organiques. La quantité des espèces Ce-peroxo est dépendante de certains paramètres : elle augmente ainsi avec l'augmentation de la surface spécifique et la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (jusqu'à une concentration optimale égale à 0,12 M). Un mécanisme détaillé d'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de la cérine a été proposé et discuté en détail dans cette étude.

Le mécanisme de dégradation d'Orange II, en phase liquide et à la surface du catalyseur, a été étudié par différentes techniques spectroscopiques (DR-UV-VIS et ATR/IR) et chromatographiques (HPLC/GC/MS). La protonation des espèces peroxo a été suggérée en présence de l'Orange II adsorbé à la surface du catalyseur. Par attaque radicalaire, l'Orange II subit une rupture de la liaison azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) pour former différents intermédiaires de

dégradation. Ces derniers ont été identifiés et l'évolution de leurs concentrations a été suivie en fonction du temps afin d'établir le mécanisme global de dégradation d'Orange II.

## Références

- [1] M. Mogensen, N. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63-94.
- [2] G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, R. T. Bakerd, S. Bernal, Surface and structural characterization of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 94 (1998) 3717-3726.
- [3] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*, Imperial College Press, London, 2001.
- [4] A.B. Sifontes, M. Rosales, F. J. Méndez, O. Oviedo, T. Zoltan, Effect of Calcination Temperature on Structural Properties and Photocatalytic Activity of Ceria Nanoparticles Synthesized Employing Chitosan as Template, *Journal of Nanomaterials*, 2013 (2013) 9 pages.
- [5] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states, *Catalysis Today* 50 (1999) 207.
- [6] V.A. Sadykov, V.V. Lunin, V.A. Matyshak, E.A. Paukshtis, A.Y. RaRazovskii, N.N. Bulgakov, J.R.H. Ross, The Reaction Mechanism of Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons in Excess Oxygen: Intermediates, Their Reactivity, and Routes of Transformation, *Kinetics and Catalysis*, 44 (2003) 379.
- [7] B.G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S.G. Huling, R.A. Brown. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: R.L. Siegrist, M. Crimi, and T.J. Simpkin (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer Science + Business Media, New York, 2011, pp. 33-88.
- [8] W. Cai, F. Chen, X. Shen, L. Chen, J. Zhang. Enhanced catalytic degradation of AO7 in the  $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  system with  $\text{Fe}^{3+}$  doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2010) 160-168.
- [9] F. Chen, X. Shen, Y. Wang, J. Zhang,  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  system catalytic oxidation mechanism study via a kinetics investigation to the degradation of acid orange 7, *Applied Catalysis B: Environmental* 121-122 (2012) 223- 229.
- [10] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121-135.
- [11] Thèse E.G. Heckert, The generation and scavenging of radicals via cerium and nanoceria, University of Central Florida, 2004.
- [12] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems I. E-pH Diagram for the  $\text{Ce HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  System, *Journal of Electrochemical Society*, 149 (2002) 149, C623-C630.
- [13] Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez, Oxygen Mobility in  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Compounds : Study by CO Transient Oxidation and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  Isotopic Exchange. *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 10999-11006.
- [14] E. Keshmirizadeh, R. Dideh khani, The Color Removal of Dye-Containing Wastewater by Cerium (IV) Sulfate from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Chemical Research*, 8 (2014) 7-14.
- [15] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, H. Fathi, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes, *Journal of Hazardous Materials, B* 136 (2006) 816-821.
- [16] M. Hugul, M. Apak, R. Dermirci, Modeling the kinetics of UV/hydrogen peroxide oxidation of some mono, di-, and trichlorophenols – *Journal of Hazardous Materials B* 7 (2000) 193-208.
- [17] T.R. Griffiths, M.J. Davies, H.V. Hubbard, Spectroscopic studies on single crystals having the Fluorite lattice, *Journal of Chemical Society Faraday II*, 4 (1976) 765.
- [18] S. Yabe, T. Sato, Cerium oxide for sunscreen cosmetics *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 7-11.
- [19] Thèse N.H. Saleh, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Université de Grenoble, 2012.
- [20] J. Ma, W. Song, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Y. Tang, Fenton degradation of organic compounds Promoted by dyes under visible irradiation, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 5810-5815.
- [21] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of  $\text{CeO}_2$  under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 148-154.
- [22] E.G. Heckert, S. Seal, W.T. Self, Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium, *Environmental Science and Technology*, 42 (2008) 5014-5019.
- [23] Y. Wang, X. Shen, F. Chen, Improving the catalytic activity of  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  system by sulfation pretreatment of  $\text{CeO}_2$ , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 381 (2014) 38- 45.
- [24] P.A. Deshpande, D. Jain, G. Madras, Kinetics and mechanism for dye degradation with ionic Pd-substituted ceria, *Applied Catalysis A : General*, 395 (2011) 39-48.
- [25] P. Janos, T. Hladik, M. Kormunda, J. Ederer, M. Sastny, Thermal treatment of cerium oxide and its properties : adsorption ability versus degradation efficiency, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014 (2014) 12 pages.
- [26] R. Di Monte, J. Kaspar, Nanostructured  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  mixed oxides, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 633-648.
- [27] Y. Xue, Q. Luan, D. Yang, X. Yao, K. Zhou, Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 115, 4433-4438.

- [28] C. Xu, X. Qu, Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications, *NPG Asia Mater.* 6 (2014) 1884-4057.
- [29] C. Korsvik, S. Patil, S., Seal, W.T. Self, Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles, *Chemical Communication* 10 (2007) 1056–1058.
- [30] I. Celardo, J.Z. Pedersen, E. Traversa, L. Ghibelli, Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles. *Nanoscale* 3 (2011) 1411–1420.
- [31] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L. M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 10–26.
- [32] A. Vogler, H. Kunkely, Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states, *Inorganica Chimica Acta*, 359 (2006) 4130-4138.
- [33] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, L.Katta, Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria-praseodymia solid solutions, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 15882–15890.
- [34] S. Tsunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse  $\text{CeO}_2$ -x nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 1318.
- [35] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, A. Kasuya, Origin of the blue shift in ultraviolet absorption spectra of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$ -x particles. *Materials Transactions JIM*. 41 (2000) 104-1107.
- [36] V.V. Pushkarev, V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri, Probing defect sites on the  $\text{CeO}_2$  surface with dioxygen, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 5341-5348.
- [37] P. Esteves, Y. Wu, C. Dujardin, M.K. Dongare, P. Granger, Ceria–zirconia mixed oxides as thermal resistant catalysts for the decomposition of nitrous oxide at high temperature, *Catalysis Today* 176 (2011) 453–457.
- [38] Y. Lee, G. He, A.J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I.P. Herman, Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle  $\text{CeO}_{2.6}$  and  $\text{Au-CeO}_{2.6}$  during CO Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 12952–12955.
- [39] A. Vogler, H. Kunkely, Photochemistry of peroxo complexes induced by LMCT, MLCT and peroxide IL/LLCT excitation, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 1622-1626.
- [40] B. Herschend, M. Baudin, K. Hermansson, Electronic structure of the  $\text{CeO}_2$  (1 1 0) surface oxygen vacancy, *Surface Science*, 599 (2005) 173.
- [41] M. Daniel, S. Loridant, Probing reoxidation sites by in situ Raman spectroscopy : differences between reduced  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Pt/CeO}_2$ , *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (2012) 1312-1319.
- [42] S. Mochizuki, F. Fujishiro, S. Kano, Photo-induced spectral change in  $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ -based solid solution at room temperature, *Physica B* 404 (2009) 4858-4861.
- [43] A. Hiroki, J.A. LaVerne, Decomposition of hydrogen peroxide at water–ceramic oxide interfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 3364-3370.
- [44] S.S. Lee, W. Song, M. Cho, H.L. Puppala, P. Nguyen, H. Zhu, L. Segatori, V. Colvin, Antioxidant properties of cerium oxide nanocrystals as a function of nanocrystal diameter and surface coating, *ACS Nano* 7 (2013) 9693-9703.
- [45] F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin, P.R. Curtis, The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1770-1780.
- [46] L. Marcal, E. H. de Faria, M. Saltarelli, P. S. Calefi, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi,  $\text{TiO}_2$  Prepared by the sol-gel process as adsorbents of the azo-dye Orange II, *Industrial Engineering Chemical Research*, 50 (2011) 239–246.
- [47] M. Styliadi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 271–286.
- [48] J. Bandara, J. A. Mielczarski, J. Kiwi, Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate, *Langmuir*, 15 (1999) 7670–7679.
- [49] J. Park, J.R. Regalbuto, A simple accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness, *Journal of Colloid and Interface Science* 175 (1995) 239- 252.
- [50] S. Yang, M. Besson, Claude Descorme, Catalytic wet air oxidation of formic acid over  $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts at low temperature and atmospheric pressure, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 282–288.
- [51] L. Abramian, H.El-Rassy, Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highlyporous titania aerogel, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 403–410.
- [52] B. Sivakumar, S. Karthikeyan, C. Kannan, Kinetic, isotherm and thermodynamic modeling of sorption of Acid Orange 7 on to balsamodendroncaudatum wood waste activated Carbon, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 1 (2012) 2278-0181.
- [53] F.A. Dawodu, G.K. Akpomie, I.C. Ogbu, Isotherm modeling on the equilibrium sorption of Cadmium (II) from solution by Agbani Clay, *International Journal of Multidisciplinary Science and Engineering*, 3 (2012) 14 pages.

- [54] A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, S.S. Al-Deyab, M. Messali, Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamic Adsorption Studies of L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride As Copper Corrosion Inhibitor In Nitric Acid 2M, *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011) 6261 – 6274.
- [55] H. Giles, T. McEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 4 (1960) 3973-3993.
- [56] W. Feng, D. Nansheng, H. Helin, Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere* 41 (2000) 1233.
- [57] A.S. Ozen, P. Doruker, V. Aviyente, Effect of cooperative hydrogen bonding in azo-hydrazone tautomerism of azo dyes, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 13506-13514.
- [58] J. Choi, S.H. Kim, W. Lee, J.B. Chang, J.W. Namgoong, Y.H. Kim, S.H. Han, J. P. Kim, The influence of aggregation behavior of novel quinophthalone dyes on optical and thermal properties of LCD color filters, *Dyes and Pigments* 101 (2014) 186-195.
- [59] A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera, B.K. Mishra, G.B. Behera, Cyanines during the 1990s: a review, *Chemical Review* 100 (2000) 1973-2012.
- [60] C.E. Clarke, K.L. Johnson, Oxidative breakdown of acid orange 7 by a manganese oxide containing mine waste: Insight into sorption, kinetics and reaction dynamics, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 13-20.
- [61] B. Sun, Y. Zhao, J.G. Wu, Q.C. Yang, G.X. Xu, Crystal structure and FT-IR study of cesium 4-methylbenzenesulfonate, *Journal of Molecular Structure* 470 (1998) 63-66.
- [62] B. Meunier, *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*, Springer, 4 (2003) 323 pages.
- [63] M. Costas, M. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Dioxygen activation at mononuclear nonheme iron active sites: enzymes, models, and intermediates, *Chemical Review*, 104 (2004) 939-986.
- [64] J. Bandara, J. Kiwi, Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II, *New Journal of Chemistry*, 23 (1999), 717.
- [65] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 271–286.
- [66] H.Z. Zhao, Y. Sun, L.N. Xu, J.R. Ni, Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway, *Chemosphere* 78 (2010) 46-51.
- [67] O. SoonAn, T. Eiichi, H. Makoto, H. Tadashi, Combination of adsorption and biodegradation processes for textile effluent treatment using a granular activated carbon-biofilm configured packed column system, *Journal of Environmental Science* 20 (2008) 952-956.
- [68] Joseph J.M., Destailats H., Hung H., Hoffman M.R., The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: Rate enhancements via Fenton's reactions, *Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 8930-8935.
- [69] V. P. Glazunov, D. V. Berdyshev, Assignments and forms of stretching vibrations of 1,4-naphthoquinone carbonyl groups, *Journal of Applied Spectroscopy*, 79 (2012) 675-686.
- [70] E. Sharpe, T. Frasco, D. Andreescu, S. Andreescu, Portable ceria nanoparticle-based assay for rapid detection of food antioxidants (NanoCerac), *Analyst* 7 (2013) 249–262.

## CHAPITRE IV :

Dégradation d'un mélange de deux colorants en présence de  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

### Introduction

Les industries textiles utilisent principalement des matrices complexes contenant plusieurs colorants [1]. La diversité structurale des colorants dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de leur charge (colorants anioniques ou acides « porteurs de groupes sulfones », cationiques ou basiques « contenant de groupes amines quaternaires » et dispersifs) [2]. L'hétérogénéité de ces effluents fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisant les seuils imposés par les normes environnementales après traitement par les techniques utilisées.

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination d'un mélange des colorants textiles sont les méthodes physico-chimiques, et plus particulièrement, la coagulation-floculation. Les coagulants inorganiques (ex. sel du Fe ou d'Al) sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles, mais, d'une part, ces méthodes déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées et, d'autre part, elles ne sont pas efficaces en ce qui concerne les colorants cationiques [1]. Ces dernières années, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). La plupart de ces procédés sont appliqués sur des solutions renfermant un seul colorant, par contre les études concernant le traitement d'un mélange de colorants sont très limitées [3,4,5,6]. Dans ce contexte, le procédé Fenton classique ( $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a montré son efficacité pour la dégradation des colorants portants la même charge [7,8,9]. Par ailleurs, Chen et *al.* [10] ont étudié la dégradation d'un mélange de deux colorants de charge opposée (Orange II et Vert de Malachite) en présence du système ( $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ils ont démontré que la dégradation du Vert de Malachite est améliorée en présence d'Orange II dans le milieu réactionnel. Selon le mécanisme proposé, ce comportement dérive du fait que l'Orange II ou certains des produits de dégradation peuvent réagir avec le fer ferrique pour accélérer la régénération des ions  $\text{Fe(II)}$  et ainsi la formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

Toutefois, le traitement des rejets textiles, compte tenu de la composition très hétérogène de ceux-ci et de leur grande concentration ( $> 200 \text{ mg/L}$ ), demandera toujours une combinaison de plusieurs traitements afin de réduire les concentrations de colorants en solution. Récemment, Gunta et *al.* [11] ont montré que la combinaison successive de la coagulation-floculation (en présence du sel d'aluminium) avec le procédé Fenton



( $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) permet d'éliminer, de manière efficace, un mélange de 5 colorants anioniques. Toutefois et à notre connaissance, l'élimination d'un mélange de colorants de charges opposées par combinaison de coagulation/floculation et du procédé Fenton hétérogène en une seule étape, n'a pas encore été explorée dans la littérature.

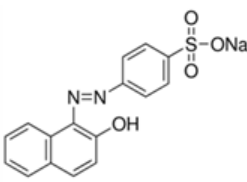
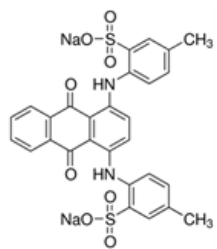
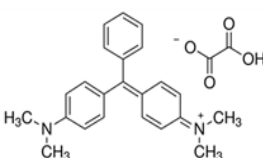
L'objectif de ce chapitre sera d'évaluer l'efficacité du système Fenton  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  pour le traitement des eaux contenant un mélange de deux colorants portant la même charge ou de charge opposée. Trois polluants modèles ont été choisis dans cette étude : l'Orange II (OII) et l'Acide Vert 25 (AV 25) deux colorants anioniques et le Vert de Malachite (VM) comme colorant cationique. Les mélanges binaires ont été préparés à partir de 500 mg/L de chaque colorant : i) un mélange de deux colorants de même charge, noté OII/AV 25, et ii) un mélange de deux colorants de charge opposée, noté OII/VM. Dans un premier temps, une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption des colorants pris séparément à la surface de l'oxyde de cérium sera d'abord abordée. Ensuite, les cinétiques d'adsorption et de dégradation des colorants individuels et/ou en mélange binaire seront ensuite évaluées.

### **1. Etude préliminaire sur l'adsorption des colorants individuels**

L'adsorption à la surface du catalyseur étant une étape initiale et primordiale à l'oxydation du colorant, nous avons donc commencé par une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants pris séparément à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Les essais d'adsorption ont été réalisés avec 500 mg/L de la solution colorée, 1,5 g/L de  $\text{CeO}_2$  à l'obscurité et à  $T = 22^\circ\text{C}$ . Les mesures ont été effectuées aux longueurs d'onde 484, 610 et 617 nm caractéristiques de l'OII, de l'AV 25 et du VM, respectivement (Tableau 1). Ces valeurs ont été choisies de telle sorte que les bandes d'absorption des colorants n'interfèrent pas entre eux en cas de mélanges (chapitre II, partie 4.1).



**Tableau 1.** Caractéristiques des colorants textiles commerciaux.

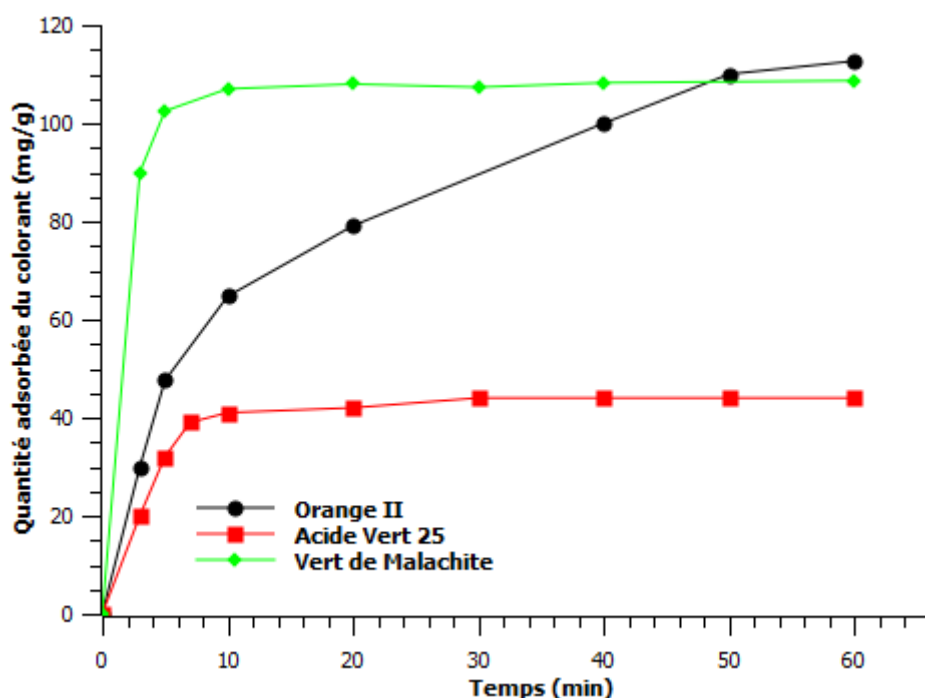
Colorant	Structure chimique	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub> <sup>1</sup>	λ <sub>analyse</sub> (nm)	V <sub>H2O2</sub> (μL) <sup>2</sup>
Orange II (OII)		350,32	pK <sub>a1</sub> = 1 pK <sub>a2</sub> = 11	484	1240
Acide Vert 25 (AV 25)		622,58	- 0,6	610	1160
Vert de Malachite (VM)		463,50	6,9	617	1230

<sup>1</sup>pK<sub>a</sub> issu des références [12,13,14].<sup>2</sup>Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> théorique nécessaire à la minéralisation totale du colorant (voir partie 5.1., chapitre II).

### 1.1. Cinétiques d'adsorption

Cette étude a pour objectif de déterminer l'équilibre d'adsorption ainsi que les modèles cinétiques qui décrivent au mieux l'adsorption des colorants sur le CeO<sub>2</sub>. La valeur de pH a été fixée à 3 pour les tests d'adsorption et de dégradation pour pouvoir comparer avec les résultats obtenus dans le chapitre III. La Figure 1 représente les cinétiques d'adsorption de l'OII, de l'AV 25 et du VM à la surface du catalyseur.

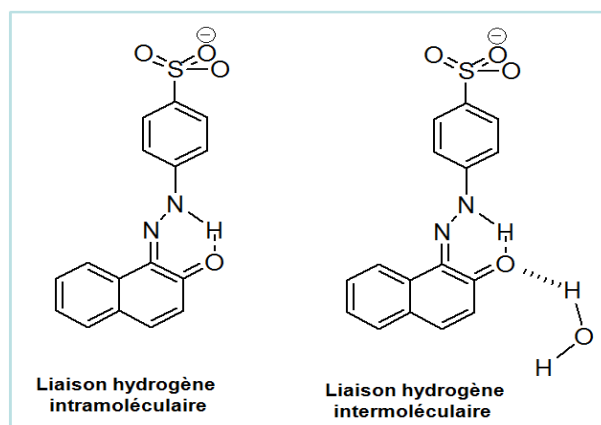
L'équilibre d'adsorption de l'AV 25 et du VM à la surface de CeO<sub>2</sub> est obtenu rapidement au bout de 5-10 minutes, alors qu'un temps de 60 minutes est nécessaire pour établir l'équilibre d'adsorption de l'Orange II. Ces résultats pourraient être expliqués par la présence des groupes OH au sein de la molécule d'Orange II qui favorise la formation des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires, ce qui peut ralentir la diffusion du colorant vers les sites d'adsorption et conduit donc à une cinétique d'adsorption plus lente [15].



**Figure 1.** Cinétiques d'adsorption des colorants individuels sur la cérine. Conditions :  $[\text{OII}] = 500$  mg/L, catalyseur = 1,5 g/L, à l'obscurité, pH = 3 et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

En fait, Ozen et *al.* [16] ont démontré, par calcul DFT, la présence de deux types de liaisons hydrogènes pour les molécules d'Orange II :

- i. les liaisons hydrogènes intramoléculaires qui sont établies par délocalisation du proton du groupe hydroxyle vers la liaison azo (Fig. 2). A haute concentration (500 mg/L) et dans l'eau, 90 % de l'Orange II sera présent sous forme d'hydrazone en solution.
- ii. les liaisons hydrogènes intermoléculaires qui peuvent être formées entre les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  du solvant et les groupes OH attachés à l'Orange II (Fig. 2).



**Figure 2.** Liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires de l'Orange II.

Deux modèles ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption des colorants textiles : le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre (partie 4.3, chapitre II). Les régressions linéaires (pour les 10-20 premières minutes) sont représentées dans l'annexe VII et les constantes cinétiques correspondantes sont résumées dans le Tableau 2.

**Tableau 2.** Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour les colorants pris séparément.

	Valeurs expérimentales	pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
	$q_{\text{exp}}^{\text{a}}$ (mg/g)	$q_1^{\text{b}}$ (mg/g)	$k_1^{\text{c}}$ $\cdot 10^{-1}(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_2^{\text{b}}$ (mg/g)	$k_2^{\text{c}} \cdot 10^{-3}$ (g. $\text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^{2d}$
OII	112,6	87	0,5	0,950	107,5	1,3	0,992
AV 25	44,0	49	3,0	0,959	45,6	11,2	0,992
MG	108,6	55	3,6	0,960	111,2	16,9	0,999

<sup>a</sup>  $q_{\text{exp}}$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement.

<sup>b</sup>  $q_1$  et  $q_2$  sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre déterminées par les modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et pseudo-second-ordre, respectivement.

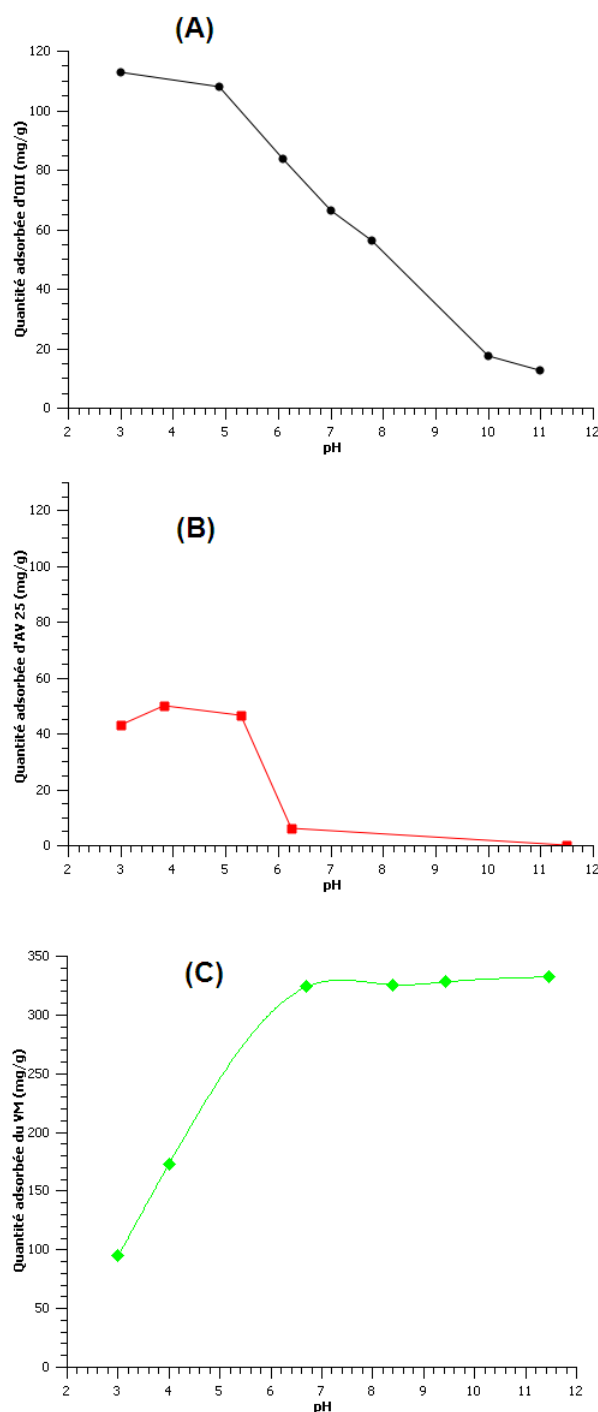
<sup>c</sup>  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de la vitesse du pseudo premier-ordre et du pseudo second-ordre, respectivement.

<sup>d</sup>  $R^2$  coefficient de corrélation.

En comparant les données du Tableau 2, la modélisation de la cinétique d'adsorption des trois colorants par le modèle de pseudo-second ordre présente des coefficients de corrélation très proches de 1 et des capacités d'adsorption proches des valeurs expérimentales, contrairement au modèle de pseudo-premier ordre. On en déduit que l'adsorption des colorants est mieux décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les cinétiques d'adsorption de l'OII, de l'AV 25 et du VM sur différents adsorbants ont déjà été décrites dans la littérature par le modèle de pseudo-second ordre [17,19]. Ces auteurs ont relié la validation de ce modèle à une chimisorption. Toutefois, il est difficile de conclure sur la nature du processus d'adsorption en se basant seulement sur les modèles cinétiques [18], il faut examiner à la fois la réversibilité du processus d'adsorption ainsi que l'énergie d'adsorption (notée  $E$ ). La modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants (détaillée dans la partie suivante) à l'aide de l'équation de Langmuir permet d'estimer la valeur de  $E$ . Pour les trois colorants, les valeurs de  $E$  sont inférieures à 40 kJ/mol. Ceci nous permet de supposer que l'adsorption des trois colorants à la surface de  $\text{CeO}_2$  est plutôt physisorption, sans cependant exclure la possibilité d'une chimisorption.

## 1.2. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption des colorants individuels a été étudiée dans l'intervalle de pH de 3 à 11,5. Pour chaque valeur du pH, les mesures ont été effectuées après 60 minutes d'agitation correspondant au temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3.



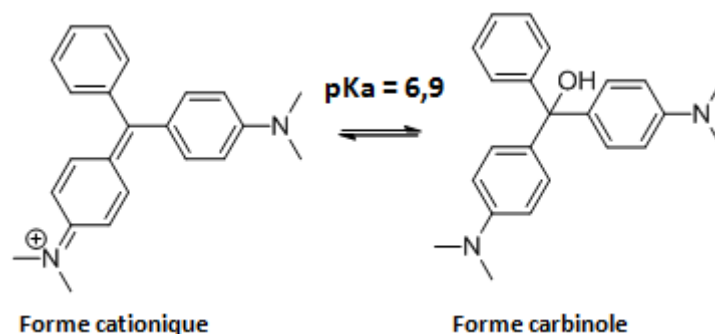
**Figure 3.** Effet du pH sur l'adsorption (A) d'OII, (B) d'AV 25 et (C) du VM à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ , à l'obscurité et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

L'effet du pH sur l'adsorption de l'Orange II (Fig. 3(A)) a déjà été discuté en détail dans le chapitre III (partie 5.1.). Concernant l'Acide Vert 25 (Fig. 3(B)), les résultats montrent que la quantité maximale d'adsorption est obtenue en milieu acide (50 mg/g à  $\text{pH} = 4$ ). Au-delà de  $\text{pH} = 5$ , une forte diminution de l'adsorption est observée. Ce comportement peut être expliqué en se basant sur le Point de Charge Nulle de l'oxyde de cérium ( $\text{PCN} = 6,11$ ) et la forme du colorant en fonction du pH.

En fait, l'AV 25 existe sous différentes formes acido-basiques en fonction du pH. Ce colorant tend à avoir une valeur de  $\text{pK}_a$  de l'ordre de -0,6 pour la déprotonation des deux groupes sulfones (Tableau 1). Ainsi, la forme complètement déprotonnée notée  $(\text{R}(\text{Aryl})^-(\text{SO}_3^-)_2)$  est la forme prépondérante dans la gamme du pH comprise entre 3 et 11,5. En milieu acide, la surface du catalyseur est chargée positivement, tandis que le colorant est sous sa forme déprotonnée, ce qui favoriserait l'adsorption du colorant à la surface du catalyseur. Par contre, pour des valeurs de  $\text{pH} > \text{PCN}$ , la surface de  $\text{CeO}_2$  est chargée négativement, et donc susceptible de repousser les anions du colorant. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zhang et *al.* [19] lors de l'adsorption de l'AV 25 sur la paille chimiquement modifiée. Il est à noter que la quantité adsorbée de l'AV 25 à  $\text{pH} = 3$  ( $q_{\text{exp}} = 44 \text{ mg/g} = 0,07 \text{ moles/g}$ ) est approximativement 3 fois plus petite que celle obtenue pour l'Orange II ( $q_{\text{exp}} = 112,6 \text{ mg/g} = 0,24 \text{ moles/g}$ ). Ceci est dû à l'effet stérique de l'AV 25 et à sa structure chimique, notamment la présence d'un groupe sulfone de plus par rapport à l'Orange II (Tableau 1).

La Figure 3(C) montre l'effet du pH sur l'adsorption du Vert du Malachite. Contrairement aux colorants anioniques, la capacité d'adsorption du VM augmente avec l'augmentation du pH du milieu. Pour un  $\text{pH} > 7$ , les quantités adsorbées du colorant ( $q_{\text{exp}} = 332 \text{ mg/g}$ ) à la surface de l'oxyde de cérium sont maximales. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'aux faibles valeurs du pH, la surface de  $\text{CeO}_2$  ( $\text{pH} < \text{PCN} = 6,11$ ) ainsi que le Vert de Malachite ( $\text{pK}_a = 6,9$ ) (Fig. 4) sont chargés positivement. Cela a pour effet de repousser les molécules du colorant par les sites cationiques de l'adsorbant. Lorsque le pH est basique ( $\text{pH} > 7$ ), la surface du catalyseur se charge négativement, alors que le Vert de Malachite est sous sa forme carbinole (Fig. 4), ce qui favoriserait l'adsorption du Vert de Malachite à la surface de la cérine. Les mêmes comportements ont été obtenus lors de l'adsorption du VM en fonction du pH à la surface de la cellulose, de la silice et de l'alumine [20,21].

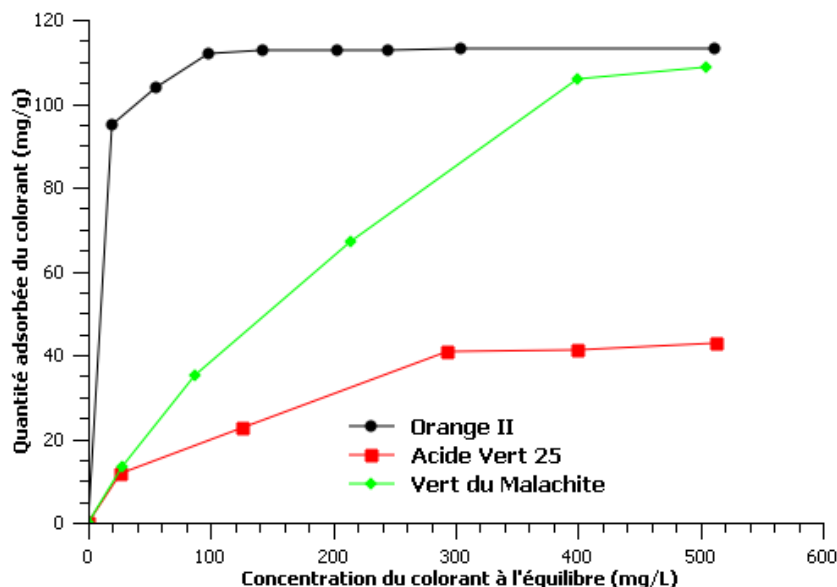
En résumé, les quantités maximales d'adsorption des colorants anioniques sont obtenues en milieu acide, et l'adsorption du VM n'est pas négligeable dans ce domaine.



**Figure 4.** Formes du Vert de Malachite en fonction du pKa.

### 1.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des trois colorants à la surface de  $\text{CeO}_2$  ont été réalisées pour des concentrations initiales variant de 25 à 500 mg/L. Les mesures ont été effectuées après un temps d'équilibre d'adsorption de 60 minutes. La Figure 5 montre que l'isotherme d'adsorption de l'Orange II décrit une interaction forte avec la surface de l'oxyde de cérium aux faibles concentrations. Ceci se traduit par une pente à l'origine très élevée. En revanche, de faibles interactions sont observées lors de l'adsorption de l'AV 25 et du VM à la surface du catalyseur. A mesure que la concentration initiale de ces deux colorants augmente, la quantité adsorbée augmente graduellement pour tendre vers un plateau correspondant aux quantités maximales adsorbées. Selon la classification de Giles et *al.* [22], la présence d'un plateau horizontal sur les isothermes de trois colorants est caractéristique d'une adsorption essentiellement monocouche décrite par une isotherme de Langmuir (proche de l'isotherme d'adsorption du type I en phase gazeuse). Ce modèle suppose que les sites d'adsorption sont iso-énergétiques à la surface de l'adsorbant et que les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables.



**Figure 5.** Isothermes d'adsorption des trois colorants à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Conditions :  $[\text{OII}] = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ , à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Afin de vérifier la validité de modèle de Langmuir, les résultats expérimentaux ont été modélisés par l'équation de Langmuir (partie 4.4, chapitre II). Les coefficients obtenus à partir des transformées linéaires (Annexe VII) sont regroupés dans le Tableau 3.

**Tableau 3.** Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants selon le modèle de Langmuir.

	Modèle de Langmuir					
	Valeurs expérimentales					
	$q_{\text{exp}}^{\text{a}}$ (mg/g)	$q_{\text{m}}^{\text{b}}$ (mg/g)	$K_{\text{L}}^{\text{c}}$ (L/g)	$\theta^{\text{d}}$	$E^{\text{e}}$ (kJ/mol)	$R^{2\text{d}}$
OII	112,6	109,9	1300	1,02	17,6	0,966
AV25	44,0	45,7	13	0,96	6,3	0,979
VM	108,6	185,2	3	0,58	2,7	0,999

<sup>a</sup>  $q_{\text{exp}}$  (mg/g) est la quantité maximale adsorbée expérimentalement.

<sup>b</sup>  $q_{\text{m}}$  (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

<sup>c</sup>  $K_{\text{L}}$  (L/g) est la constante d'équilibre d'adsorption du colorant à la surface du catalyseur.

<sup>d</sup>  $\theta = q_{\text{exp}}/q_{\text{m}}$  est le taux de recouvrement du colorant à la surface du catalyseur.

<sup>e</sup>  $E$  est l'énergie d'adsorption.

<sup>d</sup>  $R^2$  est le coefficient de corrélation

Le Tableau 3 montre que les coefficients de corrélation  $R^2$  pour les trois colorants sont très proches de 1. Les isothermes d'adsorption sont donc bien décrites par le modèle de Langmuir. Les valeurs des  $K_L$  dans le Tableau 3 confirment que l'affinité de l'AV 25 et du VM ( $K_L \leq 13 \text{ L/g}$ ) vis-à-vis du catalyseur est faible par rapport à celle de l'Orange II ( $K_L = 1300 \text{ L/g}$ ). Les quantités nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche calculées selon ce modèle sont approximativement égales à celles déterminées expérimentalement, à l'exception du Vert du Malachite. Ce dernier représente un taux de recouvrement partiel ( $\theta = 0,58$ ) de la surface du catalyseur, contrairement aux deux autres colorants qui induisent un recouvrement quasi total ( $\theta \geq 0,96$ ). Ceci est probablement lié à la présence de l'oxalate associé au VM comme contre-ion. Ces ions sont susceptibles de former des complexes de surface avec les sites  $\text{Ce}^{x+}$  de l'oxyde de cérium [23,24]. Afin de vérifier l'effet de l'oxalate sur l'adsorption du colorant, un test supplémentaire a été réalisé sur l'adsorption de l'OII (500 mg/L) à la surface de  $\text{CeO}_2$  (1,5 g/L) en présence/absence d'acide oxalique (95 mg/L = équivalent à sa fraction en masse molaire (19 %) dans le VM). Il est à noter que l'acide oxalique existe essentiellement sous forme  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  à  $\text{pH} = 3$  ( $\text{pK}_{a1} = 1,3$  et  $\text{pK}_{a2} = 4,3$ ) [25]. D'après les résultats obtenus (non représentés ici), la quantité adsorbée de l'Orange II diminue de 33 % en présence de l'acide oxalique. Ceci est dû à l'adsorption compétitive entre les deux composés chargés négativement à  $\text{pH} 3$  sur les mêmes sites d'adsorption. Dans le cas du VM chargé positivement à  $\text{pH} 3$ , on peut dire que le contre ion (sous forme  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  à  $\text{pH} = 3$ ) inhibe en partie l'adsorption du colorant à la surface de  $\text{CeO}_2$ , ce qui permet d'expliquer son faible taux de recouvrement.

### 1.4. Conclusions

L'équilibre d'adsorption de l'AV 25 et du VM à la surface de  $\text{CeO}_2$  est rapide, il est atteint au bout de 5-10 minutes. En revanche, la cinétique d'adsorption de l'Orange II est plus lente, ce qui pourrait être liée à l'existence des liaisons hydrogènes intramoléculaires qui ralentissent la diffusion du colorant vers les sites d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption des trois colorants sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs de l'énergie d'adsorption estimées à partir de l'équation de Langmuir ( $< 40 \text{ kJ/mol}$ ) indiquent une physisorption, sans cependant exclure la possibilité d'une chimisorption.



Les résultats montrent que l'adsorption de l'Orange II (OII), de l'Acide Vert 25 (AV 25) et du Vert de Malachite (VM) est largement dépendante du pH du milieu. Les quantités maximales d'adsorption sont obtenues en milieu acide pour les colorants anioniques (OII et AV 25) et en milieu basique pour le VM.

Les isothermes d'adsorption des trois colorants sont de type L. Ces isothermes sont modélisées de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir dans la gamme des concentrations étudiées. Il s'agit d'une adsorption monocouche, avec une grande affinité de l'Orange II ( $K_L = 1300 \text{ L/g}$ ) vis-à-vis de la surface du catalyseur par rapport à l'AV 25 et le VM. Contrairement aux autres colorants, un taux de recouvrement partiel ( $\theta = 0,58$ ) de la surface du catalyseur est obtenu en présence du Vert de Malachite. Ceci s'explique par la présence de l'oxalate (sous forme  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  à  $\text{pH} = 3$ ), comme contre-ion, qui inhibe en partie l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur.

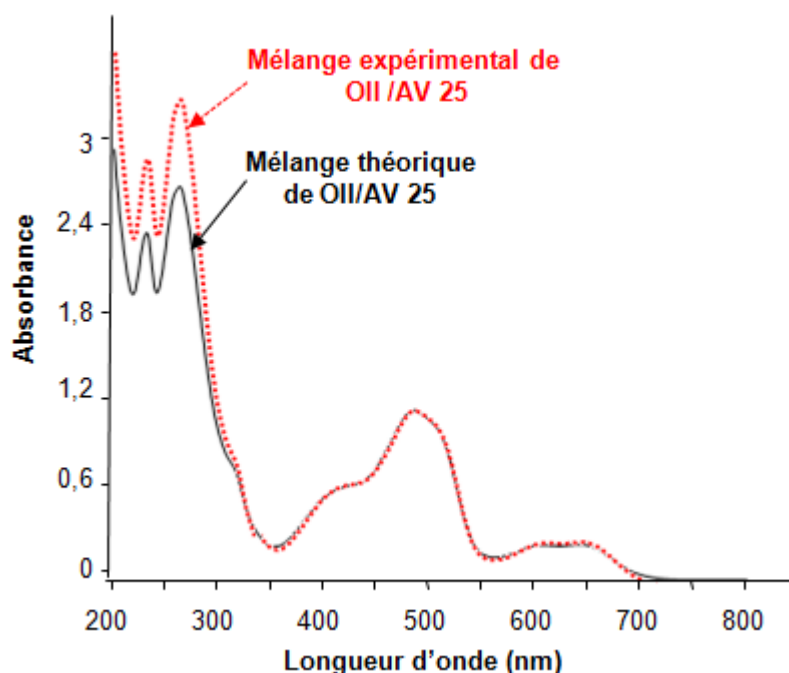
### **2. Mélange de deux colorants de même charge : OII/AV 25**

Dans cette partie, nous allons étudier les cinétiques d'adsorption et de dégradation d'un mélange de deux colorants anioniques : l'Orange II et l'Acide Vert 25. Les tests d'adsorption ont été réalisés avec  $500 \text{ mg/L}$  de chaque colorant,  $1,5 \text{ g/L}$  de  $\text{CeO}_2$  à l'obscurité et à  $T = 22^\circ\text{C}$ . Le but de cette étude est de comparer la performance du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  lors de la dégradation des colorants anioniques pris séparément et en mélange.

#### **2.1. Etude des interactions entre OII et AV 25 en solution aqueuse à $\text{pH} = 3$**

Avant de procéder aux tests en présence du catalyseur solide, il s'avère intéressant de confirmer l'absence d'interactions entre l'Orange II (OII) et l'Acide Vert 25 (AV 25) chargés négativement à  $\text{pH} = 3$ . Ceci peut être démontré en comparant, par exemple, le spectre UV-Vis du mélange des deux colorants et le spectre « théorique », obtenu par une simple addition des spectres d'absorbance des colorants pris séparément dans les mêmes conditions d'analyse ( $C_0 = 500 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 3$ ). Les résultats sont représentés sur la Figure 6.

Les spectres UV-Vis du mélange OII/AV 25 théorique et expérimental sont superposés dans le domaine du visible ( $390 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$ ). L'absence d'interaction est prévue due à la répulsion électrostatique entre les groupes sulfones de l'Orange II et de l'Acide Vert 25 chargés négativement à  $\text{pH} = 3$ .



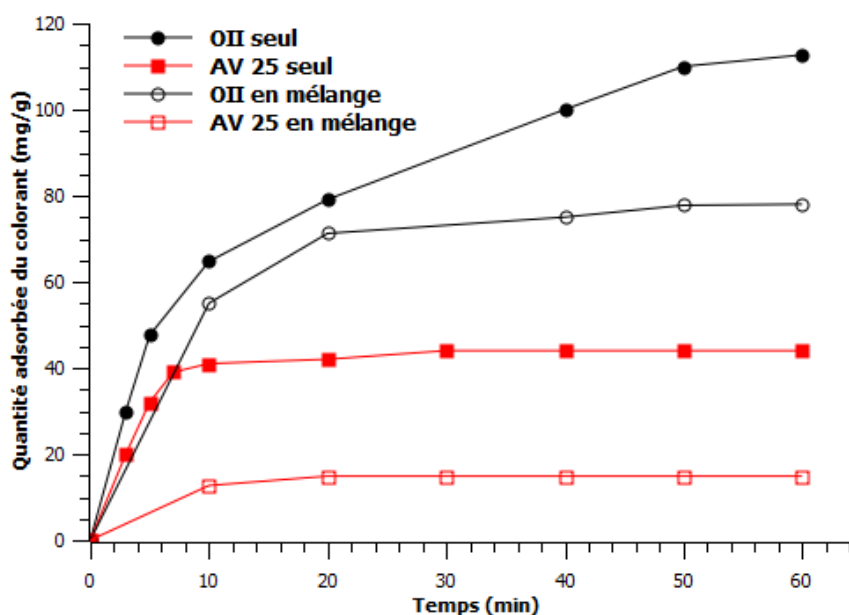
**Figure 6.** Spectres UV-Vis du mélange OII/AV 25 théorique (trait entier) et expérimental (pointillé). Conditions : [colorant] = 500 mg/L, à l'obscurité, pH = 3 et T = 22 °C.

Toutefois, l'intensité des bandes situées dans le domaine UV (200-250 nm) augmente sur le spectre du mélange expérimental des deux colorants. Cette différence est liée à l'existence des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux aromatiques de deux molécules dans l'eau [26,27,28]. En fait, les molécules de colorants constitués de groupements aromatiques sont susceptibles de s'agréger par des forces d'interaction  $\pi$ - $\pi$  (appelé  $\pi$ -stacking, en anglais). Ce type d'interactions dépend des concentrations en colorants ainsi que de la nature du solvant (généralement favorisé dans l'eau) [26].

En résumé, il est possible de dire qu'aucune interaction forte ne se produit entre les deux colorants. Autrement dit, il n'existe pas de complexe spécifique entre l'OII et l'AV 25 en milieu acide.

## 2.2. Cinétique d'adsorption du mélange OII/AV 25 à la surface de $\text{CeO}_2$

Les cinétiques d'adsorption de l'Orange II et de l'Acide Vert 25, pris séparément et en mélange binaire, sont représentées sur la Figure 7.



**Figure 7.** Cinétiques d'adsorption sur  $\text{CeO}_2$  de l'OII et de l'AV 25, pris séparément et en mélange binaire. Conditions : [colorant] = 500 mg/L,  $\text{CeO}_2$  = 1,5 g/L, à l'obscurité, pH = 3 et T = 22 °C.

Les courbes de la Figure 7 montrent que l'équilibre d'adsorption des deux colorants en mélange est atteint au bout de 20 minutes. En mélange, les capacités d'adsorption de l'OII et de l'AV 25 diminuent respectivement de 31 et 68 % par rapport à celles obtenues en mono-constituant (Tabelau 4). Une diminution des taux de recouvrement est également observée, avec un recouvrement total ( $\sum \Theta_i = 1$ ) de la surface du catalyseur (Tableau 4). Ces observations sont vraisemblablement liées à une adsorption compétitive entre les deux colorants anioniques sur les mêmes sites d'adsorption Ce. Une telle compétition a déjà été mise en évidence par Sahel et *al.* [3] lors de l'adsorption d'un mélange de Procion Red MX-5B et Remazol Black 5 (deux colorants anioniques sulfonés) sur le  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau 4.** Quantités adsorbées et taux de recouvrement de l'OII et l'AV 25 pris séparément et en mélange.

	Colorants en monoconstituant		Colorants en mélange	
	$q_{exp}$ (mg/g)	$\Theta$	$q_{exp}$ (mg/g)	$\Theta_i^a$
OII	112,6	1,02	78,0	0,70
AV 25	44,0	0,96	14,0	0,30

<sup>a</sup> Taux partiel de recouvrement :  $\Theta_i = (q_{exp} \text{ en mélange} / q_{exp} \text{ en monoconstituant}) * \Theta$ .

On note toutefois que l'adsorption de l'AV 25 est plus affectée par la présence de l'OII que l'inverse. Ceci est probablement lié à l'encombrement stérique plus important pour l'AV 25 (Tableau 1) ainsi qu'à sa plus faible affinité ( $K_L$  (AV 25)  $\ll K_L$  (OII)) (Tableau 3) vis-à-vis du catalyseur.

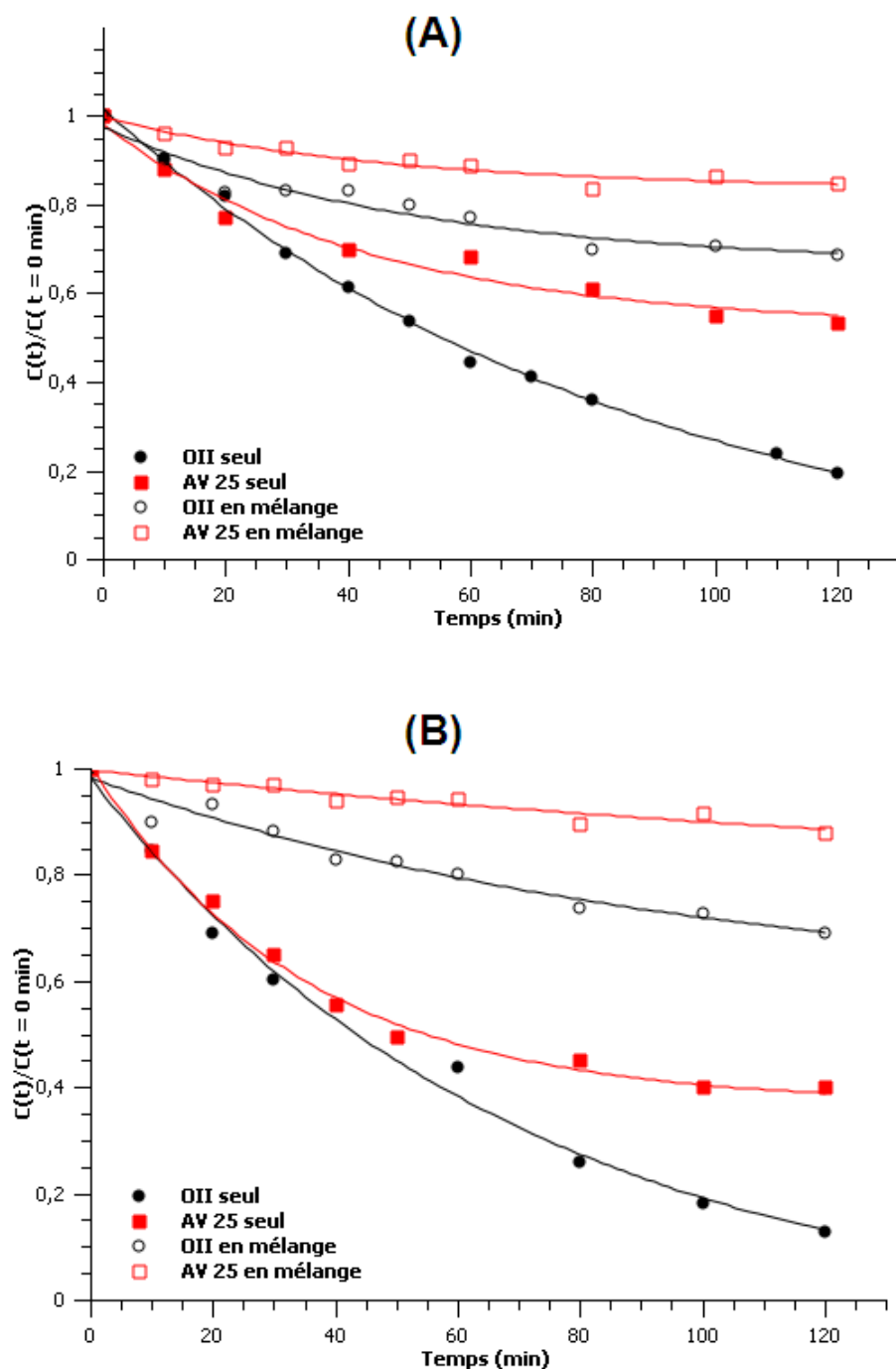
Il est à noter que les données expérimentales des deux colorants en mélange n'ont pu être modélisées par les modèles cinétiques de pseudo-premier et pseudo-second ordre (comme dans la partie sur les colorants seuls) en raison d'un manque de points expérimentaux tout au début du processus d'adsorption.

### 2.3. Dégradation du mélange OII/AV 25 en présence du système $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Les cinétiques de dégradation d'OII et d'AV 25, pris séparément et en mélange, ont été déterminées en présence de 500 mg/L de colorant, 1,5 g/L de  $\text{CeO}_2$ , à l'obscurité, pH = 3 et à  $T = 22^\circ\text{C}$  (partie 5.1, chapitre II). En raison de différences existantes entre les quantités adsorbées pour les deux colorants et dans le but de distinguer l'adsorption de la dégradation, les concentrations à l'équilibre ont été normalisées par la concentration restante en solution après la phase d'adsorption (à  $t = 0$  min).

#### 2.3.1. En présence de 0,0618 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$

La Figure 8(A) reporte les cinétiques de dégradation des deux colorants en présence de 0,0618 M (1240  $\mu\text{L}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspondant à la concentration théorique stœchiométrique nécessaire pour la minéralisation totale de l'Orange II (Tableau 1). Pour les colorants pris séparément (Fig. 8(A)), les cinétiques de dégradation diminuent exponentiellement en fonction du temps, décrivant une loi cinétique du pseudo-premier ordre. 81 et 47 % de dégradation sont obtenus au bout de 120 minutes de réaction pour l'OII et l'AV 25, respectivement (Fig. 8(A) et Tableau 5). En fait, les taux de dégradation sont dépendants de la structure chimique de chaque colorant. Comparé avec l'AV 25, le faible poids moléculaire de l'OII ( $M_{\text{OII}} = 350 \text{ g/mol} < M_{\text{AV 25}} = 622 \text{ g/mol}$ ) (Tableau 1) facilite sa dégradation en procédé Fenton. Une autre raison pouvant expliquer les résultats obtenus est la présence d'une liaison azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) labile au sein de la molécule d'Orange II qui est facilement attaquable par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , contrairement aux anthraquinones [29,30,31]. En tenant compte de la phase d'adsorption, jusqu'à 87 et 53 % de décoloration sont respectivement obtenus en 2 heures pour l'OII et l'AV 25 pris individuellement.



**Figure 8.** Dégradation de l'OII et de l'AV 25, pris séparément et en mélange, en présence de (A) 1240 µL (0,0618 M) et (B) 2400 µL (0,116 M) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions :  $[\text{colorant}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CeO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$ , à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$ , et  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tableau 5.** % de dégradation et de décoloration de l'OII et de l'AV 25, individuels et en mélange.

		Colorants pris séparément		Colorants en mélange	
		Dégradation <sup>a</sup>	Décoloration <sup>b</sup>	Dégradation <sup>a</sup>	Décoloration <sup>b</sup>
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> = 0,0618 M	OII	81	87	56	66
	AV 25	47	53	16	18
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> = 0,116 M	OII	88	91	56	66
	AV 25	60	65	13	17

<sup>a</sup> % de dégradation calculé après la phase d'adsorption (à  $t = 0$  min).

<sup>b</sup> % de décoloration = % de dégradation + % d'adsorption.

Lors du mélange des deux colorants, les pourcentages de dégradation diminuent de 25 et 31 % pour l'OII et l'AV 25, respectivement (Fig. 8(A) et Tableau 5). Comme prévu, la compétition entre les colorants pour réagir avec les radicaux hydroxyles générés dans le milieu réactionnel [10], conduit à la diminution de leur taux de dégradation.

En tenant compte de la phase d'adsorption, 66 et 18 % de décoloration sont respectivement obtenus pour l'OII et l'AV 25 en mélange. La décoloration de ce dernier (diminution de 35 %) est plus affectée par la présence de l'OII (diminution de 21 %) (Tableau 5). En outre, les mêmes raisons évoquaient précédemment (effet du poids moléculaire et présence du groupe azo), conduisent à une adsorption compétitive entre les deux colorants anioniques, à l'avantage de l'OII (Tableau 4).

### 2.3.2. En présence de 0,116 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$

D'autres tests catalytiques ont été réalisés en présence de 0,116 M (2400  $\mu\text{L}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  équivalent à la somme des concentrations théoriques stœchiométriques nécessaires pour la minéralisation totale de l'OII et l'AV 25 en mélange (partie 5.1, chapitre II et Tableau 1). Les résultats sont représentés sur la Figure 8(B) et dans le Tableau 5.

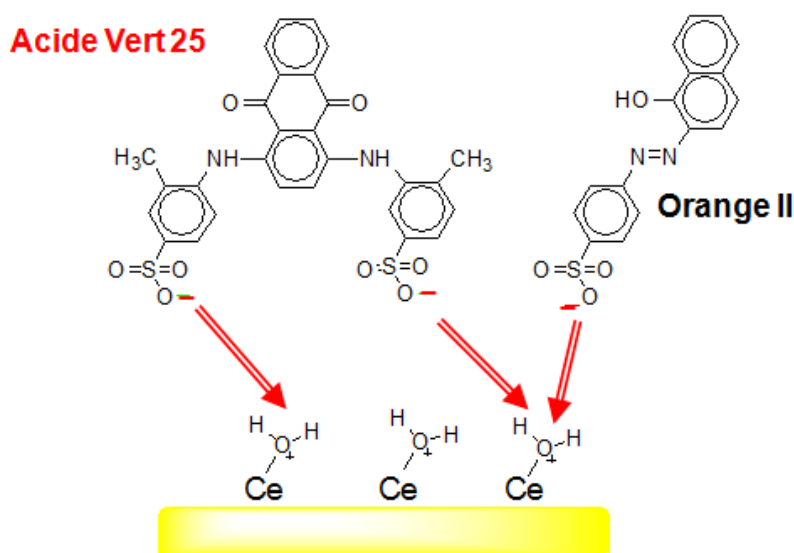
Dans le cas d'un seul colorant, les pourcentages de dégradation de l'OII et de l'AV 25 sont légèrement améliorés en présence d'une concentration double en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 8(B) et Tableau 5). Comme il a été démontré dans le chapitre III (partie 4.3.2), le nombre des espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo, formées par réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les sites  $\text{Ce(III)}$ , augmente avec

l'augmentation de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène dans le domaine 0,03 à 0,12 M. Ceci conduit, par décomposition des espèces peroxy en milieu acide, à la génération d'une quantité plus importante des radicaux hydroxyles.

Pour le mélange OII/AV 25, les cinétiques de dégradation des deux colorants ne changent pas en présence de 0,116 M en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'excès d' $\text{H}_2\text{O}_2$  a probablement été décomposé sans générer des radicaux hydroxyles qui peuvent oxyder les colorants en mélange. Dans ce cas, on peut dire que 0,0618 M en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (stœchiométrie par rapport à l'OII) est suffisante pour dégrader de manière efficace le mélange OII/AV 25. La présence d'une concentration optimale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  au-delà de laquelle le taux de décoloration ne change plus a déjà été reportée dans la littérature [32]. Il est à noter que des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.

## 2.4. Conclusions

L'étude de la cinétique d'adsorption à la surface du catalyseur montre que les quantités adsorbées de l'OII et de l'AV 25 ainsi que leur taux de recouvrement diminuent en mélange binaire due à l'adsorption compétitive des deux colorants anioniques sulfonés sur les mêmes sites d'adsorption (Fig. 9). L'adsorption de l'AV 25 est plus affectée par la présence de l'OII que l'inverse, due à son effet stérique et sa faible affinité vis-à-vis de la surface de l'oxyde de cérium par rapport à l'OII.



**Figure 9.** Adsorption compétitive entre l'OII et l'AV 25 sur la surface de  $\text{CeO}_2$  à pH 3.

Pour les colorants pris séparément, la décoloration de l'Orange II en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  était plus rapide que pour l'AV 25. La grande quantité adsorbée de l'OII et la présence d'un groupe azo labile ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) au sein de sa structure, facilitent sa dégradation en procédé Fenton. Toutefois, les taux de décoloration des deux colorants diminuent en mélange binaire dû à l'adsorption compétitive de l'OII et de l'AV 25 sur les mêmes sites d'adsorption Ce et à leur concurrence pour réagir avec les radicaux hydroxyles.

Les taux de dégradation de l'OII et de l'AV 25 pris séparément sont légèrement améliorés en doublant la quantité initiale d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution. Toutefois, l'augmentation de cette concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a montré aucun effet sur la cinétique de dégradation du mélange OII/AV 25.

### 3. Mélange de deux colorants de charge opposée : OII/VM

Dans le but de déterminer les effets respectifs de la charge et de la structure de deux colorants en mélange sur l'efficacité de la réaction de Fenton, l'élimination d'un mélange de deux colorants de charge opposée : l'Orange II et le Vert de Malachite, a également été étudiée en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 3.1. Coagulation/floculation de l'OII et du VM à $\text{pH} = 3$

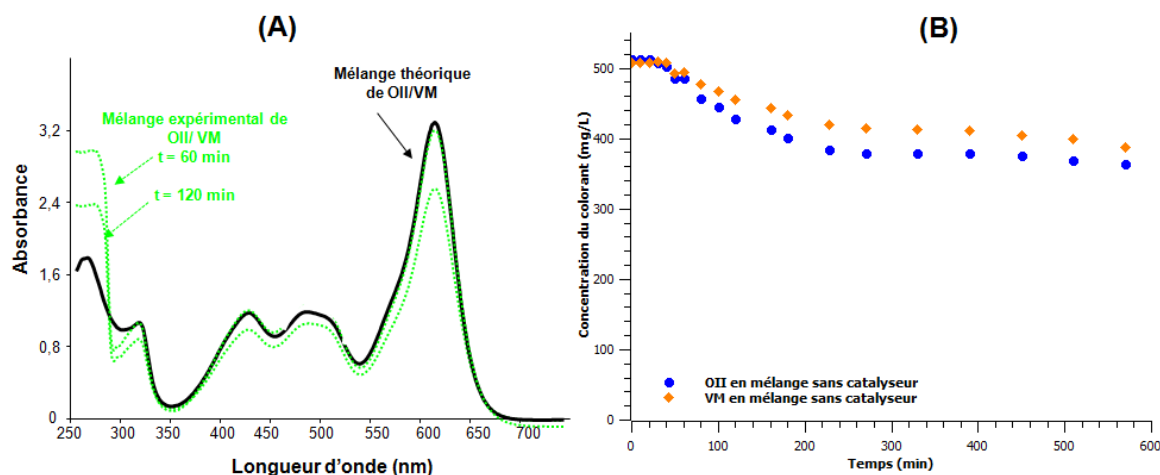
##### 3.1.1. *En absence du catalyseur*

De façon générale, les colorants textiles ont souvent tendance à s'associer dans la solution aqueuse. Cette association peut avoir lieu entre les molécules d'un seul type de colorant, c'est « l'agrégation », ou encore entre les molécules de deux colorants différents, dite « interaction ». L'interaction entre les différents colorants textiles a déjà été mise en évidence par comparaison des spectres UV-Vis des colorants pris séparément et en mélange [33,34]. Cette interaction est souvent observée entre les colorants portant des charges opposées, ce qui conduit à la formation de microflocs sous l'effet de l'attraction électrostatique. L'agglomération de ces microflocs dans la solution, aboutit à des flocs plus denses et volumineux, et surtout séparables par décantation. C'est la coagulation-floculation.

Les charges de l'Orange II et du Vert de Malachite étant opposées en milieu acide, une étude préliminaire a été effectuée sur l'interaction des deux colorants en solution aqueuse à



pH = 3. A cet égard, l'évolution des spectres UV-Vis du mélange OII/VM a été suivie sur un large domaine de temps afin de mettre en évidence l'interaction des deux colorants en l'absence de  $\text{CeO}_2$ . Les résultats sont représentés sur la Figure 10.



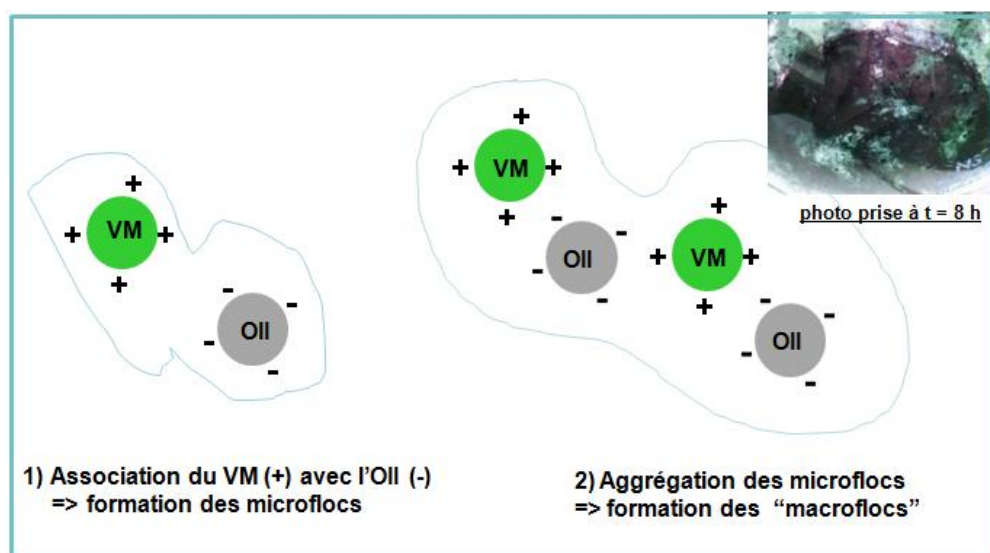
**Figure 10.** (A) Spectres UV-Vis du mélange expérimental et théorique d'OII/VM et (B) évolution en fonction du temps des concentrations de l'OII (à  $\lambda = 484$  nm) et du VM (à  $\lambda = 617$  nm) en mélange. Conditions : colorant = 500 mg/L, à l'obscurité, pH = 3 et T = 22 °C.

La Figure 10(A) montre que les spectres UV-Vis du mélange expérimental et théorique sont superposables au bout de 60 minutes, avec cependant, une augmentation d'intensité de la bande d'absorption située vers 250 nm. Ces résultats sont proches de ceux observés pour le mélange OII/AV 25. Ainsi, il est possible de dire qu'aucun complexe spécifique ne se forme entre l'OII et le VM durant les 60 premières minutes, sans cependant exclure l'existence des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  entre les noyaux aromatiques des deux colorants.

Toutefois, des spectres non additifs sont obtenus après 120 minutes de contact entre l'Orange II et le Vert de Malachite à pH = 3. La diminution de l'intensité des bandes d'absorption montre l'interaction électrostatique entre les deux colorants en mélange qui conduit à leur coagulation/floculation. Cette interaction a déjà été mise en évidence entre le sulfone phtaléine (groupe sulfone chargé négativement) et le polyméthine-type cyanine (groupe ammonium chargé positivement) par analyse UV-Visible [33].

Afin de mieux mettre en évidence ces phénomènes, l'évolution des concentrations des deux colorants en mélange a été suivie en fonction du temps. Les résultats sont représentés sur la Figure 10(B). Au bout de 180 min, les concentrations diminuent de 22 et 15 % pour l'OII et le VM, respectivement. Toutefois, ce phénomène augmente avec le temps. Ceci

s'explique par la coagulation-floculation de deux colorants à  $\text{pH} = 3$  (Fig. 11). En fait, l'attraction électrostatique entre le groupe sulfone chargé négativement de l'OII et le groupe ammonium cationique du VM conduit à la formation des microflocs par neutralisation de charge. L'agrégation de ces microflocs entraîne des flocs plus denses et séparables par décantation. Il est à noter que les agrégats déposés au fond du bécher sont visibles à l'œil nu au bout de  $t = 8$  h (image en haut de la Fig. 11).

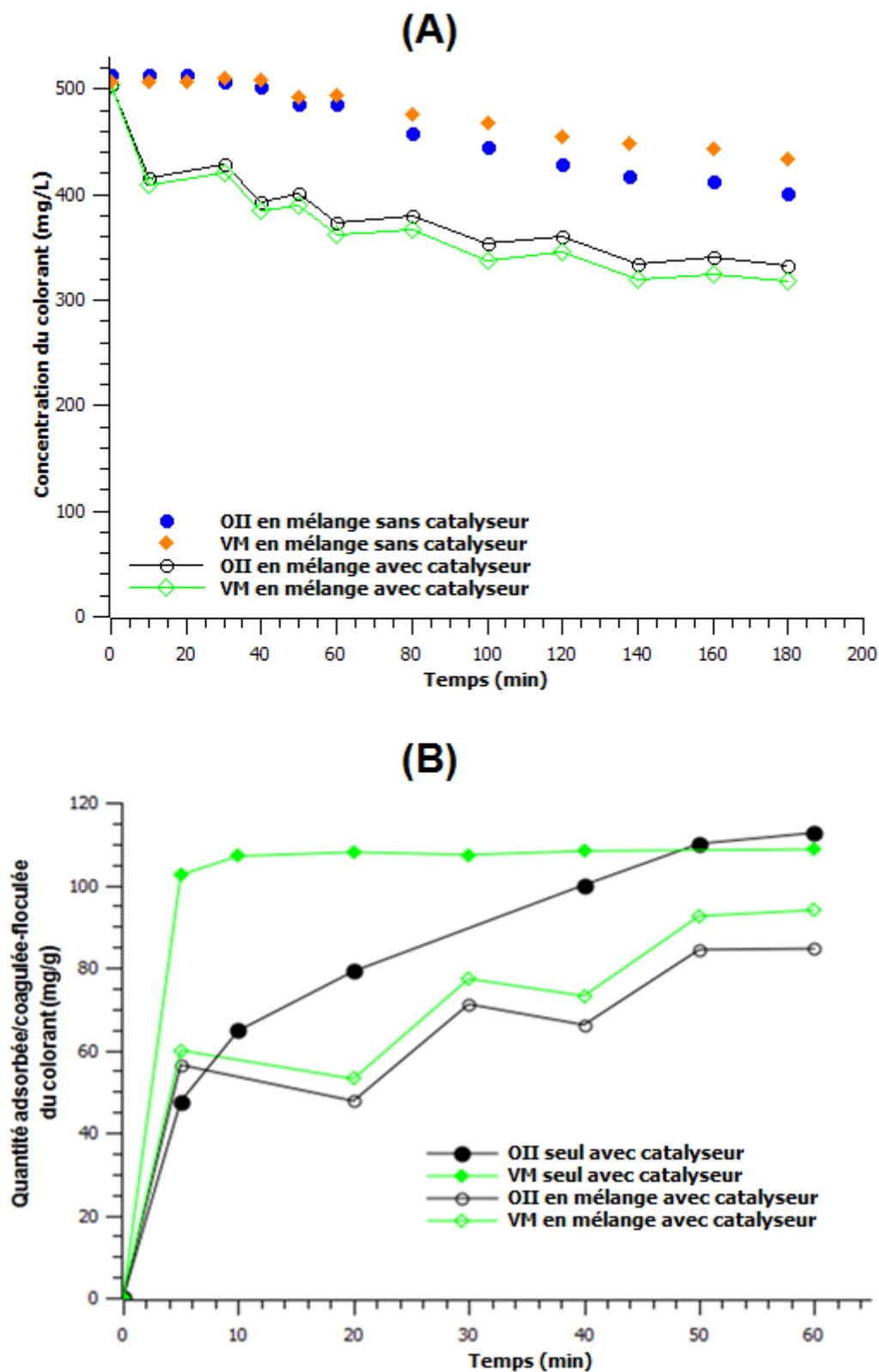


**Figure 11.** Coagulation/floculation d'OII et du VM en solution à  $\text{pH} = 3$ .

### 3.1.2. En présence du catalyseur

L'objectif de cette partie est de vérifier si la présence de l'oxyde de cérium influence la coagulation/floculation de l'OII et du VM en mélange. A cet égard, l'évolution des concentrations des colorants en mélange ( $C_0 = 500$  mg/L) a été suivie en fonction du temps, en présence du 1,5 g/L de  $\text{CeO}_2$  à  $\text{pH} 3$  et à l'obscurité. Les résultats sont représentés sur la Figure 12(A).

En présence de  $\text{CeO}_2$ , l'allure des courbes obtenues pour l'OII et le VM en mélange est différente de celle retrouvée lors d'une simple adsorption. La variation simultanée des concentrations de deux colorants à chaque temps  $t$ , suggère l'association électrostatique de l'OII avec le VM, probablement à la surface du catalyseur. Les concentrations de l'OII et du VM ont respectivement diminués de 34 et 37 % au bout de 3 h (Fig. 12(A) et Tableau 6).



**Figure 12.** (A) Evolution des concentrations du mélange OII/ VM en présence/absence du catalyseur et (B) cinétique d'adsorption des deux colorants, pris séparément et en mélange, à la surface de  $\text{CeO}_2$ . Conditions :  $[\text{colorant}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CeO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$ , à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Ces changements sont plus significatifs que ceux obtenus en l'absence du catalyseur. Ainsi, il semble que la présence de l'oxyde de cérium favorise la coagulation/floculation de l'OII et du VM de charges opposées à  $\text{pH} = 3$ . En fait, le rôle du sel de cérium comme agent coagulant, au même titre que le sel de fer, a déjà été mise en évidence dans la littérature [35] et dans le chapitre III (partie 2.3). Ceci est probablement transposable à l'oxyde de cérium dont la surface chargée du catalyseur agirait alors comme un agent coagulant hétérogène, sans cependant avoir des références dans la littérature qui permettent de confirmer ce point.

Dans le but de comparer les quantités de colorants (individuels et en mélange) à la surface du catalyseur, les résultats sont représentés sous forme des cinétiques d'adsorption sur la Figure 12(B). A  $t = 60$  minutes, l'OII et le VM se retrouvent à la surface du catalyseur avec des quantités approximativement égales (pour l'OII :  $84 \text{ mg/g} \leftrightarrow 0,24 \text{ mmol/g}$  ; pour le VM :  $93 \text{ mg/g} \leftrightarrow 0,25 \text{ mmol/g}$ ). Il est à noter que la quantité adsorbée du VM en  $\text{mmol/g}$  de catalyseur a été calculée sans tenir compte du contre-ion oxalate. Comparées avec les colorants pris séparément, les quantités sont légèrement diminuées en mélange (12 % pour l'OII et 22 % pour le VM). Cette diminution pourrait être liée à la présence de l'oxalate, comme contre-ion du VM, qui rend les sites  $\text{Ce}^{x+}$  moins accessibles pour les colorants (voir partie 1.3.) ou encore à l'effet stérique des colorants en mélange. En se basant sur le taux de recouvrement de surface  $\theta$  de chaque colorant seul et par simple calcul (Tableau 6), les taux partiels de recouvrement de l'OII et du VM en mélange sont respectivement 0,76 et 0,49. La somme des  $\theta_i$  ( $\Sigma \theta_i = 1,25$ ) dépasse le recouvrement total de la surface du catalyseur. Ainsi, on peut dire que les deux colorants sur le catalyseur ne s'adsorbent pas en monocouche, mais c'est plutôt une association en paires d'ions.

**Tableau 6.** % de coagulation/floculation (à  $t = 180$  min) et quantités de l'OII et du VM (à  $t = 60$  min), pris séparément et en mélange, à la surface du catalyseur.

	% de coagulation/floculation-adsorption		Colorants en monoconstituant		Colorants en mélange	
	Sans catalyseur	Avec catalyseur	$q_{\text{exp}}$ (mg/g)	$\theta$	$q_{\text{exp}}$ (mg/g)	$\theta_i^a$
OII	22	34	112,6	1,02	84	0,76
VM	15	37	108,6	0,58	93	0,49

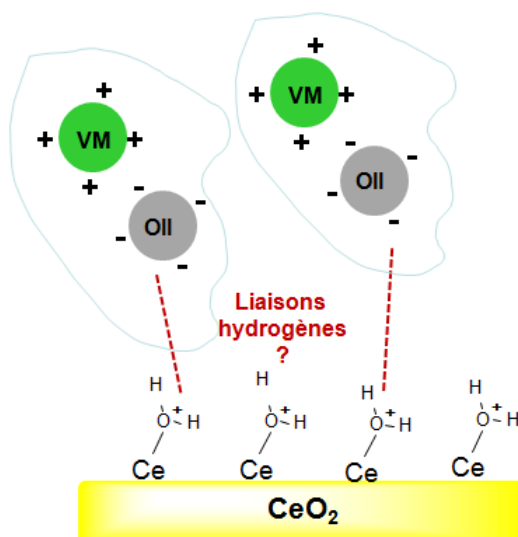
<sup>a</sup> Taux partiel de recouvrement :  $\theta_i = (q_{\text{exp}} \text{ en mélange} / q_{\text{exp}} \text{ en monoconstituant}) * \theta$ .

D'après ce qui précède, il est possible de suggérer une association équimolaire de l'OII et du VM à la surface du catalyseur pour former les paires d'ions OII/VM. En se référant à la littérature, Zhang et *al.* [19] ont étudié l'adsorption successive de l'OII et du VM à la surface de paille chimiquement modifiée. Ils ont démontré, en se basant sur les quantités adsorbées obtenues, que chaque molécule de VM est attirée par deux molécules d'OII à la surface de l'adsorbant. Toutefois, nous n'avons pas obtenu les mêmes résultats puisqu'il y a un certain nombre de points qui sont différents entre les deux études tels que : i) le mode d'ajout des deux colorants : adsorption en une seule fois (notre cas) ou une adsorption successive (cas de Zhang et *al.*), ii) l'état de la surface de l'adsorbant :  $\text{CeO}_2$  protoné à pH acide (notre cas) ou des pailles modifiées par des groupes ammonium quaternaires (cas de Zhang et *al.*) et iii) d'autres paramètres (surface spécifique, pH..).

Il est important de noter que nous n'avons pas pu modéliser les données cinétiques par les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre en raison de la forme en escalier des courbes d'adsorption.

En résumé, la coagulation/floculation de l'OII/VM à la surface du catalyseur peut avoir lieu selon deux étapes : la première correspond à l'attraction électrostatique de l'OII avec le VM pour former des paires d'ions équimolaires OII/VM, ce sont les microflocs (Fig. 13). La seconde étape envisage des interactions entre les paires d'ions et la surface de  $\text{CeO}_2$  chargée positivement en milieu acide. Il s'agit pour ce dernier d'un phénomène d'adsorption qui pourra s'établir par différents types d'interaction, notamment par des liaisons hydrogènes entre les groupes  $\text{N}=\text{N}$  et/ou  $\text{C}=\text{C}$  de la molécule OII et les fonctions hydroxyles du catalyseur. Le pontage de ces microflocs conduit à la formation de flocs plus denses, volumineux et surtout séparables par décantation. C'est la coagulation-floculation des deux colorants en présence de l'oxyde de cérium. Ainsi, il est possible que le catalyseur favorise la cinétique de formation des flocs car il permet de concentrer au voisinage de sa surface une concentration importante pour les deux colorants (grâce aux interactions électrostatiques de ceux-ci avec la surface (cf. 4.4, chapitre III). Ceci favorise la création d'interactions entre eux et augmente la probabilité, et donc la vitesse, de formation de micro- puis macro-flocs. Il est cependant possible qu'une partie de ces flocs ne restent pas en contact direct avec le catalyseur, mais se décrochent et repassent en solution où ils finissent par décanter. Il est à noter que dans ce cas, les agrégats observés au

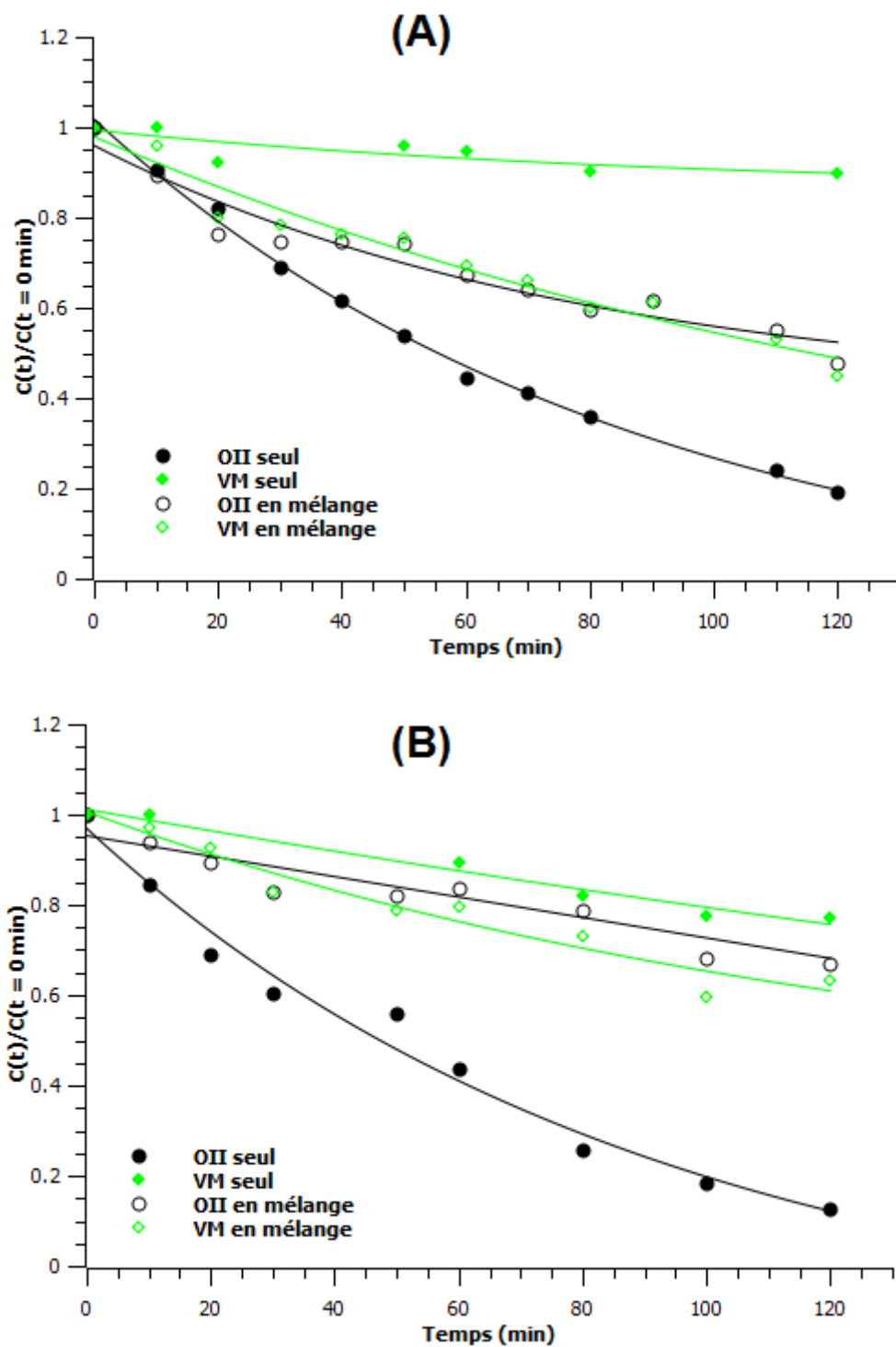
fond du bécher (visibles à l'œil nu) sont plus volumineux que ceux obtenus en l'absence du catalyseur.



**Figure 13.** Coagulation/floculation des paires d'ions équimolaires OII/VM à la surface de  $\text{CeO}_2$  à  $\text{pH} = 3$ .

### 3.2. Dégradation du mélange OII/VM en présence du système $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Les cinétiques de dégradation de l'OII et du VM, pris séparément et en mélange binaire, ont été réalisées en présence de 500 mg/L de chaque colorant, 1,5 g/L de  $\text{CeO}_2$  à l'obscurité et à  $\text{pH} = 3$ . Deux concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été testées dans cette partie : 0,0618 M (1240  $\mu\text{L}$ ) et 0,116 M (2470  $\mu\text{L}$ ). Elles correspondent respectivement aux concentrations théoriques stœchiométriques nécessaires pour la minéralisation totale de l'OII seul et du mélange OII et VM (Tableau 1). Les résultats sont représentés sur la Figure 14 et dans le Tableau 7.



**Figure 14.** Dégradation de l'OII et de VM, individuels et en mélange, en présence de (A) 1240 µL (0,0618 M) et (B) 2470 µL (0,116 M) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions : [colorant]<sub>0</sub> = 500 mg/L,  $\text{CeO}_2$  = 1,5 g/L, à l'obscurité, pH = 3, et T = 22 °C.

**Tableau 7.** Taux (%) de dégradation et de décoloration d'OII et du VM pris séparément et en mélange.

		Colorants pris séparément		Colorants en mélange	
		Dégradation <sup>a</sup>	Décoloration <sup>b</sup>	Dégradation <sup>a</sup>	Décoloration <sup>b</sup>
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> = 0,0618 M	OII	81	87	52	66
	VM	10	36	55	69
[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] <sub>0</sub> = 0,12 M	OII	88	91	28	45
	VM	23	44	37	57

<sup>a</sup> % de dégradation calculé après la phase d'adsorption (à  $t = 0$  min).

<sup>b</sup> % de décoloration = % de dégradation + % de coagulation/floculation et adsorption.

### 3.2.1. En présence de 0,0618 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$

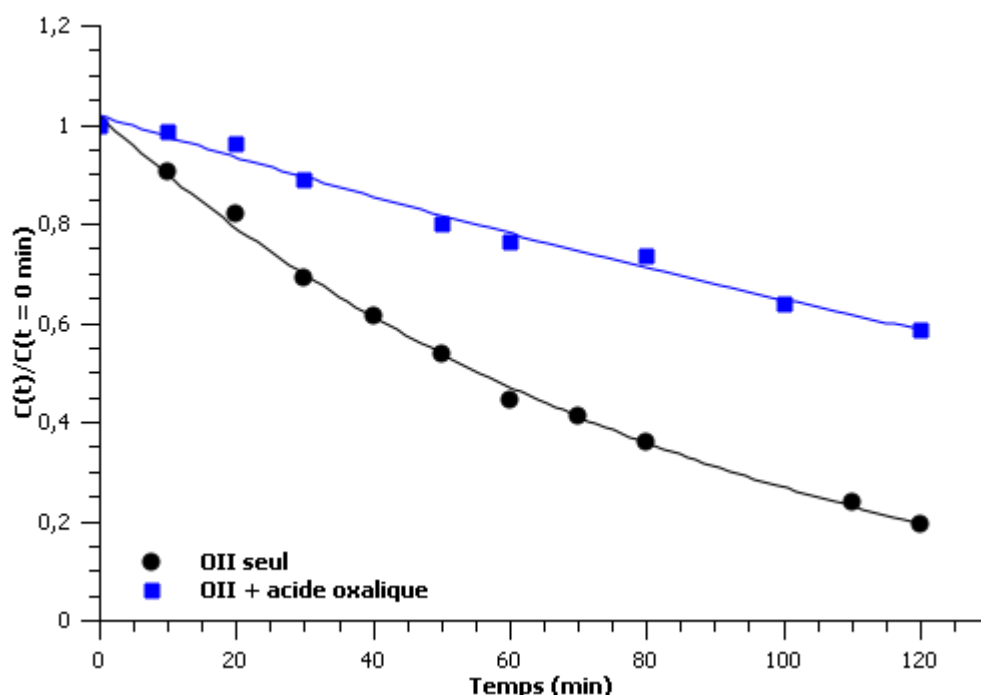
#### Cas des colorants pris séparément

De façon générale, les courbes de dégradation présentent une tendance exponentielle qui décrit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Pour les colorants pris séparément (Fig. 14(A) et Tableau 7), 81 % de dégradation sont obtenus au bout de 120 minutes de traitement d'Orange II individuel, par contre, une dégradation négligeable (10 %) est observée pour le Vert de Malachite. Le même comportement a été observé lors de la dégradation du VM en présence du système Fenton classique ( $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) [10].

En fait, la faible dégradation du VM pourrait s'expliquer par la présence de l'oxalate en tant que contre-ion. Pour vérifier ce point, nous allons déterminer l'effet de l'oxalate (plus précisément de l'ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  en raison du pH) sur la cinétique de dégradation du colorant en procédé Fenton. A cet égard, un test supplémentaire a été réalisé sur la dégradation de l'OII (500 mg/L) en présence de 95 mg/L d'acide oxalique ajouté car nous n'avons malheureusement pas pu réaliser ce test avec le VM dû à son faible taux de dégradation. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 15. Cette Figure montre que la dégradation de l'OII diminue de 40 % en présence de l'ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  dans le milieu réactionnel. Ces résultats semblent confirmer le rôle inhibiteur que pourraient jouer ces ions sur la réactivité. D'une part, il a été montré dans la partie 1.3., que la présence d'acide oxalique inhibe partiellement l'adsorption de l'Orange II. De plus, il se pourrait que la complexation des sites  $\text{Ce}^{x+}$  par ces ions inhibe en partie l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ceci



diminue la quantité des espèces peroxy de surface, comme intermédiaires pour la génération des radicaux hydroxyles, résultant ainsi d'une diminution des taux de dégradation. Ainsi, l'effet observé de l'inhibiteur sur la cinétique de dégradation de l'OII est probablement transposable à d'autres substrats organiques. Dans le cas du VM, le faible taux de dégradation de ce colorant en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  à pH acide pourrait également provenir de sa faible adsorption dans ces conditions.



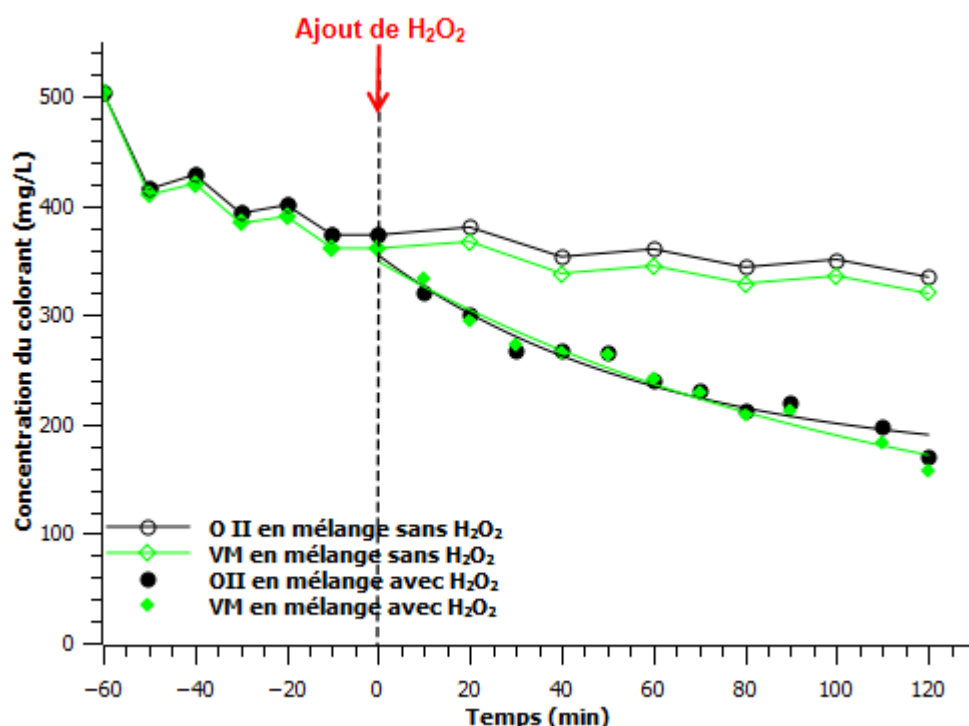
**Figure 15.** Dégradation d'OII en présence de 95 mg/L de l'acide oxalique. Conditions : [colorant] = 500 mg/L,  $\text{CeO}_2$  = 1,5 g/L, 1240  $\mu\text{L}$  (0,0618 M) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'obscurité, pH = 3, et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

#### Cas des colorants en mélange

Pour les colorants en mélange, la Figure 14(A) montre que la dégradation du VM augmente d'un facteur 5 en présence d'Orange II dans le milieu réactionnel. En revanche, la dégradation de l'OII est réduite d'un facteur 1,5 en mélange. D'après le Tableau 7, les taux de dégradation des deux colorants sont approximativement égaux en mélange (52 - 55 % chacun).

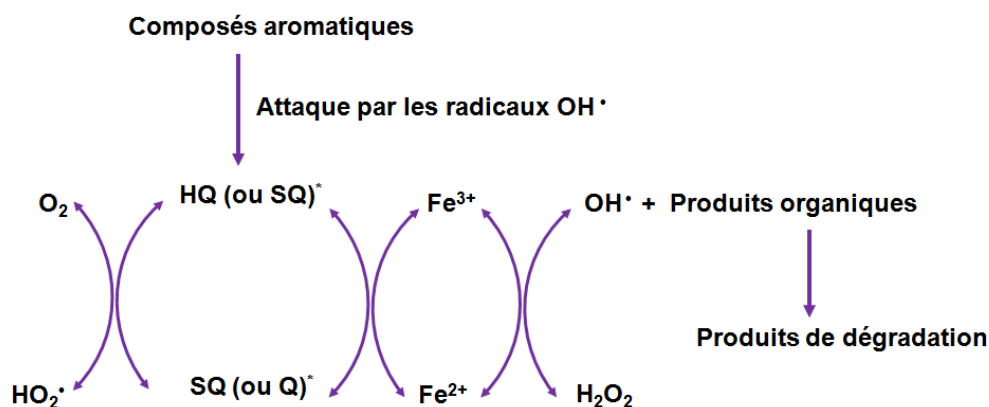
Dans le but de confirmer que cette diminution est bien due à l'oxydation des colorants en procédé Fenton et non à leur coagulation/floculation, les courbes de décoloration du mélange OII/VM ont été comparées en absence/présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 16). Le début de la période de dégradation correspondant à l'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0 \text{ min}$  est signalé par une ligne

pointillée. Il est clairement visible que la pente des courbes change après l'ajout du peroxyde d'hydrogène. Ceci confirme la dégradation des deux colorants par le procédé Fenton, sans cependant exclure la coagulation/floculation de deux colorants en présence de  $\text{CeO}_2$ . Compte tenu de la chimisorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur les sites  $\text{Ce(III)}$  et de son adsorption compétitive avec l'OII (parties 4.4. et 5.1, chapitre III), il se pourrait que l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  affecte l'équilibre de coagulation/floculation de l'OII et du VM à la surface du catalyseur. Cependant, il est difficile de vérifier ce point par nos méthodes expérimentales.



**Figure 16.** Evolution des concentrations du mélange OII/ VM en présence de  $\text{CeO}_2$  sans ou avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Conditions :  $[\text{colorant}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CeO}_2 = 1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,0618 \text{ M}$  à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et  $T = 22^\circ\text{C}$ .

En se référant à la littérature, Chen et *al.* [10] ont étudié la dégradation du VM seul et en présence de différents composés aromatiques en procédé Fenton ( $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ils ont démontré que le taux de dégradation du VM augmente en présence de certains produits aromatiques, notamment de l'Orange II ou ses produits de dégradation (ex. dérivés quinoniques). Ceci a été expliqué par le fait que ces produits peuvent réagir par des mécanismes rédox avec le fer ferrique pour accélérer la régénération des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , qui à leur tour réagissent avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour générer des radicaux hydroxyles (Fig. 17).



**Figure 17.** Mécanisme catalytique proposé pour la dégradation du VM en présence des composés quinoniques : HQ = hydroquinone, SQ = semiquinone [10].

Par analogie avec le mécanisme de la littérature, il a été montré dans le chapitre 3 (partie 6.2. et 6.3.), que certains sous-produits d'oxydation de l'Orange II en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  sont également de type quinoniques (naphtoquinone (produit majoritaire) et *p*-benzoquinone (produit minoritaire) (partie 6.3, chapitre III)).

A titre d'exemple, il peut être observé que la présence du *p*-benzoquinone diminue la dégradation de l'OII, sans cependant affecter la quantité adsorbée en colorant (résultat non représenté ici). En fait, le *p*-benzoquinone est connu par son effet « scavenger » vis-à-vis les radicaux hydroperoxydes [36,37]. De ce fait, ce composé ou d'autres types de dérivés quinoniques pourraient jouer un rôle inhibiteur lors de la dégradation d'OII en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ , notamment à l'obscurité. Cependant, le mécanisme proposé sur la Fig. 17 suggère que les processus mis en jeu pourraient être différents pour le VM. Toutefois, des expériences complémentaires sont nécessaires afin de déterminer l'effet de composés quinoniques sur la dégradation du VM. Au final, il semblerait que la proximité entre colorants à la surface du catalyseur, due à l'existence d'interactions spécifiques, soit principalement à l'origine de leur dégradation simultanée dans le mélange par les radicaux produits par la réaction de Fenton hétérogène.

En résumé, 66 et 69 % des taux de décoloration sont respectivement obtenus pour l'OII et le VM en mélange (Tableau 7). De ce fait, deux voies mécanistiques peuvent être mises en jeu lors de la décoloration des paires d'ions OII/VM :

i) par coagulation/floculation : c'est la formation des paires d'ions équimolaires OII/VM à la surface du catalyseur. L'agrégation des paires d'ions conduit à la formation

des floccs plus denses, plus volumineux et facilement séparables du milieu réaction par décantation au fond du bécher ;

ii) par adsorption et réaction de Fenton : les intermédiaires  $\text{Ce(IV)-peroxo}$ , formées par adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur les sites  $\text{Ce(III)}$ , se décomposent en radicaux hydroxyles ou hydroperoxydes à pH acide. Ces radicaux peuvent oxyder les paires d'ions OII/VM à la surface de l'oxyde de cérium ce qui entraîne leur décoloration.

### 3.2.2. En présence de 0,12 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$

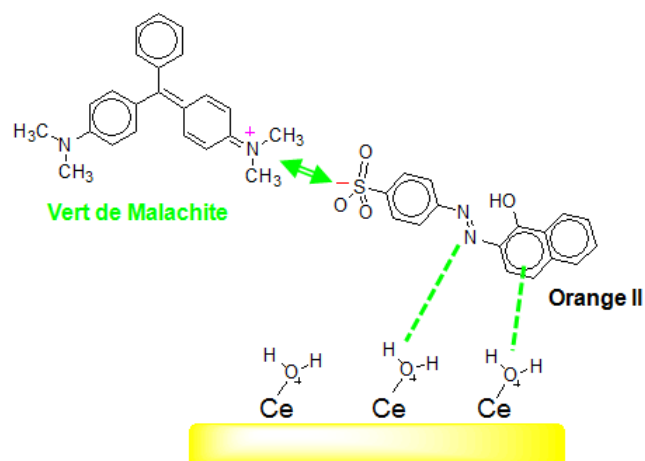
La dégradation d'OII et du VM, séparés et en mélange binaire, a également été étudiée en présence de 0,12 M (2470  $\mu\text{L}$ ). Les résultats sont représentés sur la Figure 18(B) et dans le Tableau 7. Cette Figure montre que la dégradation des deux colorants pris séparément est améliorée en présence d'une quantité double en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Comme il a été déjà mentionné, ceci semble lié à la génération d'une quantité supplémentaire des espèces peroxo et ainsi des radicaux hydroxyles. En revanche, les taux de dégradation d'OII et du VM en mélange diminuent respectivement de 24 et 18 % en doublant la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tableau 7). Il se pourrait que la coagulation/floculation des paires d'ions à la surface du catalyseur avec un taux de recouvrement qui dépasse l'unité, rende les sites  $\text{Ce(III)}$  moins accessibles pour réagir avec l'excès en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans ce cas, l'excès d' $\text{H}_2\text{O}_2$  peut jouer un rôle « scavenger » vis-à-vis les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  [38], ce qui pourrait diminuer la cinétique de dégradation des colorants en mélange. Ceci reste cependant une hypothèse qui mériterait d'être approfondie par d'autres expériences notamment par le suivi de la consommation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  lors de la dégradation du mélange OII/VM.

### 3.3. Conclusions

En l'absence du catalyseur, la coagulation-floculation de l'OII et du VM de charge opposée a été mise en évidence à  $\text{pH} = 3$ . Ce phénomène est favorisé en présence de  $\text{CeO}_2$ . Dans ce cas, les deux colorants sont davantage associés à la surface du catalyseur sous forme des paires d'ions équimolaires OII/VM (Fig. 18).

Les tests catalytiques montrent que la décoloration du VM est beaucoup lente que celle d'OII. Les ions oxalates, comme contre-ion du VM, sont susceptibles de complexer les sites  $\text{Ce}^{x+}$  à la surface du catalyseur ce qui inhiberait l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et ainsi la formation des espèces peroxo comme intermédiaires de la réaction de Fenton. Toutefois, la dégradation du VM est améliorée d'un facteur 4 en présence d'OII. En mélange, nous

avons respectivement obtenus 66 et 69 % de décoloration pour l'OII et le VM en présence de 0,0618 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainsi, deux voies mécanistiques contribuent simultanément à la décoloration des paires d'ions équimolaires OII/VM : i) la réaction de Fenton dont les paires d'ions OII/VM sont dégradés par les radicaux hydroxyles générés à partir des espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo et ii) la coagulation-floculation à la surface du catalyseur.



**Figure 18.** Formation d'une paire d'ion entre l'Orange II et le Vert de Malachite à la surface de  $\text{CeO}_2$  à pH = 3.

En doublant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la dégradation des colorants pris séparément est améliorée due à la formation d'une quantité plus importante des espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo et ainsi des radicaux hydroxydes, alors qu'une diminution en taux de dégradation est obtenue pour les colorants en mélange.

## 4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'efficacité du système Fenton  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  pour le traitement de trois colorants (Orange II, Acide Vert 25 et Vert de Malachite) pris séparément et en mélange binaire soit de deux colorants portant la même charge (Orange II et Acide Vert 25), soit de deux colorants de charge opposée (Orange II et Vert de Malachite). Une étude préliminaire en mono-constituant a montré que l'obtention de l'équilibre d'adsorption à la surface de  $\text{CeO}_2$  était très rapide pour l'AV25 et le VM (moins de 10 minutes) et de l'ordre d'une heure pour l'OII. Pour ce dernier, l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires ralentit probablement sa diffusion vers les sites d'adsorption. L'étude de l'adsorption des différents colorants a montré l'importance du pH de la solution. En effet, les capacités maximales d'adsorption ont été obtenues à pH acide pour

l'OII et l'AV25 et à pH basique pour le VM. Une adsorption non négligeable a été mesurée pour le VM à pH acide et pour la suite des expériences le pH a été fixé à 3. Les isothermes d'adsorption des 3 colorants sont de type L avec une forte affinité de l'OII vis-à-vis de la surface du catalyseur. Ces isothermes, modélisables avec le modèle de Langmuir mettent en évidence une adsorption monocouche de chaque colorant avec un remplissage total de la surface pour l'OII et l'AV25. Pour le VM, la présence du contre ion  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  en solution inhiberait l'adsorption à la surface du catalyseur. En ce qui concerne les tests catalytiques, la meilleure dégradation et cinétique de décoloration est mesurée avec l'OII. La grande quantité adsorbée de l'OII et la présence d'un groupe azo labile ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) au sein de sa structure facilitent sa dégradation en procédé Fenton. Il est à noter que l'activité est quasi nulle pour le VM, due à la présence du contre ion adsorbé à la surface du catalyseur.

Pour le mélange OII/AV 25, l'étude de la cinétique d'adsorption à la surface du catalyseur montre que les quantités adsorbées des deux colorants ainsi que leur taux de recouvrement diminuent en mélange binaire dû à l'adsorption compétitive des deux colorants anioniques sulfonés sur les mêmes sites d'adsorption. L'adsorption compétitive ainsi que la concurrence pour réagir avec les radicaux hydroxyles diminuent également les taux de décoloration des deux colorants en mélange. Il est à noter que l'adsorption et la dégradation de l'AV 25 sont plus affectées par la présence de l'OII que l'inverse, due à son effet stérique et sa faible affinité vis-à-vis de la surface de l'oxyde de cérium par rapport à l'OII.

Pour le mélange OII/VM, l'étude préliminaire effectuée à pH 3 en absence de catalyseur a mise en évidence un phénomène de coagulation-floculation entre les 2 colorants de charge Ce dernier est favorisé en présence de  $\text{CeO}_2$ . Dans ce cas, les deux colorants s'associent également à la surface du catalyseur sous forme de paires d'ions équimolaires OII/VM. Les tests catalytiques montrent que la dégradation du VM est améliorée d'un facteur 4 en présence d'OII. En mélange, une augmentation de 50 % de la décoloration du VM et une diminution de seulement 25 % pour l'OII ont été mesurées par rapport à l'étude en mono-constituants en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ainsi, deux voies mécanistiques contribuent simultanément à la décoloration des paires d'ions équimolaires OII/VM : i) la réaction de Fenton dont les paires d'ions OII/VM sont dégradés par les radicaux hydroxyles générés à partir des espèces  $\text{Ce(IV)-peroxo}$  et ii) l'adsorption et la coagulation-floculation à la surface du catalyseur.

## Références:

- [1] V. K. Gupta, S. Khamparia, I. Tyagi, D. Jaspal, A. Malviya, Decolorization of mixture of dyes : A critical review, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 71-94 (2015) 2383 – 3572.
- [2] M. Baudu, J.F. Blais, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, 24 (2011) 209-238.
- [3] K. Sahel, N. Perol, F. Dappozze, M. Bouhent, Z. Derriche, C. Guillard, Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes : Procion Red MX-5b and Ramazol Black 5 (RBX), *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 212 (2010) 107-112.
- [4] H. Li, L. Zhu, L.C. Ma, H. Zhang,  $\text{TiO}_2$  hollow microspheres: synthesis, photocatalytic activity, and selectivity for a mixture of organic dyes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 145 (2014) 29-37.
- [5] S. Wijannarong, S. Aroonsrimorakot, P. Thavipoke, S. Sangjan, Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. *APCBEE Procedia*, 5 (2005) 279-282.
- [6] B. Sancar, B. Balci, Decolorization of different reactive dye wastewaters by  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_3$ /ultrasound alternatives depending on different working parameters. *Journal of Textile Research*, 83 (2013) 574-590.
- [7] M. Punzi, B. Mattiasson, M. Jonstrup, Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. *Journal of Photochemistry and and Photobiology A: Chemistry*, 248 (2012) 30-35.
- [8] S.B. Chergui, N. Oturan, H. Khalaf, M.A. Oturan, A photo-Fenton treatment of a mixture of three cationic dyes. *procedia Engineering*, 33 (2012) 181-187.
- [9] S. Bouafia-Chergui, N. Oturana, H. Khalaf, M.A. Oturan, A photo-Fenton treatment of a mixture of three cationic dyes, *Procedia Engineering* 33 (2012) 181 – 187
- [10] F. Chen, W. Ma, J. He, J. Zhao, Fenton Degradation of Malachite Green Catalyzed by Aromatic Additives, *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (2002) 9485-9490.
- [11] M. Gonta, G. Duca, V. Matveevici, V. Iambartv, L. Mocanu. Textile waste water treatment of dyes by combining the coagulation and catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods. *Management Water Quality*, 69 (2014) 197-208.
- [12] J. Bandara, J. A. Mielczarski, J. Kiwi, Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate, *Langmuir*, 15 (1999) 7670–7679.
- [13] M.M. Davila-Jimenez, M.P. Elizalde-Gonzalez, V. Hernandez-Montoya, Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6199–6206.
- [14] S.J. Culp, Malachite Green: A Toxicological Review, 15 (1996) 219-238.
- [15] E.A.S. Emad, Al-Hyali, R.T.G. Al-Abady, Kinetic study of adsorption processes of some azo dyes on activated carbon, *Series A: Physical Sciences*, 56 (2013) 70-85.
- [16] A.S. Ozen, P. Doruker, V. Aviyente, Effect of cooperative hydrogen bonding in azo-hydrazone tautomerism of azo dyes, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 13506-13514.
- [17] W. Zhang, H. Yana, H. Li, Z. Jianga, L. Donga, X. Kana, H. Yanga, A. Li, R. Chenga, Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1120–1127.
- [18] F.A. Dawodu, G.K. Akpomie, I.C. Ogbu, Isotherm modeling on the equilibrium sorption of Cadmium (II) from solution by Agbani Clay, *International Journal of Multidisciplinary Science and Engineering*, 3 (2012) 14 pages.
- [19] W. Zhang, H. Li, X. Kan, L. Dong, H. Yan, Z. Jiang, H. Yang, Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw, *Bioresource Technology* 117 (2012) 40-47.
- [20] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination* 265 (2011) 159–168.
- [21] C. Kannana, T. Sundaram, T. Palvannan, Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 137–145.
- [22] H. Giles, T. McEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 4 (1960) 3973-3993.



- [23] T. Zhang, W. Li, J.P. Crou, Catalytic Ozonation of Oxalate with a Cerium Supported Palladium Oxide: An Efficient Degradation Not Relying on Hydroxyl Radical Oxidation, *Journal of Environmental Science and Technology* 45 (2011) 9339–9346.
- [24] B.G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S.G. Huling, R.A. Brown. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: R.L. Siegrist, M. Crimi, and T.J. Simpkin (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer Science + Business Media, New York, 2011, pp. 33-88.
- [25] G.D. Clayton, F. E. Clayton (eds.). *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Toxicology*. 3rd ed. New York: John Wiley Sons, (1981-1982) 4936 pages.
- [26] E. D. Owen and Q. Sultana, A study of some intermolecular interactions between organic dye molecules in aqueous solution by fluorescence quenching and difference absorption spectrophotometry, *Journal of Applied chemical and Biotechnology* 22 (1972) 1043-1052.
- [27] C.C. Vequi-Suplicy, K. Coutinho, M.T. Lamy, Optical characterization of Prodan aggregates in water medium, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 11800-11807.
- [28] V.A. Otel, A.C. Sant Ana, D. L.A. de Faria, C.M.S. Menezes, Molecular modeling and UV–vis spectroscopic studies on the mechanism of action of reversed chloroquine (RCQ), *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 21 (2011) 250–254.
- [29] M.S. Chiou, G.S. Chuang, Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* 62 (2006) 731–740.
- [30] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials B* 98 (2003) 33–50.
- [31] G. Ruppert, R. Bauer, Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-Fenton reaction: influence of structure and substituents, *Chemosphere* 27 (1993) 1339–1347.
- [32] J. Herney-Ramirez, Miguel A. Vicente, Luis M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 10–26.
- [33] S.A. Shapovalova, V. L. Koval, T. A. Chernayaa, A. Y. Pereverzev, N. A. Derevyankoc, A.A. Ishchenkoc, N. O. Mchedlov-Petrosyan, Association of indopolymethine cyanine cations with anions of sulfonephthalein and xanthene dyes in water, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16 (2005) 232-240.
- [34] M.N. Inscoe, J.H.G. Mary, E. Corning, W.R. Brode, Relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes: XXIX. interaction of direct azo dyes in aqueous solution, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 60 (1958) 8 pages.
- [35] E. Keshmirizadeh, R. Dideh khani, The Color Removal of Dye-Containing Wastewater by Cerium (IV) Sulfate from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Chemical Research*, 8 (2014) 7-14.
- [36] J. Ma, W. Song, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Y. Tang, Fenton degradation of organic compounds Promoted by dyes under visible irradiation, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 5810–5815.
- [37] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of  $\text{CeO}_2$  under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 148–154.
- [38] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L. M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 10–26.



## CHAPITRE V :

Performances d'oxydes mixtes  
 $Ce_xZr_{1-x}O_2$  modifiés par  
sulfatation ou imprégnation pour  
la dégradation de l'Orange II en  
présence d' $H_2O_2$

Ce chapitre sera consacré à l'étude de catalyseurs à base de cérium tels que : i) les oxydes mixtes de cériine-zircone calcinés ou modifiés par sulfatation et ii) la cériine imprégnée par différents métaux ( $M = \text{La}, \text{V}, \text{Mo}, \text{Ba}$  et  $\text{Bi}$ ). Le but est de déterminer l'influence des différents paramètres tels que le dopage au Zr, le traitement par l'acide sulfurique et la présence de phases actives supportées sur la réactivité des catalyseurs à base de cérium lors de la dégradation de l'Orange II en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Préalablement, nous commencerons par caractériser en détail les matériaux utilisés afin de mieux comprendre les effets catalytiques observés.

## 1. Etude des oxydes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ calcinés et sulfatés

Dans cette partie, seront discutées, en comparaison avec les oxydes de référence ( $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ), les caractéristiques physico-chimiques des oxydes mixtes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  commerciaux ayant différentes teneurs en cérium. Ainsi, une teneur riche en cériine ( $x > 0,8$ ), une teneur pauvre en cériine ( $x < 0,2$ ) et une cériine-zircone de composition stœchiométrique ( $x = 0,5$ ) seront examinées. Dans un premier temps, les oxydes simples ou mixtes prétraités par calcination (CCZ) ou encore modifiés par un traitement spécifique de sulfatation (SCCZ) seront caractérisés par diverses techniques analytiques. Pour mémoire (chapitre II (partie 2.1)), le traitement de sulfatation consiste à mettre en présence les oxydes mixtes avec une solution d'acide sulfurique dilué (0,5 M pendant 45 min) avant calcination. L'objectif est de modifier les propriétés chimiques de surface (redox, acide/base). Dans une seconde partie, la réactivité des oxydes modifiés ou non sera ensuite évaluée pour la dégradation de l'Orange II en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les capacités d'adsorption de l'Orange II et de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la teneur en cérium seront comparées avant et après sulfatation. Des corrélations entre les propriétés physico-chimiques, l'activité catalytique et les capacités d'adsorption seront établies afin de déterminer l'effet de la sulfatation ou de la teneur en Ce sur les performances de nos catalyseurs.

### 1.1. Caractérisations des oxydes modifiés ou non

Dans cette partie, les propriétés structurales et texturales des oxydes mixtes de cériine-zircone, ainsi que les propriétés chimiques et compositionnelles seront étudiés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la physisorption d'azote à 77 K, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'analyse

thermogravimétrie et la réflexion diffuse UV-Vis (DR-UV-Vis). En plus, la dissolution de  $\text{CCeO}_2$  lors de la sulfatation sera également suivie par spectroscopie UV-Vis.

### 1.1.1. Analyse structurale par DRX

Les diffractogrammes des cérine-zircone calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ), ainsi que les données cristallographiques correspondantes sont présentés sur la Figure 1 et dans le Tableau 1, respectivement.

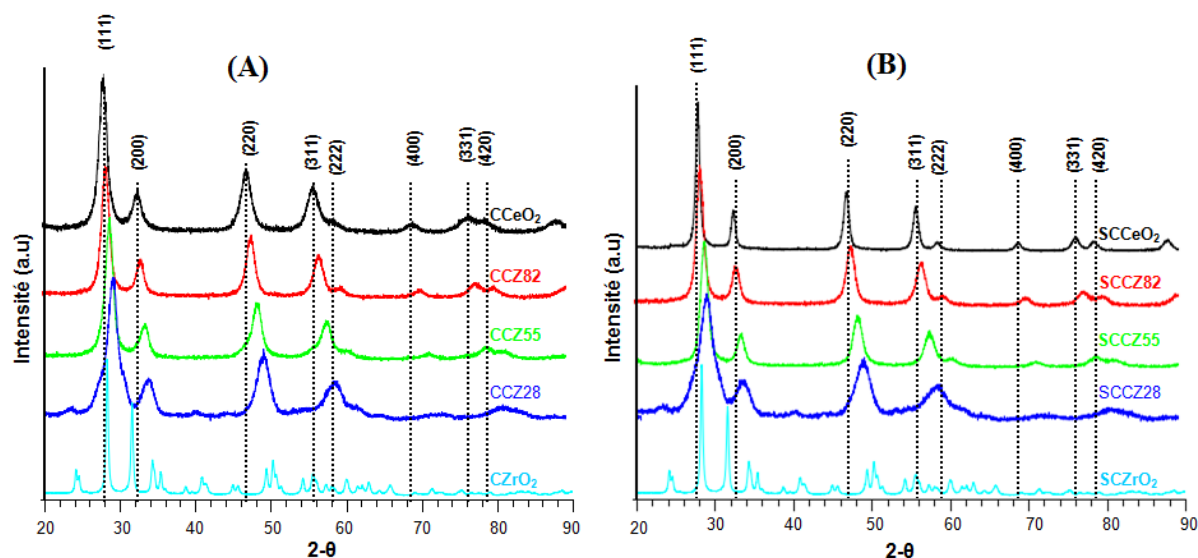


Figure 1. Diffractogrammes des oxydes mixtes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (A) calcinés et (B) sulfatés.

#### Oxydes non modifiés

En accord avec le diagramme de phases des solutions solides  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (détaillé dans le chapitre I, partie 5.1.2.) [1], les échantillons riches en cérium ( $x \geq 0,8$ ) présentent les raies caractéristiques d'une structure fluorite cubique à face centrée (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) (Fig. 1(A)). Par contre, l'oxyde de zirconium calciné ( $x = 0$ ) cristallise avec une symétrie monoclinique ( $2\theta = 24,2^\circ ; 24,6^\circ ; 28,2^\circ ; 31,5^\circ ; 34^\circ ; 35,5^\circ ; 41^\circ ; 54,1^\circ ; 55,7^\circ ; 60^\circ$  et  $63,1^\circ$ ). Par rapport à  $\text{CCeO}_2$ , un déplacement des raies de diffraction vers les grandes valeurs de  $2\theta$  est noté lorsque l'échantillon s'enrichit en zirconium. Ceci correspond au déplacement tétragonal de la structure fluorite suite à la substitution des atomes de cérium ( $0,97 \text{ \AA}$ ) par le zirconium de plus petit rayon ionique ( $0,84 \text{ \AA}$ ) [2]. Conformément à la loi de Végard [3], cette insertion se traduit également par une diminution des paramètres de maille en fonction de la teneur en zirconium (Tableau 1). A l'exception de  $\text{CZrO}_2$  ( $D = 30 \text{ nm}$ ), la taille moyenne des cristallites de  $\text{CCeO}_2$  et des oxydes mixtes est comprise entre 5-7 nm, (Tableau 1). Celle-ci est minimale pour les compositions intermédiaires et riches en Zr (CCZ55 et CCZ28).

Il est à noter que la détection d'une seule phase (pas de démixtion) sur les diffractogrammes des compositions intermédiaires ( $0,2 < x < 0,8$ ) indique que les échantillons commerciaux sont des solutions solides de bonne qualité. Cependant, il n'est pas possible d'exclure, en toute rigueur, la formation à l'échelle nanométrique (à l'intérieur d'un même nanocristallite) de phases de compositions différentes.

#### Oxydes sulfatés

Comme le montre la Figure 1(B), le traitement de sulfatation ne modifie pas de façon significative la structure cristalline des oxydes mixtes. L'absence de nouveaux pics sur les diffractogrammes de SCCZ indique qu'une phase « sulfate » cristalline n'est pas formée lorsque la sulfatation est effectuée sur des nanooxydes. En revanche, une telle phase est obtenue lorsque la sulfatation est effectuée à partir des hydroxydes  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  et  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  [3]. Comme nous le verrons plus précisément par la suite, les groupements sulfates sont soit adsorbés à la surface des oxydes mixtes soit présents sous forme d'une phase amorphe. Dans notre cas, il est important de noter que le traitement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  provoque une augmentation de la taille des cristallites pour les compositions riches en cérium ( $x \geq 0,5$ ), en particulier l'oxyde de cérium pur. En revanche, la taille des cristallites semble diminuer pour la composition SCCZ28 et reste approximativement inchangée pour la zircone pure (Tableau 1).

#### **1.1.2. Analyse structurale et chimique par spectroscopie Raman**

Lorsque la taille des cristallites est faible, la structure tétragonale se différencie difficilement de la structure cubique par DRX du fait de l'élargissement des raies de diffraction. De plus, les diffractogrammes sont surtout sensibles à l'ordre dans le sous-réseau cationique, alors que les spectres Raman sont influencés par la nature des liaisons M-O, et donc aussi l'ordre dans le sous-réseau anionique. A titre d'exemple, les spectres Raman montre six modes de vibrations pour la phase tétragonale alors que ceux de la phase cubique ne présentent qu'un seul mode de vibration. Les spectres Raman des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ) sont présentés sur la Figure 2.

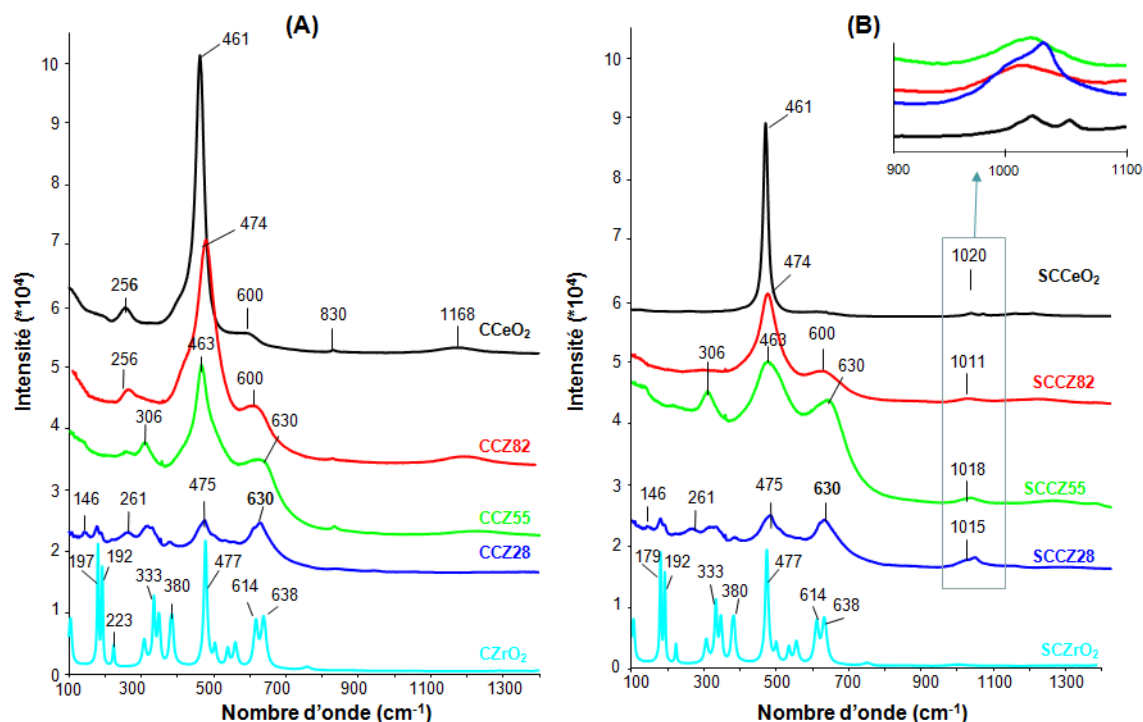
**Tableau 1.** Caractérisations structurales et texturales des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

Catalyseur	Phase cristalline (XRD/Raman) <sup>a</sup>	Paramètres de maille (Å)			Taille des cristallites (nm) <sup>b</sup>	Surface spécifique S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (Å) <sup>c</sup>	Volume poreux (cc/g)
		a	b	c				
CCeO <sub>2</sub>	c	5,4017			6,3	222	37	0,17
Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> (CCZ82)	c	5,3411			7,2	98	68	0,21
Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (CCZ55)	t' ou t'' (et c, m)	3,7203	3,7200	5,3145	4,9	68	76	0,20
Ce <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> (CCZ28)	t (et m)	3,6419	3,6419	5,2440	4,8	106	114	0,29
CZrO <sub>2</sub>	m	5,3129	5,2125	5,1471	30,5	7	-	-
SCCeO <sub>2</sub>	c	5,3986			12,9	35	96	0,13
SCCe <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> (SCCZ82)	c	5,3475			8,0	53	74	0,22
SCCe <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (SCCZ55)	t' ou t'' (et c, m)	3,7203	3,7200	5,3145	7,8	63	79	0,19
SCCe <sub>0,2</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> (SCCZ28)	t (et m)	3,6419	3,6419	5,2440	3,4	158	90	0,30
SCZrO <sub>2</sub>	m	5,3129	5,2125	5,1471	31,0	16	-	-

<sup>a</sup> c cubique, t tétragonale, t', t'' tétragonale (métastable), m monoclinique.

<sup>b</sup> déterminée par DRX selon l'équation de Warren-Averbach [4].

<sup>c</sup> déterminé par la méthode BJH.



**Figure 2.** Spectres Raman des oxydes mixtes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (A) calcinés et (B) sulfatés.

### Oxydes non modifiés

Pour l'oxyde de zirconium, de symétrie monoclinique, 19 modes de vibration sont réputés actifs en Raman. En revanche le spectre de l'oxyde de cérium pur ( $\text{CCeO}_2$ ) est dominé par une bande principale à  $461\text{ cm}^{-1}$ , typique de la symétrie  $\text{F}_{2g}$ , et caractéristique de la vibration symétrique O–Ce–O. Deux autres bandes de faible intensité sont observées vers  $600$  et  $830\text{ cm}^{-1}$ . La première est attribuée au mode de vibration non dégénéré LO (Longitudinal Optical) dû à la présence des lacunes d'oxygène. La deuxième est probablement liée à l'adsorption de l'oxygène moléculaire, sous formes d'espèces peroxydes, à la surface de  $\text{CeO}_2$  [5]. Ces deux bandes sont également observables sur les spectres des oxydes mixtes CCZ82 et CCZ55. Les bandes situées à  $260\text{ cm}^{-1}$  et à  $1168\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées aux défauts d'oxygène formés par effet photo-induit et au mode de vibration doublement dégénéré (2LO) [6].

Comme attendu, l'allure des spectres des oxydes mixtes, diffère selon leur composition et structure. Les bandes sont aussi plus larges et moins intenses que celles observées pour l'oxyde de cérium, en raison du désordre structural, de défauts ponctuels ou encore des dislocations provoquées par l'insertion du Zr dans le réseau de  $\text{CeO}_2$ . Pour les catalyseurs riches en cérium ( $x \geq 0,5$ ), le spectre reste dominé par la bande  $\text{F}_{2g}$  de la cérine. Un déplacement vers les plus hauts nombre d'onde ( $\Delta = + 13\text{ cm}^{-1}$ ) est observé

pour l'échantillon CCZ82 (en rouge, Fig. 2(A)). Ceci peut être interprété par la contraction de la maille et/ou l'apparition des sites vacants en oxygène suite à la substitution partielle de Ce par Zr. En revanche, le déplacement de la bande  $\text{F}_{2g}$  de CCZ55 en sens inverse est lié à l'expansion de la maille suite à la ségrégation des ions  $\text{Zr}^{4+}$  en phase tétragonale [1]. Pour cet échantillon, les nouvelles bandes qui apparaissent à 306 et 630  $\text{cm}^{-1}$  sont représentatives des phases tétragonales métastables  $t'$  ou  $t''$  suite au déplacement des atomes d'oxygène de leurs positions initiales dans la structure fluorite. Les caractéristiques spectrales de l'échantillon CCZ28 sont différentes en raison des bandes situées à 146, 261, 320, 375, 475 et 630  $\text{cm}^{-1}$ . L'existence d'une phase tétragonale est mise en évidence par les bandes à 146, 261 et 320  $\text{cm}^{-1}$ . Toutefois, nous ne pouvons pas exclure la ségrégation d'impuretés de type  $\text{ZrO}_2$  monoclinique à cause de la présence d'un doublet vers 179 et 191  $\text{cm}^{-1}$  (comme pour  $\text{CZrO}_2$ ) [2]. Ces résultats semblent à peu près concordants avec ceux reportés dans la littérature pour d'autres types de solutions solides [3]. L'augmentation des défauts par dopage au Zr se traduit également par une teneur plus grande en lacunes d'oxygène pour les oxydes mixtes (maximale pour CCZ55).

#### Oxydes sulfatés

Après sulfatation (Fig. 2(B)), l'apparition d'une nouvelle bande à 1010-1030  $\text{cm}^{-1}$  indique la formation des groupements  $\text{SO}_4^{2-}$  de symétrie tétraédrique [7]. La largeur de cette bande peut nous informer sur l'hétérogénéité des sites présents à la surface des catalyseurs. Ainsi, les surfaces les plus hétérogènes semblent logiquement présentes pour les compositions intermédiaires ( $0,2 < x < 0,8$ ), alors que la cérine (en noir) présente la surface la plus homogène. Pour les compositions avec  $x \geq 0,5$ , il est possible que les groupements sulfates remplacent l'oxygène moléculaire adsorbé à la surface du catalyseur sous forme de peroxyde  $\text{O}_2^{2-}$  (disparition de la bande à 830  $\text{cm}^{-1}$ ).

Globalement, peu de changements sont observés après sulfatation sur les spectres Raman de SCCZ28 et  $\text{SCZrO}_2$  dans la région 100-900  $\text{cm}^{-1}$ . Par contre, la bande principale  $\text{F}_{2g}$  est devenue moins intense pour les compositions riches en cérium ( $x \geq 0,5$ ). Ceci est vraisemblablement lié à l'augmentation de la taille des cristallites après sulfatation, comme il a été démontré par analyse DRX. En fait, à mesure que la taille de cristallite augmente, le nombre des atomes de surface diminue par rapport aux atomes du cœur, ce qui provoque une diminution du rapport des intensités surface/cœur [8]. D'autre

part, une disparition de la bande à  $256\text{ cm}^{-1}$  est également observée pour les compositions riches en Ce après sulfatation, de même qu'une augmentation de la teneur en lacunes d'oxygène pour l'ensemble des oxydes mixtes.

### 1.1.3. Analyse chimique par spectroscopie ATR/IR

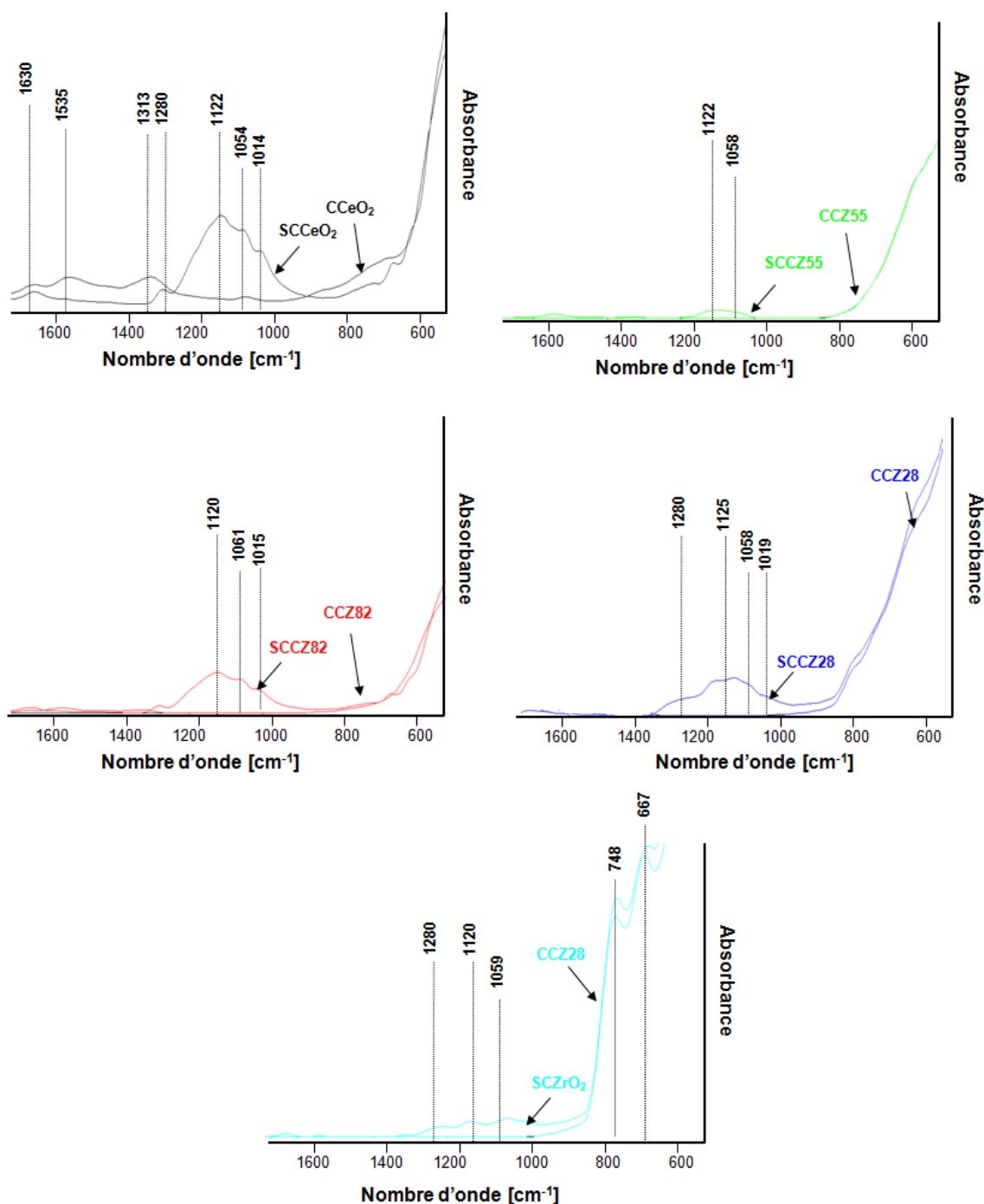
En raison de la faible intensité des signaux Raman associés aux espèces sulfates, la spectroscopie ATR/IR a été également utilisée afin d'obtenir des informations complémentaires sur leurs structures chimiques. Les spectres ATR/IR des oxydes mixtes calcinés et sulfatés sont représentés sur la Figure 3.

#### Espèces carbonates

Pour la cérine calcinée, les bandes observées à  $1630$ ,  $1535$ ,  $1313$  et  $1040\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux différentes espèces carbonates formées par réaction de  $\text{CO}_2$  avec les oxygènes de surface du catalyseur. Ces espèces ont déjà été observées à la surface de la cérine non calcinée (chapitre III, partie 1). Il est à noter que les carbonates sont adsorbés bien plus en grande quantité sur l'échantillon  $\text{CCeO}_2$  (calciné à  $500^\circ\text{C}$ ) par rapport aux oxydes mixtes. Ceci est lié à la surface spécifique importante de  $\text{CCeO}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 222\text{ m}^2/\text{g}$ ) ainsi qu'à sa plus grande basicité [9]. Concernant la zircone pure ( $\text{CZrO}_2$ ), les bandes résolues à  $748\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations Zr-O-Zr dans la structure monoclinique [10]. Pour les oxydes mixtes (et  $\text{CCeO}_2$ ), on observe un déplacement progressif des absorptions relatives aux vibrations M-O-M vers les faibles nombres d'onde quand la teneur en cérium augmente au sein des solutions solides.

Après le traitement de sulfatation, la disparition des espèces carbonates reflète le changement du caractère acido-basique et redox de surface. Lors d'une étude précédente réalisée au laboratoire [11], il a été démontré, par différentes techniques utilisant les spectroscopies de molécules sondes adsorbées, que la présence d'espèces sulfates en surface des oxydes mixtes inhibait partiellement leur propriétés redox tout en créant de l'acidité.  $\text{CO}_2$  étant un acide faible de Lewis, son adsorption est défavorisée sur les surfaces acides, ce qui est le cas pour les oxydes sulfatés.



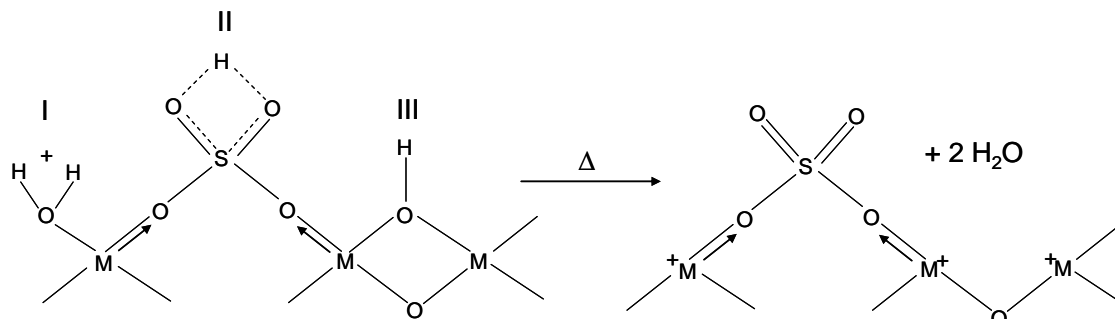


**Figure 3.** Spectres ATR/IR des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

### Espèces sulfates

Pour les différents échantillons sulfatés, les bandes situées à 1280, 1122, 1054 et 1014  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations S=O et S-O des sulfates bidentates et/ou des hydrogénosulfates ( $\text{HSO}_4^-$ ). Ces groupements sont adsorbés en grande quantité à la surface des oxydes sulfatés riches en Ce, notamment sur l'échantillon  $\text{SCCeO}_2$ . D'après les analyses effectuées dans notre laboratoire [9,11], les espèces sulfates adoptent une

configuration plutôt de type bidentate. Les liaisons S=O ont un caractère ionique à basse température et/ou en présence d' $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 4), et un caractère plutôt covalent à haute température, suite à la déshydratation des groupes acides de Bronsted en acide de Lewis.



**Figure 4.** Structure possible des espèces sulfates ( $M = \text{Ce}$  ou  $\text{Zr}$ ). I, II et III désignent trois types de sites acides de Brønsted et  $M^+$  un site acide de Lewis [9].

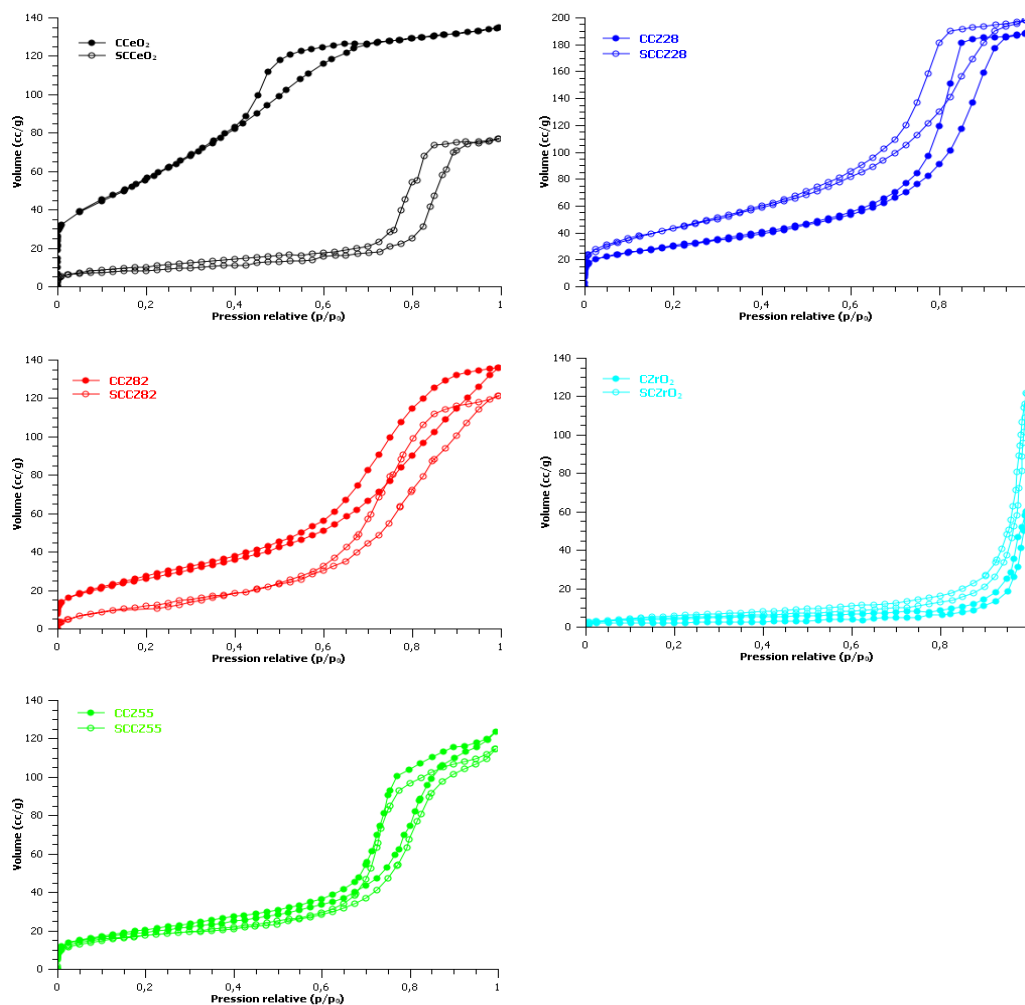
#### 1.1.4. Analyse texturale par porosimétrie par physisorption d'azote à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  à 77 K des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ), ainsi que les distributions de la taille des pores sont représentés sur les Figures 5 et 6, respectivement. Les valeurs de surface spécifique (déterminée par la méthode BET) et le diamètre moyen des pores (déterminé par la méthode BJH sur la branche de désorption) sont reportées dans le Tableau 1.

##### Oxydes calcinés

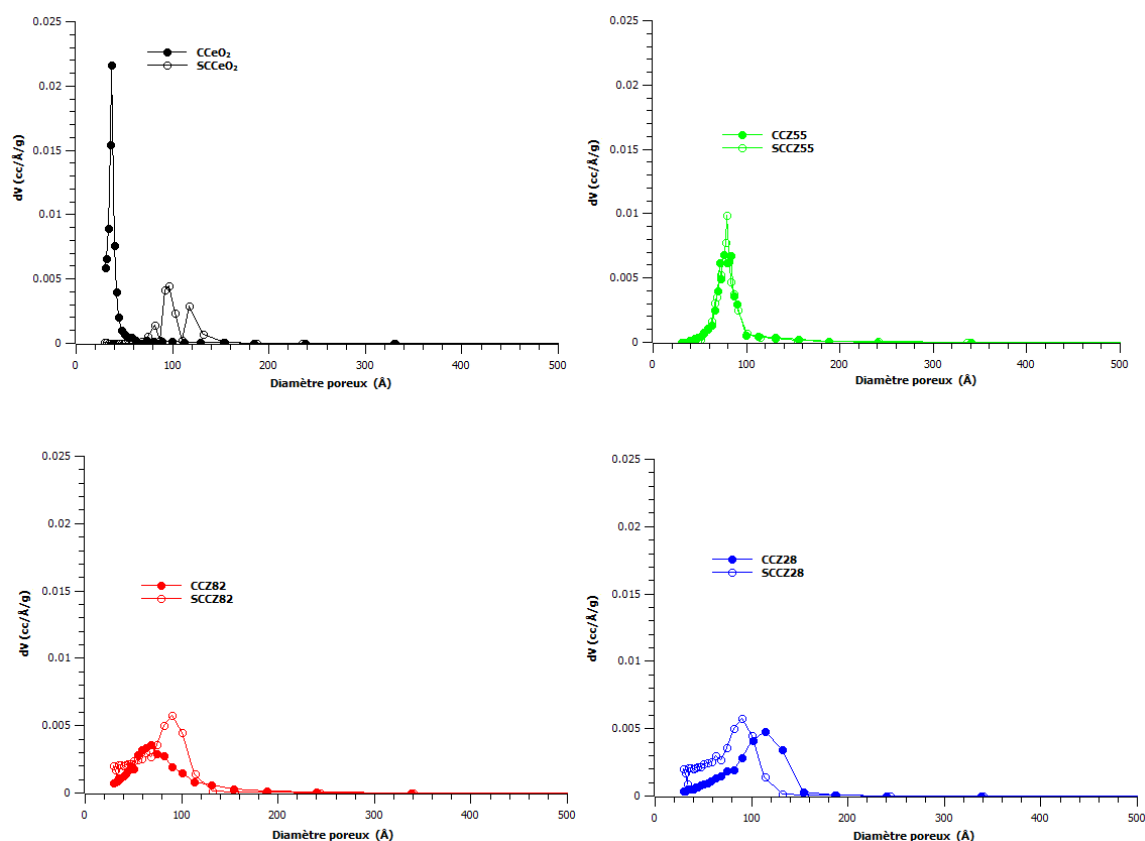
Les isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mixtes calcinés non sulfatés (Fig. 5), présentent les caractéristiques typiques des isothermes de type IV, correspondant à des matériaux micro-mésoporeux, à l'exception de  $\text{CCZrO}_2$  qui est non poreux. La forme des hystérèses observée dans le cas des oxydes mixtes et  $\text{CCeO}_2$  correspond au type H2 et indique ici une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes entre les nanocristallites. Pour les compositions  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  avec  $x \geq 0,5$ , nous pouvons remarquer que la surface spécifique des oxydes mixtes diminue graduellement avec l'insertion de cations Zr dans la structure de  $\text{CeO}_2$  (Tableau 1). Cependant, le phénomène inverse est observé suite à la substitution de Ce dans la structure de  $\text{ZrO}_2$ . Ces résultats peuvent être rationalisés en comparant la taille de cation Zr (0,84 Å) par celle de Ce (0,97 Å) [2,4]. Cependant, ce n'est toujours le cas. Par exemple, Yang et *al.* [12] ont observé une augmentation de la surface spécifique avec la teneur en Zr des oxydes mixtes. Ainsi, la variation de la surface spécifique est dépendante de la méthode de

synthèse ainsi que de la qualité des solutions solides. L'oxyde de cérium ( $\text{CCeO}_2$ ) présente dans notre cas la surface spécifique la plus grande ( $S_{\text{BET}} = 222 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



**Figure 5.** Isothermes d'adsorption-désorption des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

Les courbes de distribution de la taille des pores (Fig. 6) indiquent que les oxydes mixtes avec  $1 < x < 0,2$  possèdent des mésopores dont le diamètre moyen augmente de 37 à 114 Å avec la teneur en Zr et un volume poreux de l'ordre de 0,17-0,29  $\text{cm}^3/\text{g}$  (Tableau 1).

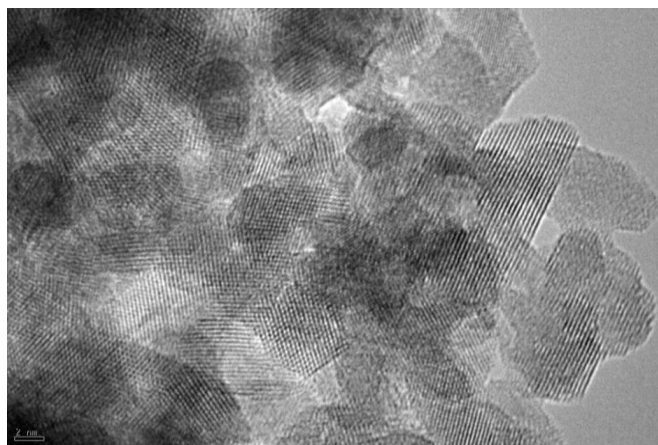


**Figure 6.** Distribution de taille des pores des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

### Oxydes sulfatés

D'après la Figure 5, les caractéristiques texturales des oxydes mixtes sulfatés riches en cérium ( $x > 0,5$ ), en particulier l'oxyde de cérium ( $\text{SCCeO}_2$ ), sont significativement affectées par le traitement à l'acide sulfurique. Bien que l'isotherme de la cérine soit toujours de type IV, la forme de l'hystérèse s'évolue de type H2 à H1 après sulfatation. Par comparaison avec la série calcinée (Tableau 1), on observe une nette diminution de la surface spécifique suite à la sulfatation des oxydes mixtes riches en cérium. Celle-ci est de 84 % et 46 % pour  $\text{SCCeO}_2$  et  $\text{SCCZ82}$ , respectivement. Cependant, une tendance inverse a été observée pour les catalyseurs ayant une grande teneur en Zr ( $\text{SCCZ28}$  et  $\text{SCZrO}_2$ ). Pour le  $\text{SCCeO}_2$ , la distribution de taille des pores est hétérogène, ce qui indique la présence de plusieurs types des pores au sein du matériau (Fig. 6). L'agglomération des cristallites ou encore la formation d'une nouvelle phase amorphe à la surface et/ou dans les pores de catalyseurs riches en Ce après traitement par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pourraient expliquer la diminution des surfaces spécifiques des catalyseurs riches en Ce. Ces données sont en bon accord avec l'augmentation de la taille des cristallites observée par DRX et spectroscopie Raman après la sulfatation de  $\text{CCeO}_2$  et  $\text{SCCZ82}$ .

A titre d'exemple, une analyse par Microscopie Electronique à Transmission (HRTEM) a été réalisée sur l'échantillon SCCZ28 dans le cadre de thèse de Mme. Zenbourny [9]. L'image obtenue (Fig. 7) montre l'existence de cristallites de taille 3-7 nm, qui sont irréguliers et interconnectés entre eux. L'existence d'espaces vacants entre ces cristallites pourrait donc correspondre aux mésopores obtenus par porosimétrie.



**Figure 7.** Cliché HR-TEM pour l'échantillon SCCZ28 [9].

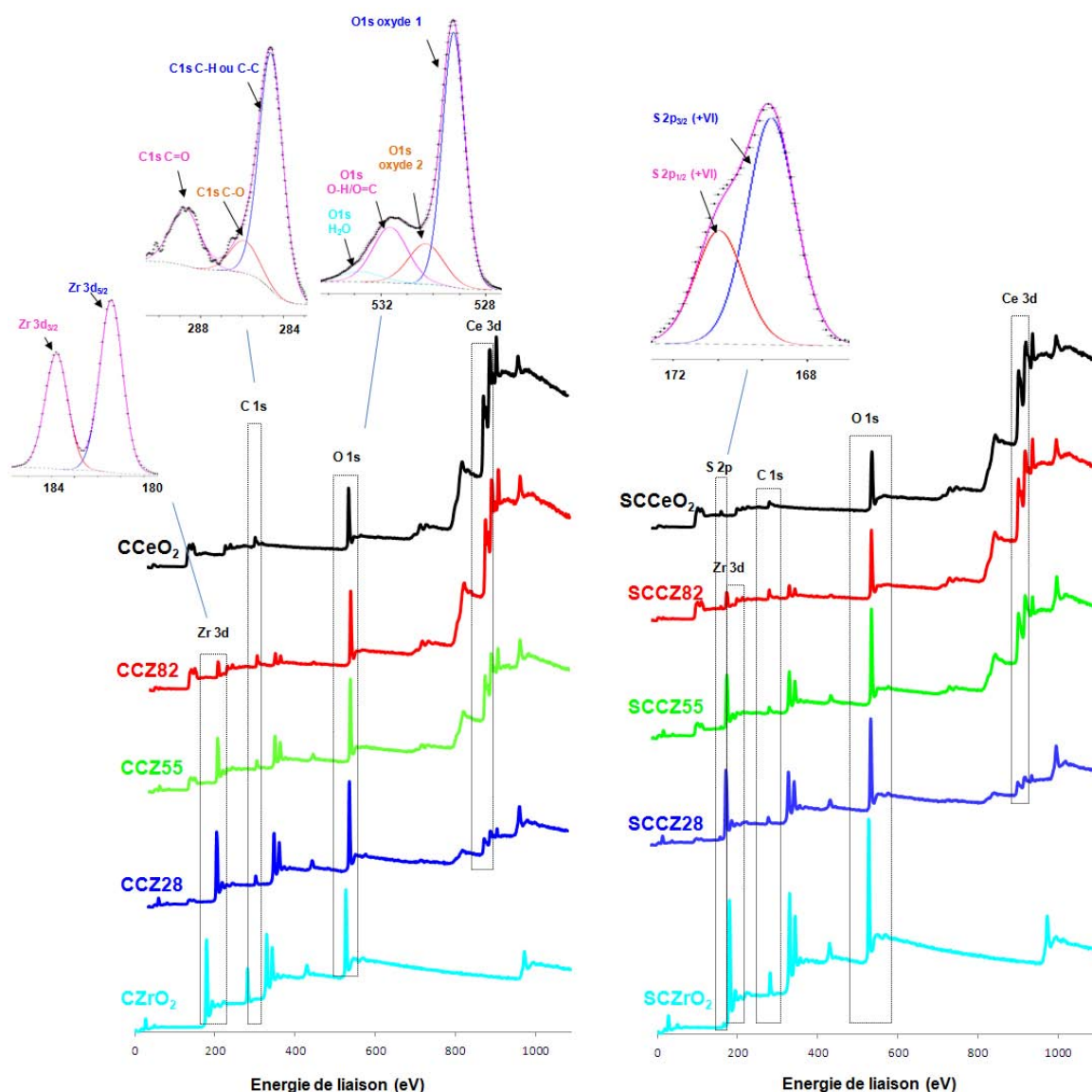
#### **1.1.5. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons X**

Cette technique a été utilisée pour déterminer les états d'oxydation des divers éléments ainsi que leur rapport molaire relatif en surface sur une profondeur maximale de 1-2 nm. Ces analyses ont été réalisées au LCPME par A. Renard et M. Mallet (Université de Lorraine). Les spectres XPS des oxydes calcinés et sulfatés sont représentés sur la Figure 8.

##### ***a) Energies de liaison***

D'après les fenêtres réalisées pour l'échantillon CCZ82 (déconvolutions réalisées par M. Mallet, Fig. 8), le niveau C1s présente trois composantes principales à 284,60 ; 285,86 et 288,77 eV caractéristiques de la présence de carbone sous forme C-C/C-H ; C-O et O-C=O, respectivement [13]. 4 contributions sont également observées pour le niveau O1s. Les pics à 529,45 et 530,38 eV sont attribués aux oxygènes de réseau des oxydes métalliques  $\text{CeO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ , respectivement. Les composantes à 531,64 et 532,80 eV sont dues respectivement à la présence des groupements hydroxyles (O-H) et/ou O=C et de  $\text{H}_2\text{O}$ . En accord avec la littérature [14], nous pouvons attribuer les signaux à 288,77 eV (C1s) et 531,64 (O1s) aux carbonates adsorbés.

Dans le cas de SCCZ82 (et les autres oxydes sulfatés), le niveau S 2p présente deux composantes ( $\text{S } 2p_{3/2}$  et  $\text{S } 2p_{1/2}$ ) situées à 168,84 et 170,00 eV, respectivement (Fig. 8, à droite). La comparaison de l'énergie de liaison du niveau S 2p avec les valeurs obtenues dans la littérature (généralement entre 168,6 et 169,8 eV) [15,16,17] montre que le soufre présente le degré d'oxydation S (+ VI) attribué aux groupements sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).



**Figure 8.** Spectre XPS de la série calcinée (à gauche) et la série sulfatée (à droite).

Les principales énergies de liaison mesurées pour les différents éléments C, O, S, Ce et Zr sont regroupées dans le Tableau 2 pour l'ensemble des échantillons.

Pour la série calcinée (CCZ), un déplacement du pic O1s vers les hautes énergies de liaison est observé avec l'augmentation de la teneur en Zr (Tableau 2). De plus, les pics correspondants au niveau Ce 3d<sub>5/2</sub> sont déplacés vers les hautes énergies, alors que ceux

correspondants au niveau Zr 3d<sub>5/2</sub> sont décalés vers les valeurs les plus basses. Ces variations sont attribuées à l'incorporation de Zr dans la structure fluorite de  $\text{CeO}_2$  [18,19].

Pour la série sulfatée (SCCZ), un décalage systématique des pics Ce 3d<sub>5/2</sub> et Zr 3d<sub>5/2</sub> vers les grandes énergies a été observé après sulfatation des oxydes mixtes (Tableau 2). Ce décalage peut être associé à la nature de l'interaction métal/soufre. En accord avec la littérature [20], l'énergie de liaison des métaux augmente en présence de groupements sulfates électroattracteurs à leur surface ; ceci est lié à la formation d'une liaison M-O-S à caractère ionique. Le décalage de la composante O1s vers les grandes énergies ainsi que l'abondance relative de l'oxygène à la surface des catalyseurs sulfatés (Tableau 3) sont dues à l'anion  $\text{O}^{2-}$  associé au sulfate [21].

**Tableau 2.** Energies de liaison (eV) mesurées par XPS pour les oxydes mixtes calcinés et sulfatés.

Catalyseur	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	O 1s	S 2p
<b>CCeO<sub>2</sub></b>	882,20	-	529,25	-
<b>CCZ82</b>	882,32	182,02	529,47	-
<b>CCZ55</b>	882,40	181,90	529,55	-
<b>CCZ28</b>	882,47	181,87	529,72	-
<b>CZrO<sub>2</sub></b>	-	181,75	529,75	-
<b>SCCeO<sub>2</sub></b>	882,68	-	529,78	168,88
<b>SCCZ82</b>	882,85	182,55	529,95	168,85
<b>SCCZ55</b>	882,85	182,35	530,00	168,75
<b>SCCZ28</b>	882,97	182,57	530,32	169,17
<b>SCZrO<sub>2</sub></b>	-	182,55	530,50	169,15

### ***b) Rapports molaires relatifs***

#### ***Oxydes calcinés***

Les compositions molaires de cœur (théoriques, données par Solvay) et de surface (calculées par XPS) des oxydes mixtes calcinés (non sulfatés) sont reportées dans le Tableau 3. Les rapports Ce/Zr de surface confirment la présence des solutions solides  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  car ils sont très proches des rapports nominaux (cœur). Nous pouvons donc en conclure que les solutions solides commerciales sont de bonne qualité sans ségrégation



préférentielle d'un élément en surface (Ce ou Zr). Une étude précédente a montré que les phénomènes de ségrégation au sein des nanocristallites dépendent fortement de la méthode de préparation et de l'histoire thermique des échantillons [22].

### Oxydes sulfatés

Le Tableau 3 montre que le rapport Ce/Zr des catalyseurs sulfatés est inférieur à celui trouvé pour les oxydes mixtes calcinés, indiquant un appauvrissement en Ce surfacique après sulfatation. Ce résultat suggère une dissolution partielle du cérium en présence de l'acide sulfurique concentré. Une telle dissolution serait favorisée dans un milieu très acide ( $\text{pH} < 1,5$ ) et pour des échantillons nanométriques ( $< 7 \text{ nm}$ ) [23]. Pour nos échantillons sulfatés, le rapport molaire  $\text{S}/(\text{Ce} + \text{Zr})$  est compris entre 0,08 (SCZrO<sub>2</sub> et SCCZ55) et 0,27 (SCCeO<sub>2</sub>). Il est à noter que le rapport molaire  $\text{C}/(\text{Ce} + \text{Zr})$  diminue après sulfatation dû au changement du caractère acido-basique et redox de surface. Ceci est en bon accord avec les analyses ATR/IR (Fig. 3), lesquels avaient montré l'absence d'une quantité significative de carbonates après sulfatation.

**Tableau 3.** Rapports atomiques calculés par XPS pour les oxydes mixtes calcinés et sulfatés.

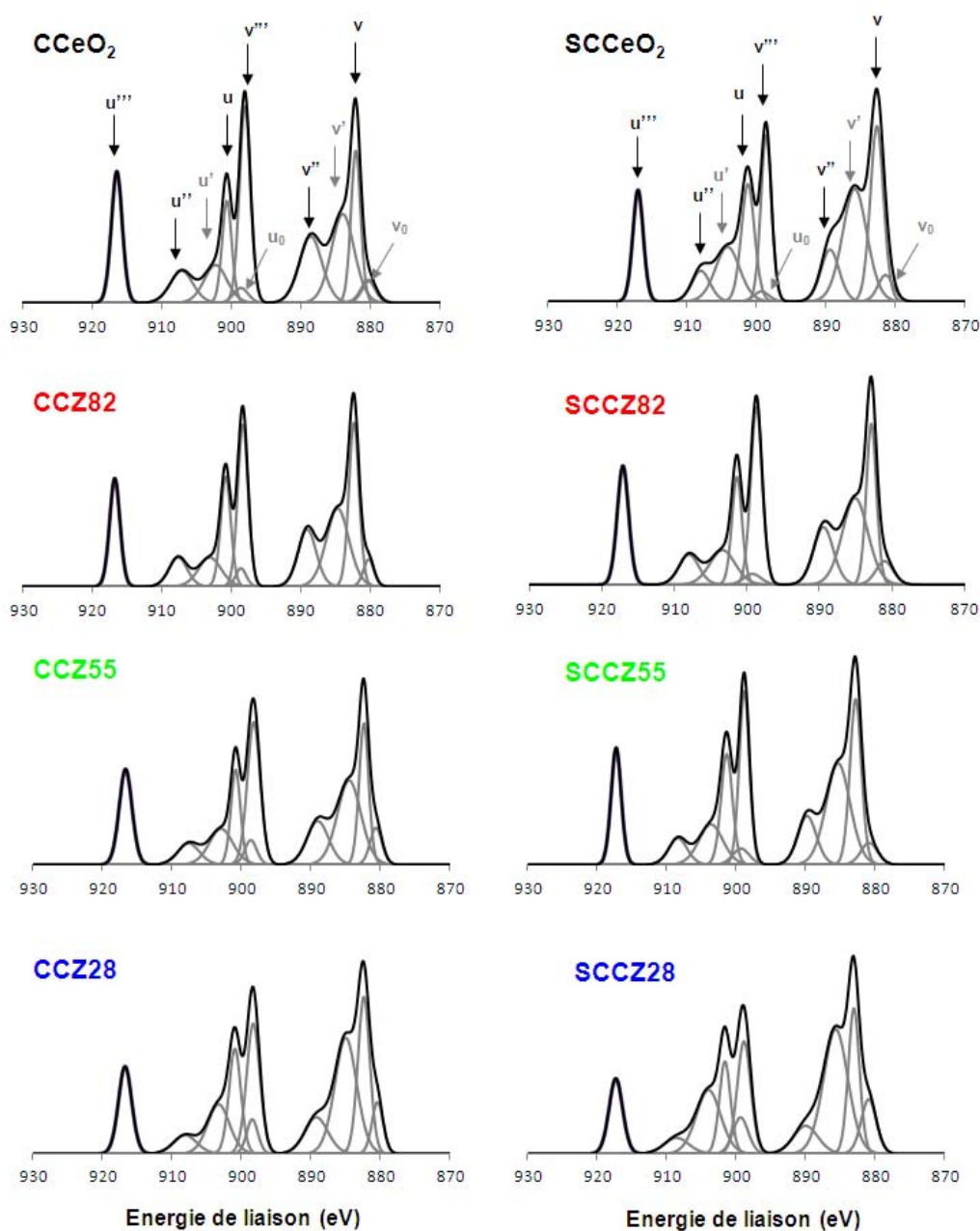
Catalyseur	Ce/Zr (coeur)	Ce/Zr (surface)	O/(Ce + Zr)	C/(Ce + Zr)	S/(Ce + Zr)	% Ce <sup>3+</sup>
<b>CCeO<sub>2</sub></b>	-	-	2,38	1,02	-	29,53
<b>CCZ82</b>	4,00	3,51	2,45	1,06	-	29,14
<b>CCZ55</b>	1,00	0,75	2,50	0,71	-	34,88
<b>CCZ28</b>	0,25	0,18	2,59	0,88	-	38,65
<b>CZrO<sub>2</sub></b>	-	-	2,60	2,97	-	-
<b>SCCeO<sub>2</sub></b>	-	-	3,12	0,79	0,27	36,01
<b>SCCZ82</b>	4,00	2,65	2,85	1,02	0,14	32,23
<b>SCCZ55</b>	1,00	0,62	2,71	0,46	0,08	35,19
<b>SCCZ28</b>	0,25	0,15	2,93	0,64	0,13	48,93
<b>SCZrO<sub>2</sub></b>	-	-	2,75	1,35	0,09	-

### **c) Etats d'oxydation du cérium**

Les signaux complexes du niveau Ce 3d ont été décomposés en huit composantes (Fig. 9). Les pics ( $u'$ ,  $v'$ ,  $u_0$  et  $v_0$ ) sont attribués à Ce<sup>3+</sup> alors que les autres ( $u'''$ ,  $u''$ ,  $u$ ,  $v'''$ ,  $v''$ ,  $v$ ) correspondent à Ce<sup>4+</sup> [3]. Le pourcentage des sites Ce<sup>3+</sup> a été déterminé selon une



équation déjà utilisée dans la littérature (voir partie 3.4 du chapitre II). Il est à noter que 25 à 30 % des centres  $\text{Ce(III)}$  peuvent être formés par réduction spontanée au cours de l'analyse [24].



**Figure 9.** Spectres XPS du niveau d'énergie Ce 3d des oxydes mixtes calcinés (à gauche) et sulfatés (à droite).

#### Oxydes calcinés

D'après le Tableau 3, on constate que le pourcentage atomique de  $\text{Ce}^{3+}$  (Tableau 3) augmente de 29,5 ( $\text{CCeO}_2$ ) à 38,6 % ( $\text{CCZ28}$ ) avec l'augmentation de la teneur en

zirconium, comme l'ont déjà observé Galtayries et *al.* [13]. En fait, la substitution des cations Ce par des cations Zr de taille plus petite augmente la teneur en sites vacants en oxygène (voir partie 1.1.2). Ceci pourrait être compensé par la réduction de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  (rayon ionique de 0,97 et 1,10 Å, respectivement) [13].

### Oxydes sulfatés

Comparativement avec la série calcinée (Tableau 3), les rapports  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  augmentent après traitement des oxydes par l'acide sulfurique. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de proportion des sites vacants en oxygène observée après sulfatation (analyse Raman, partie 1.1.2). Toutefois, ces résultats sont l'inverse de ceux obtenus par Wang et *al.* [25] lors de traitement de la cérine ( $S_{\text{BET}} = 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) par l'acide sulfurique dilué (0,05 M/1 h). Ainsi, il se pourrait que l'effet de sulfatation sur les propriétés physico/chimiques de la cérine (pure ou dopée par Zr) soit largement dépendante de la méthode de préparation [3]. Dans le cas de la sulfatation directe, la concentration de l'acide sulfurique (diluée ou concentrée) ainsi que le temps de traitement sont parmi les paramètres les plus importants qui influencent les propriétés du catalyseur.

#### 1.1.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ATG des échantillons sulfatés ont été réalisées dans une étude précédente au laboratoire [26] afin de déterminer la stabilité relative des sulfates greffés et leur quantité pour chaque oxyde. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.

**Tableau 4.** Température de désorption et quantité de groupements sulfates à la surface des SCCZ.

	DTG <sub>max</sub> correspond à la désorption de $\text{SO}_4^{2-}$ (°C)	Densité de surface ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}$ )	Quantité totale par ATG ( $10^{19}$ )	Quantité théorique de $\text{SO}_4^{2-*}$ ( $10^{19}$ )	% massique du soufre (ATG)	% massique du soufre (XPS)
SCCeO <sub>2</sub>	781	21,50	7,5	1,4	4,0	4,2
SCCZ82	889	10,65	5,6	2,1	3,0	2,2
SCCZ55	750	2,98	1,8	2,5	1,0	1,7
SCCZ28	910	2,38	3,7	6,3	2,0	2,8
SCZrO <sub>2</sub>	912	4,70	0,7	0,6	0,4	1,8

\*Quantité théorique de  $\text{SO}_4^{2-} = \text{Surface}_{(\text{catalyseur})} / \text{Surface}_{(\text{sulfate})}$  ; avec  $\text{Surface}_{(\text{sulfate})} = 0,25 \text{ nm}^2$  [27].

La décomposition des groupements sulfates, sous atmosphère inerte (Ar), sous forme de  $\text{SO}_3$  (ou  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ) [28], a été observée à des températures comprises entre 625 et 1000 °C. D'après le Tableau 4, la stabilité thermique des espèces sulfates augmente avec la teneur en zirconium. Ceci est probablement lié aux propriétés redox du cérium qui favorisent la réduction de sulfate à plus basse température, ou encore en raison de la nature de la phase présente (cubique ou tétragonale) [26].

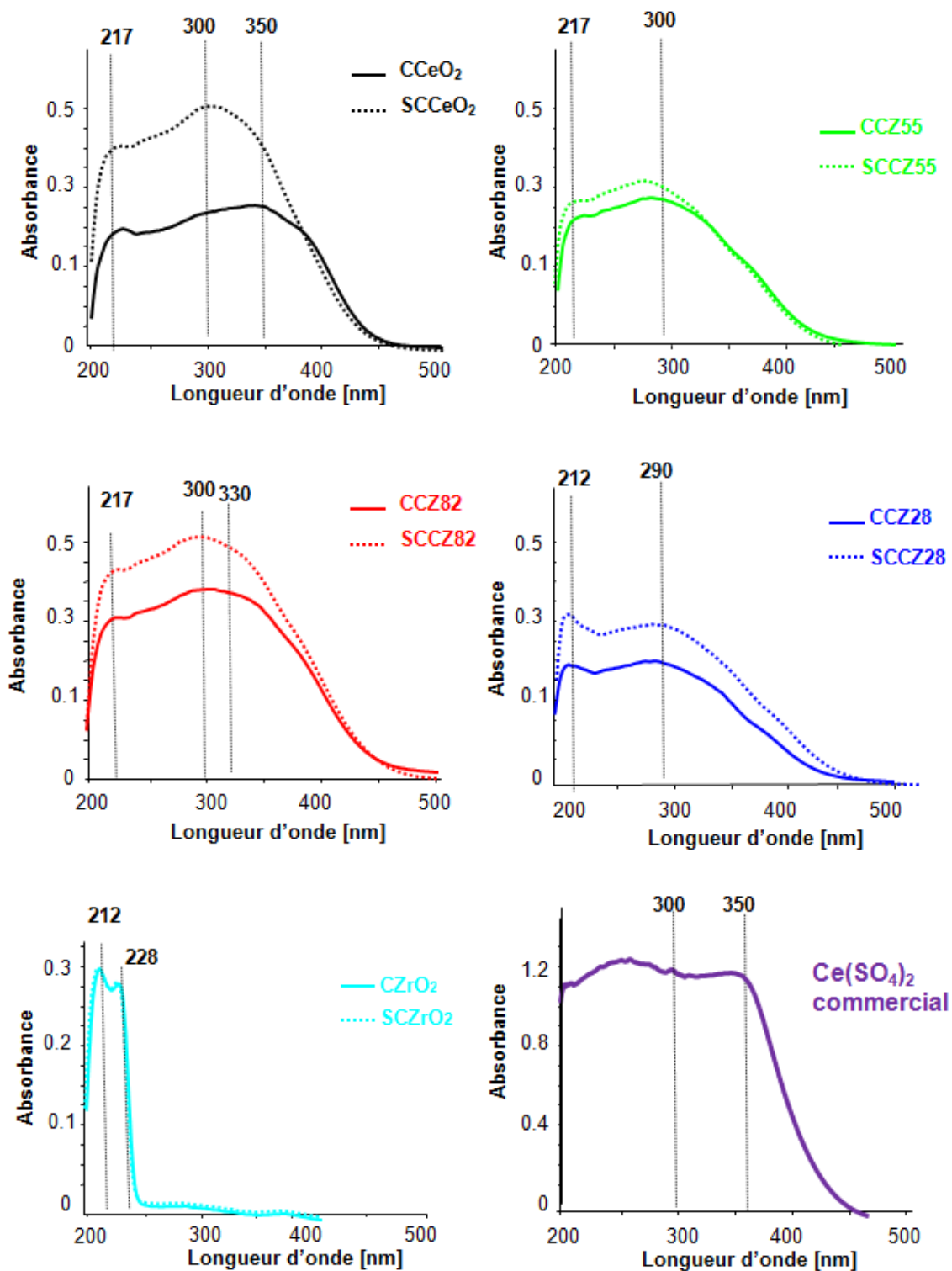
En partant d'abord du principe que tous les sulfates étaient adsorbés, les pertes en masse des oxydes simples et mixtes sulfatés ont été quantifiées et normalisées par la surface spécifique correspondante, ceci afin d'estimer leur densité surfacique (nb de groupes  $\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}^2$ ) (Tableau 4). A l'exception de  $\text{SCZrO}_2$  (4,7  $\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}$ ), la densité de groupements sulfates augmente de 2,38 à 21,50  $\text{SO}_4^{2-}/\text{nm}$  avec la teneur en cérium (de  $x = 0,2$  à  $x = 1$ ).

Par comparaison avec les valeurs de densité de surface théoriques correspondant à l'adsorption d'une monocouche de sulfates, la densité de groupements sulfates déterminée par ATG est largement supérieure pour  $\text{SCCeO}_2$  (d'un facteur 5) et  $\text{SCCZ82}$  (d'un facteur 2.5). En rapport avec les analyses porosimétriques notamment, la sulfatation affecte significativement les catalyseurs riches en Ce, en particulier la cérine. Ainsi, les densités expérimentales de sulfates/ $\text{nm}^2$  excédant les densités théoriques (formation d'une monocouche) peuvent être expliquées par la dissolution partielle de la cérine à un pH très acide (pH proche de 0) et la précipitation sur la surface du catalyseur d'une phase amorphe de sulfate de cérium ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ), non observable par DRX.

Dans le but d'évaluer la fiabilité de ces résultats, un essai comparatif entre le pourcentage massique du soufre calculé par ATG et celui obtenu par XPS a été réalisé. Le détail du calcul est donné dans l'annexe VIII. Les valeurs obtenues sont presque identiques pour les catalyseurs riches en cérium, mais présentent des différences significatives pour les catalyseurs riches en Zr. Ceci semble être en accord avec l'existence d'une phase  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  de cœur pour les premiers et un greffage uniquement en surface pour les seconds.

### 1.1.7. Analyse en spectroscopie optique par DR-UV-Vis

Les spectres de réflexion diffuse des oxydes mixtes calcinés et sulfatés, dilués à 1<sub>wt</sub> % dans le KBr (pour éviter de saturer les spectres), sont représentés sur la Figure 10.

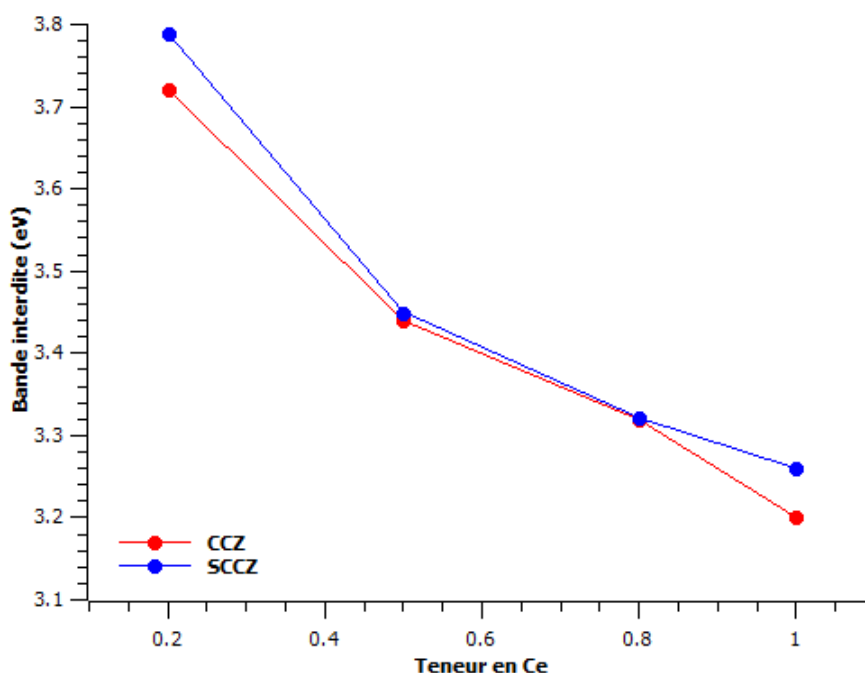


**Figure 10.** Spectres DR-UV-Vis des oxydes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ) et du sulfate de cérium commercial.

Oxydes non modifiés

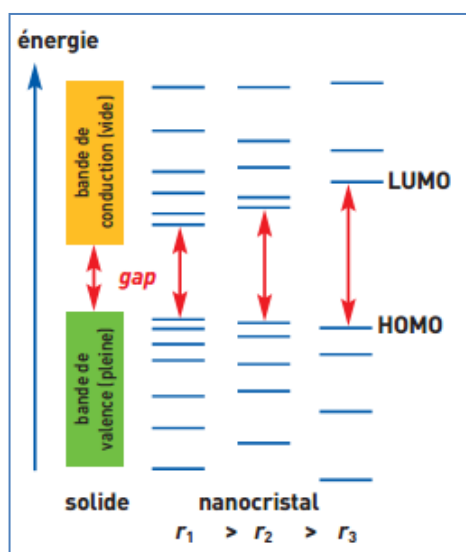
Pour l'oxyde de cérium pur ( $\text{CCeO}_2$ ), deux bandes situées à 350 et 217 nm sont observées. Ces bandes sont attribuées à la transition de transfert de charge (Ligand to Metal charge Transfer "LMCT") des ions oxygène vers les ions  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ) et les ions  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ), respectivement [29,30]. Par contre, le spectre DR-UV-Vis de  $\text{CZrO}_2$  est caractérisé par une bande à haute énergie ( $\lambda = 212$  nm) correspondante à la transition interbande  $m\text{-ZrO}_2$ . L'autre absorption à 228 nm est attribuée au transfert de charge de type  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$  [31].

Les spectres des oxydes mixtes non modifiés ( $0,2 < x < 0,8$ ), montrent un déplacement des fronts d'absorption relatifs au transfert de charge entre les orbitales 2p pleines de l'oxygène et les orbitales 4f vides du cérium vers les plus faibles longueurs d'onde lorsque la teneur en Zr augmente au sein de la structure fluorite. La Figure 11 résume ces résultats, avec le tracé de différentes énergies de band gap (eV) des oxydes calcinés (courbe bleue) en fonction de la teneur en cérium ( $0,2 < x < 1$ ). Il est à noter que les valeurs des band gap ont été estimées à partir de la tangente à la partie linéaire des spectres de réflexion. La courbe en bleue sur la Figure 11 montre une nette augmentation des énergies de band gap de 3,2 eV (pour  $\text{CCeO}_2$ ) à 3,72 eV (pour  $\text{CCZ28}$ ) avec l'augmentation de la teneur en Zr.



**Figure 11.** Evolution de band gap (eV) en fonction de la teneur en Ce pour les oxydes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

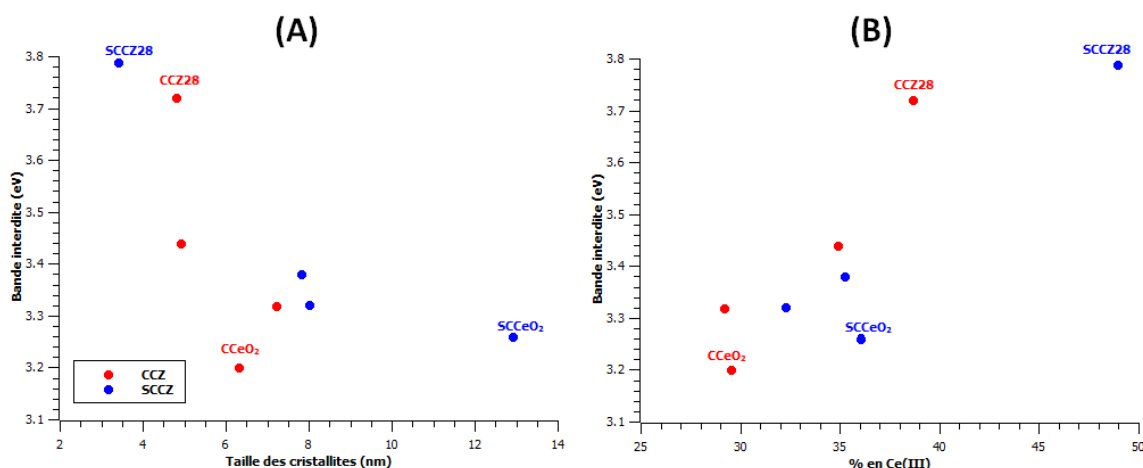
Deux explications principales ont été proposées pour expliquer les évolutions des spectres DR-UV-Vis. La première explication est l'effet de confinement quantique, valable pour des particules sphériques de quelques nm. En fait, quand la taille de semi-conducteurs diminue, leurs propriétés deviennent intermédiaires entre celles de l'atome isolé, aux niveaux d'énergie discrets, et celles du solide massif, où les niveaux se recouvrent en bandes d'énergie [32]. En particulier, la diminution de la taille des nanoparticules entraîne une augmentation de la différence d'énergie entre le dernier niveau occupé (HOMO) et le premier niveau vide (LUMO), d'où l'augmentation de la bande interdite « le gap » (Fig. 12).



**Figure 12.** Evolution de la structure électronique des nanoparticules de taille décroissante.

La seconde explication provient de l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$  lorsque la taille des cristallites diminue. Le dioxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) est en effet connu pour sa non stœchiométrie due à la présence de lacunes en oxygène. La présence de lacunes implique donc la coexistence des deux états de valence + III et + IV au sein de sa structure. En fait, la proportion des sites  $\text{Ce}^{3+}$  augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue [3] ou encore lorsque la teneur en Zr dopé augmente. Parallèlement, des études [33,34] ont montré une augmentation de la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie O 2p et Ce 4f lorsque les ions  $\text{Ce}^{4+}$  sont partiellement réduits en  $\text{Ce}^{3+}$ , ce qui se traduit par un décalage du spectre d'absorption vers les faibles longueurs d'onde. Dans notre cas, les corrélations établies entre les valeurs des bandes gap des oxydes calcinés (et sulfatés également) avec la taille des cristallites (Fig. 13(A)), d'une part, et le pourcentage en sites Ce(III), mesuré en XPS (Fig. 13(B)), d'autre part,

nous montre qu'une grande énergie de band gap devrait être obtenue en présence de petits nanocristallites ou d'une teneur élevée en sites Ce(III). Ainsi, si l'effet du confinement quantique peut en partie expliquer l'augmentation du band gap avec la teneur en Zr des oxydes calcinés, il semble que les pourcentages en sites Ce(III) soient à considérer.



**Figure 13.** Evolution du band gap des oxydes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ) en fonction (A) de la taille des cristallites et (B) du pourcentage atomique en sites Ce(III).

### Oxydes sulfatés

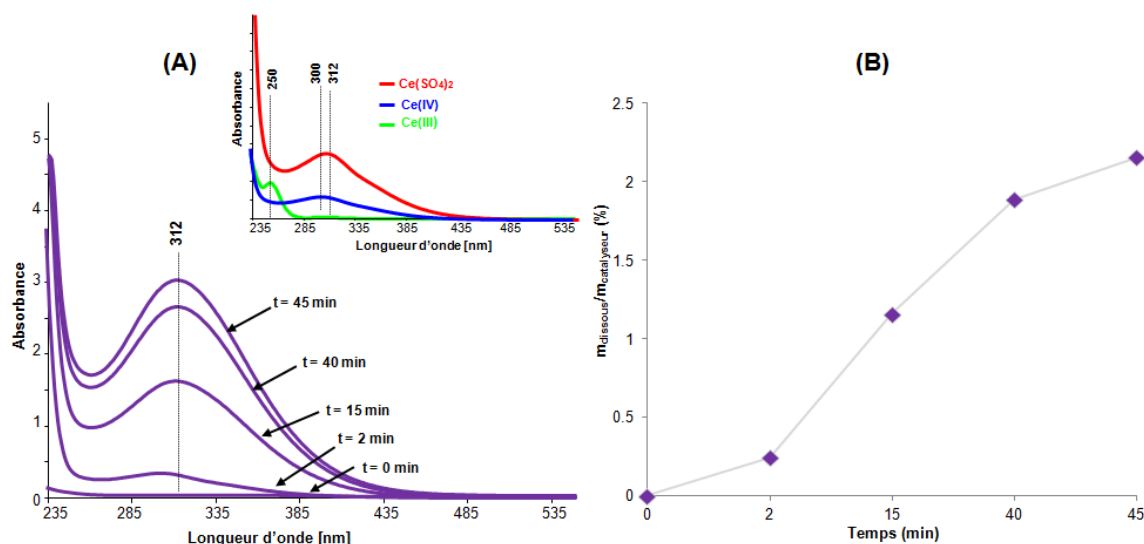
Aucun changement n'a été observé pour la zircone avant/après sulfatation (Fig. 10). Par contre, une augmentation d'absorbance dans la gamme 200-400 nm a systématiquement été observée sur les spectres DR-UV-Vis des autres oxydes sulfatés. Par comparaison avec le spectre de sulfate de cérium commercial (spectre en violet, Fig. 10), cette absorption est probablement due à la formation d'une phase de sulfate de cérium à la surface des catalyseurs ou encore à la présence des groupements sulfates greffés sur les sites Ce. Par comparaison à la série calcinée (Fig. 11), une légère augmentation de band gap est observée pour SCCeO<sub>2</sub> (0,06 eV) et SCCZ28 (0,07 eV). La tendance observée est principalement liée à l'augmentation du pourcentage en sites Ce(III) après sulfatation, ainsi qu'à la diminution de la taille des cristallites pour SCCZ28 (Fig. 13).

#### **1.1.8. Analyse UV-Visible en phase liquide pendant la sulfatation**

La dissolution de l'oxyde de cérium pur (CeO<sub>2</sub>) a été suivie lors du traitement par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M). Pour ces expériences, 5g de la cérine ont été ajoutés à une solution d'acide sulfurique (0,5 M, 100 mL). Des échantillons liquides ont été prélevés à

l'intervalle de temps réguliers, filtrés pour éliminer les particules solides et ensuite analysés par spectroscopie UV-Visible. Les résultats sont représentés sur la Figure 14.

De part l'augmentation de l'absorbance à 312 nm, la dissolution de l'oxyde de cérium dans la solution aqueuse augmente en fonction du temps de contact (Fig. 14(A)). Les spectres obtenus, sont décalés de 12 nm par rapport au spectre UV-Visible des espèces Ce(IV) en absence de sulfates. Un tel décalage, déjà observé lors de la dissolution/formation de phosphate de cérium [35], pourrait signifier l'interaction du cérium dissous sous forme des ions Ce(IV) avec les sulfates. Ainsi, la fraction dissoute de Ce(IV) au bout de 45 min de sulfatation, déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  commercial ( $A = 3,61 \cdot 10^2 C + 3,5 \cdot 10^{-3}$ ), représente environ 2 % de la masse de  $\text{CeO}_2$  (Fig. 14(B)).



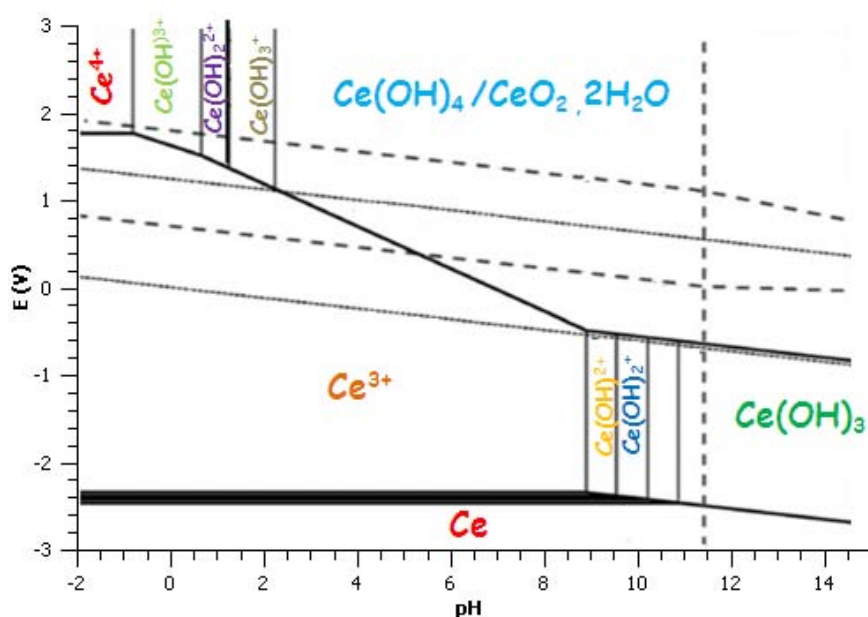
**Figure 14.** (A) Dissolution de l'oxyde de cérium et (B) % en masse de Ce(IV) dissous lors de sulfatation directe.

En fait, il a été démontré dans la littérature que la présence d'ions inorganiques, de type nitrates ou sulfates, dans la solution favoriserait la dissolution de la cérine par complexation des ions Ce(IV) [36]. De plus, le pH très acide du milieu (pH proche de 0) ainsi que la taille nanométrique de  $\text{CeO}_2$  (6,3 nm, Tableau 1), favoriseraient également sa dissolution en présence de l'acide sulfurique [23]. Cette observation est en accord avec le diagramme de Pourbaix théorique du cérium qui montre une prépondérance de la forme  $\text{Ce}^{4+}$  et des formes hydroxydes dans les milieux très acides (pH proche de 0) (Fig. 15). Il est à noter toutefois que l'insertion d'un métal tétravalent au sein de la maille fluorine de  $\text{CeO}_2$  va modifier l'énergie de cohésion de la maille cristalline (énergie réticulaire), ce qui



peut se traduire par la résistance des oxydes mixtes de cérium-zircone à la dissolution [36].

Comme déjà rapporté Um et *al.* [37], le sulfate de cérium peut se former selon les réactions 1 et 2. Il est donc possible que cette phase se dépose en surface du catalyseur durant l'étape de filtration de l'échantillon. Ceci peut expliquer l'excès de sulfates observé à la surface de  $\text{SCCeO}_2$ , comme le montre les analyses ATG.



**Figure 15.** Diagramme E-pH (Pourbaix) révisé par Hayes et *al.* pour le cérium dans une solution de perchlorate [38].

### 1.1.9. Conclusions

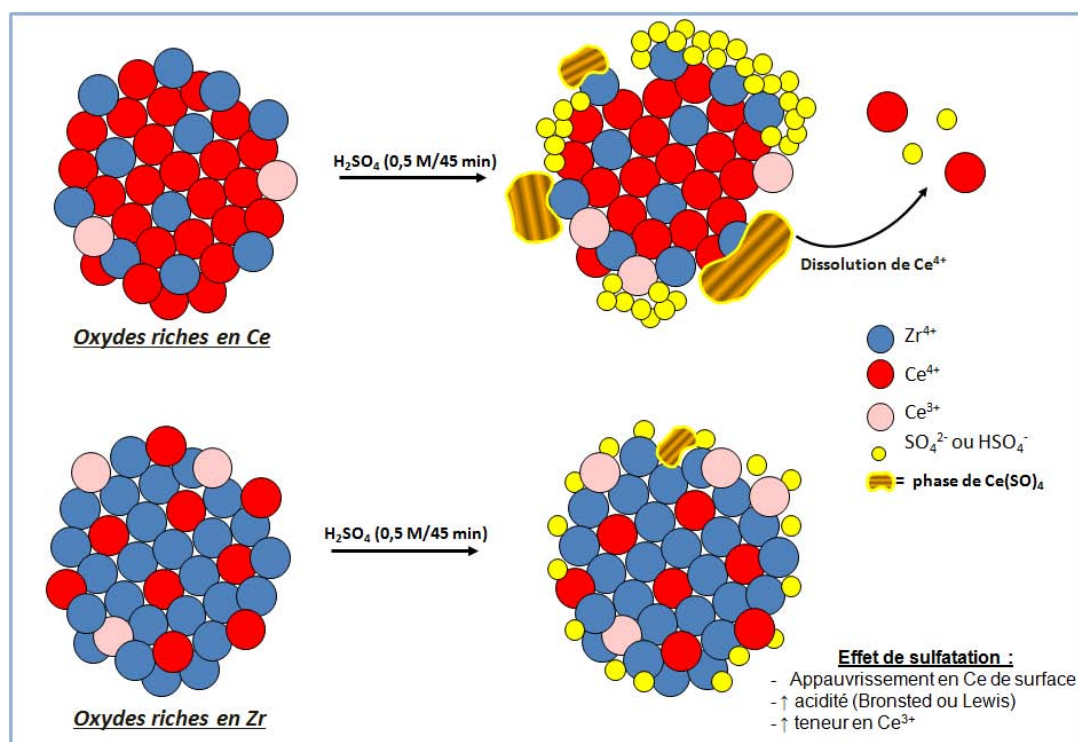
Dans cette partie, des nanooxydes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  commerciaux avec différentes teneurs en cérium ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$ ), traités par calcination (CCZ) et par sulfatation directe (SCCZ), ont été caractérisés par différentes techniques.

L'analyse par DRX et spectroscopie Raman des phases cristallines des catalyseurs a permis de montrer l'existence d'une phase cubique pour  $x \geq 0,8$  ; une phase tétragonale pour les compositions intermédiaires et une phase monoclinique pour  $x = 0$ . Les solutions solides sont de bonne qualité avec des rapports Ce/Zr de cœur et de surface (déterminé par XPS) proches. La quantité de lacunes d'oxygène ainsi que le pourcentage atomique de sites Ce(III) de surface augmentent avec la teneur en Zr. Parmi la série calcinée,

l'oxyde de cérium pur possède la surface spécifique la plus grande ( $S_{\text{BET}} = 222 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et la plupart des oxydes semblent montrer l'existence de nanocristallites interconnectés avec des espaces vides formant des mésopores.

Le traitement de sulfatation par l'acide sulfurique dilué (0.5M) n'affecte pas tous les oxydes mixtes de la même manière. Une forte diminution de la surface spécifique et du volume poreux, accompagnée d'une augmentation de la taille des cristallites ont été observées pour les catalyseurs riches en cérium, notamment pour la cérine pure sulfatée ( $x = 1$ ) et dans une moindre mesure pour les oxydes mixtes riches en cérium (notamment  $x = 0.8$ ). Ces changements sont expliqués par la dissolution de la cérine sous forme des ions  $\text{Ce(IV)}$  suivie par formation d'une phase amorphe de sulfate de cérium ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) à la surface/et dans les pores du catalyseur. La sulfatation est également accompagnée par un appauvrissement de la surface des oxydes mixtes en cérium et la formation de défauts de surface associés à l'augmentation des rapports  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  pour tous les oxydes sulfatés.

Les oxydes riches en Zr voient leurs propriétés relativement moins affectées par la sulfatation, probablement en raison de leur plus grande stabilité en présence d'acide sulfurique. Les effets observés sont résumés sur la Figure 16.



**Figure 16.** Schéma récapitulatif sur l'effet de traitement par l'acide sulfurique (0,5 M/45 min) sur les oxydes  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ .

Toutefois, il convient de préciser que les effets du traitement de sulfatation sont fortement dépendants des conditions opératoires utilisées (notamment la concentration en

acide et le temps de réaction), ainsi probablement que de la nanostructure des oxydes (en rapport avec leur méthode de préparation).

## 1.2. Dégradation de l'Orange II en présence des oxydes mixtes calcinés et sulfatés

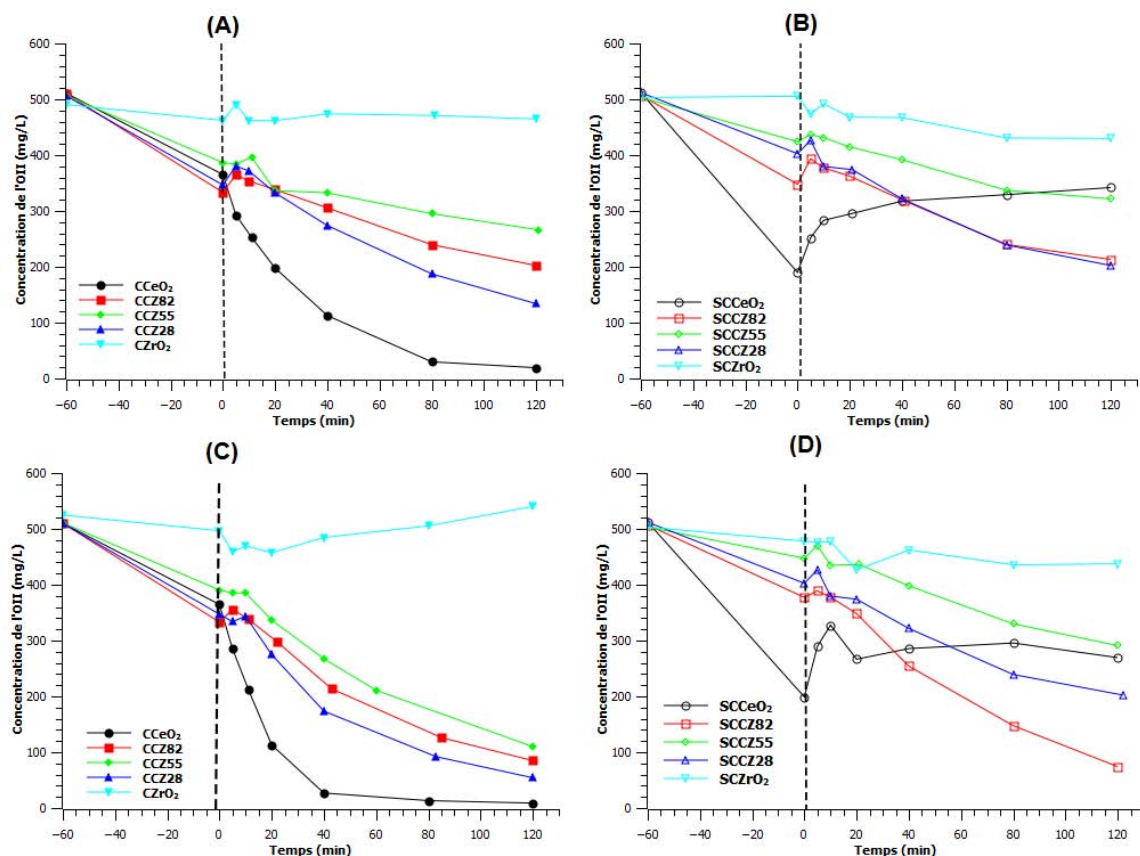
La réactivité de la cérine pure a été évaluée sous différentes conditions opératoires dans le chapitre III. Ici, nous nous proposons de la comparer avec celle des oxydes modifiés par dopage au Zr et/ou par sulfatation. Ainsi, les tests catalytiques ont été réalisés dans les conditions suivantes : [Orange II] = 500 mg/L, 1,5 g/L du catalyseur,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0618 \text{ M}$  (1240  $\mu\text{L}$ ), un  $\text{pH} = 3$  et à température ambiante. L'effet de l'irradiation UV-Vis (lampe Xénon) sera également étudié et des corrélations entre la quantité d'intermédiaires peroxydes de surface, formés par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , et l'activité catalytique des différents oxydes seront tentées.

### 1.2.1. Décoloration de l'OII à l'obscurité et sous irradiation UV-Vis

La décoloration de l'OII en présence des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ) a été suivie en fonction du temps (Fig. 17).

#### Oxydes non sulfatés

D'après la Figure 17(A et C), les quantités adsorbées en Orange II, avant l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $t = 0 \text{ min}$ ), sont à peu près comparables pour tous les oxydes non sulfatés à l'exception de  $\text{CZrO}_2$ . Ceci est sans doute dû à la faible surface spécifique de cet oxyde ( $7 \text{ m}^2/\text{g}$ , Tableau 1). Suite à l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $t = 0 \text{ min}$  à l'obscurité (Fig. 17(A)) ou sous irradiation UV-Vis (Fig. 17(C)), une légère désorption du colorant adsorbé à la surface des oxydes mixtes et  $\text{CZrO}_2$ , est observée. Pour mémoire, ceci est lié à une adsorption compétitive sur les mêmes sites d'adsorption entre l'OII et l' $\text{H}_2\text{O}_2$ , à l'avantage de ce dernier (cf. partie 5.1, chapitre III). Pour la cérine pure ( $\text{CCeO}_2$ ), cette désorption n'est pas visible, car la cinétique de décoloration est sans doute très rapide.



**Figure 17.** Décoloration de l'Orange II en présence des oxydes mixtes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ), (A et B) à l'obscurité et (C et D) sous irradiation UV-Vis. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur = 1,5 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0618 \text{ M}$  (1240  $\mu\text{L}$ ), pH = 3, T = 22 °C.

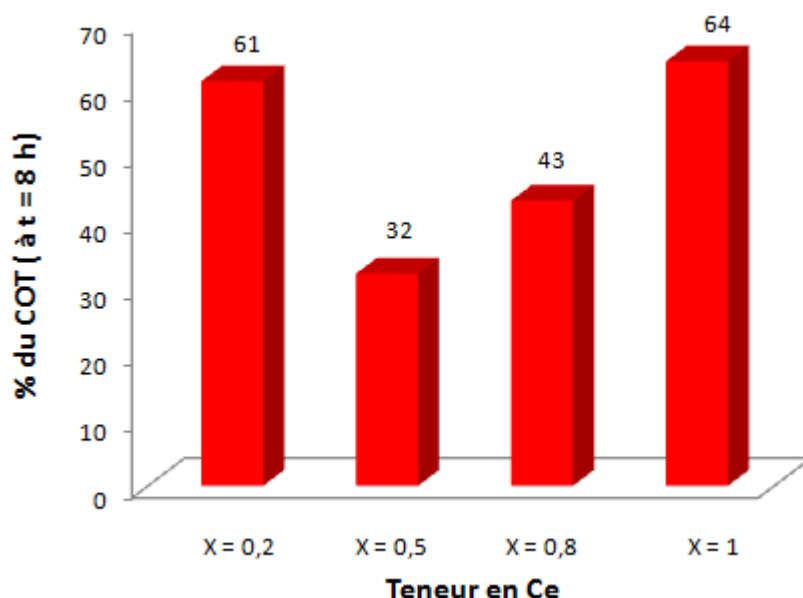
Concernant les cinétiques de dégradation, aucune activité catalytique n'est observée à l'obscurité ou sous irradiation pour l'oxyde de zirconium pur ( $\text{CZrO}_2$ ) (courbes bleues claires). Par contre, une décoloration totale est obtenue au bout de 120 min (à l'obscurité) et 80 min (sous irradiation) du traitement en présence de l'oxyde de cérium pur (courbe noire). Les compositions intermédiaires ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) présentent une activité catalytique intermédiaire dans tous les cas. Ainsi, l'ordre obtenu concernant les cinétiques de décoloration à l'obscurité et sous irradiation est le suivant :



D'après les caractérisations effectuées dans la partie précédente, cet ordre semble fortement lié aux surfaces spécifiques des catalyseurs (Tableau 1) ainsi qu'à leur teneur en cérium. Ainsi, une surface spécifique importante et un grand nombre de sites actifs, notamment de type  $\text{Ce}^{x+}$ , semblent ici être des paramètres influents. Il est à noter que l'échantillon  $\text{CCeO}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 222 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rassemble ces deux critères, et  $\text{CZrO}_2$  aucun. La structure cristallographique des oxydes mixtes semble être moins importante du point du

vue de l'efficacité de la décoloration, car CCZ28 de phase tétragonale, notée (t), est plus actif que CCZ82, de phase cubique (comme  $\text{CCeO}_2$ ).

La minéralisation de l'OII a également été suivie à l'obscurité en présence des oxydes calcinés simples et mixtes. Etant donné la très faible activité de la zirconie en décoloration, le suivi de la minéralisation n'a pas été effectué pour l'échantillon  $\text{CZrO}_2$ . Les pourcentages en Carbone Organique Total (COT) mesurés au bout de 8 heures de réaction sont représentés sur la Figure 18 en fonction de la teneur en cérium ( $0,2 < x < 1$ ). Les résultats indiquent que la minéralisation de l'OII en présence des CCZ suit la même tendance que les tests de décoloration. Ainsi, les échantillons  $\text{CCeO}_2$  ( $x = 1$ ) et CCZ28 ( $x = 0,2$ ) ont montré la meilleure activité catalytique avec un pourcentage de minéralisation de 64 et 61 %, respectivement.



**Figure 18.** Pourcentage de minéralisation de l'OII mesuré après 8 heures de traitement en présence des oxydes calcinés. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0618 \text{ M}$  ( $1240 \mu\text{L}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

### Oxydes sulfatés

Après sulfatation, d'importantes variations sont observées au niveau des quantités d'OII adsorbées avant ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 17(B) et (D)). Celles-ci diminuent pour tous les oxydes mixtes sulfatés, mais pas pour  $\text{SCCeO}_2$ , bien au contraire. Que ce soit à l'obscurité ou sous irradiation, l'activité catalytique des oxydes mixtes sulfatés suit un ordre différent par comparaison avec les oxydes de départ :



Il semble que l'activité des oxydes mixtes sulfatés diminue légèrement suite au traitement de sulfatation (à part pour SCCZ82), mais elle est en revanche complètement inhibée pour la cérine pure sulfatée ( $\text{SCCeO}_2$ ) (Fig. 17(B) et (D)).

L'effet de l'irradiation sur la décoloration de l'OII en présence du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  a déjà été étudié en détail dans le chapitre III (partie 3.1.). Pour les différentes séries d'oxydes modifiés par calcination ou sulfatation, les cinétiques de décoloration sont légèrement améliorées sous irradiation UV-Vis (d'un facteur 2 pour les oxydes calcinés et environ 1.5 pour les oxydes sulfatés). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la génération des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) par photo-réduction des ions  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ , la photosensibilisation du colorant ou encore la production des radicaux à partir de la rupture homolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pourraient être favorisés dans ces conditions [39].

Même si les processus et températures mis en jeu sont différents, il est intéressant de noter que les performances relatives des oxydes sulfatés pour la réaction de réduction catalytique sélectives des  $\text{NO}_x$  à l'éthanol ( $\text{NO}_x\text{-SCR}$ ), étudiées précédemment au laboratoire sur les mêmes échantillons [26], suivent à peu près les mêmes tendances que celles obtenues dans le cas présent pour la décoloration de l'Orange II assistée par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

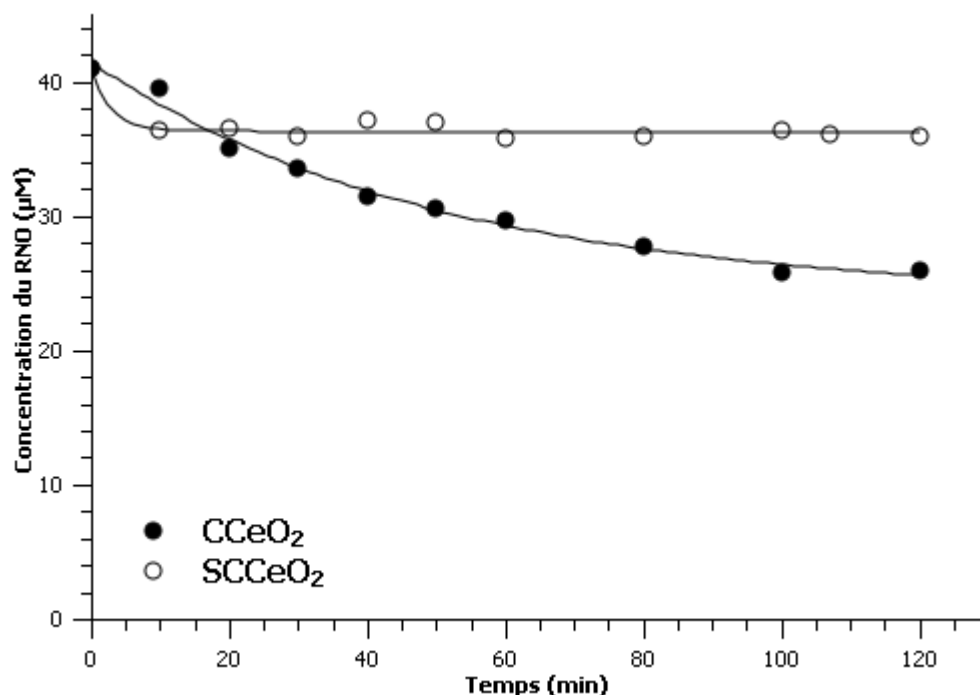
Il est important de noter que ces résultats sont différents de ceux obtenus par Wang et al. [40]. Ces auteurs ont étudié l'activité catalytique de  $\text{CeO}_2$  (0,6 g/L ; 40  $\text{m}^2/\text{g}$ ) traité par l'acide sulfurique (0,05 M / 1 h) lors de la dégradation d'OII (35 mg/L) en présence de 10 mM en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (à l'obscurité et T ambiante). Dans ces conditions, ces auteurs ont montré que la décoloration de l'OII augmente de 30 % après sulfatation. Afin de clarifier ces différents aspects, une discussion sur l'effet de la sulfatation sera donnée plus loin dans ce chapitre.

### 1.2.2. Production des radicaux hydroxyles

Pour comparer l'effet de la sulfatation sur la génération des radicaux hydroxyles, la réaction de "blanchissement" du RNO par colorimétrie (cf. partie 7, chapitre II et résultats du Chap. III) a été suivie en fonction du temps, en présence de cérines calcinée ou sulfatée à l'obscurité. D'après les cinétiques obtenues (Fig. 19), il est clair que la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  est quasiment inhibée après sulfatation de l'oxyde de cérium. Ceci permet d'expliquer l'absence d'activité catalytique pour  $\text{SCCeO}_2$ . De plus, il se pourrait que la sulfatation affecte la quantité/réactivité des espèces peroxo de surface, comme principaux intermédiaires responsables de la génération des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à



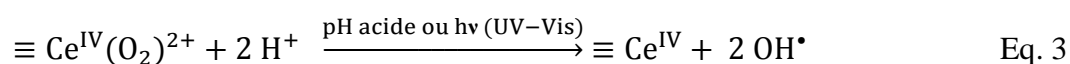
l'obscurité, à partir du système  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces aspects seront étudiés dans la partie suivante.



**Figure 19.** Blanchissement du RNO en présence de la cérine calcinée ( $\text{CCeO}_2$ ) et sulfatée ( $\text{SCCeO}_2$ ).  
Conditions : 1,5 g/L du catalyseur, 0,6 M d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , à l'obscurité, pH = 4 et à  $T = 22^\circ\text{C}$ .

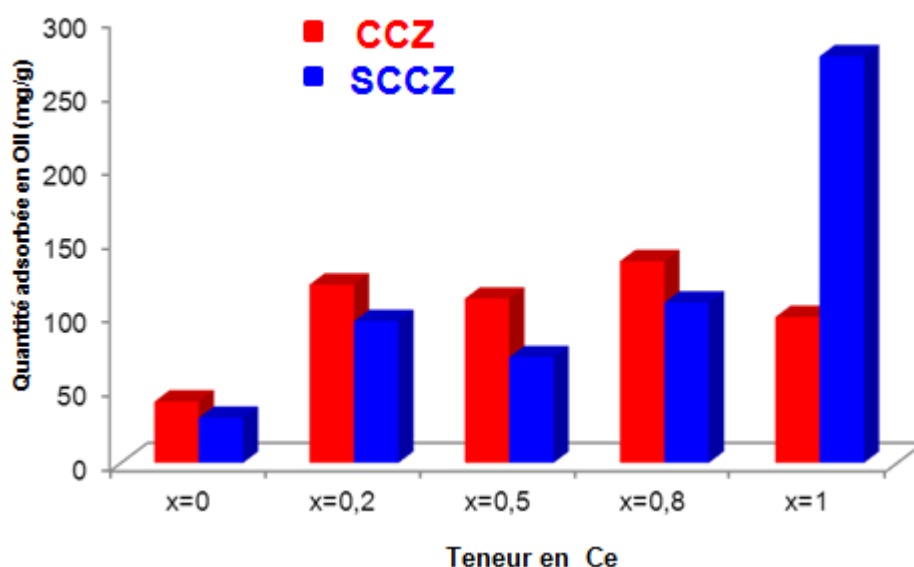
### 1.3. Quantification des espèces adsorbées sur les oxydes mixtes calcinés et sulfatés

Nous avons montré au chapitre III que la dégradation de l'OII est initiée à la surface du catalyseur et que l'efficacité de ce traitement est liée à la quantité des intermédiaires, formés par réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les sites  $\text{Ce(III)}$ . Ces intermédiaires sont peu stables dans certaines conditions (irradiation UV-Vis, pH acide), et se décomposent en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  (Eq. 3), principaux responsables (avec les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$ ) de la dégradation du colorant. Le but de cette partie est de tenter de corréler les quantités adsorbées en OII et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface des oxydes avant/après sulfatation à leurs activités catalytiques relatives pour la dégradation de l'OII en procédé Fenton/photo-Fenton.



### 1.3.1. Quantification de l'Orange II adsorbé sur les oxydes calcinés et sulfatés

Les capacités d'adsorption à saturation de l'Orange II à  $T = 22\text{ °C}$  et  $\text{pH} = 3$  sur les oxydes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ), sont représentées sur la Figure 20. De manière générale, les capacités d'adsorption des oxydes mixtes calcinés et  $\text{CCeO}_2$  sont proches (99 - 136 mg/g). Par contre, l'Orange II est comparativement peu adsorbé sur la zircone pure (41 mg/g). Ces résultats sont similaires à ceux observés lors de la phase d'adsorption pendant les tests de décoloration (Fig. 17(A)). Toutefois, aucune tendance claire n'est obtenue après normalisation des capacités d'adsorption par les surfaces spécifiques des catalyseurs (résultats non représentés ici). Il semble donc que sur ce point la surface spécifique ne soit pas le seul paramètre influent. Le Point de Charge Nul (PCN) des oxydes ainsi que leurs propriétés de surface jouent probablement un rôle important lors de l'adsorption de l'OII.



**Figure 20.** Quantités adsorbées en Orange II en fonction de la teneur en Ce des oxydes calcinés et sulfatés. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500\text{ mg/L}$ , 1,5 g/L du catalyseur, à l'obscurité,  $\text{pH} = 3$  et à  $T = 22\text{ °C}$ .

Après sulfatation, les capacités d'adsorption diminuent légèrement (20 - 36 %) pour tous les oxydes, à l'exception notable de  $\text{SCCeO}_2$  (+178 %,  $x = 1$ ). Pour les oxydes mixtes, cette diminution pourrait être liée à l'inhibition/blocage des sites d'adsorption  $\text{Ce}^{x+}$  et/ou  $\text{Zr}^{x+}$  par certaines espèces sulfates. Dans le but d'expliquer la tendance particulière observée pour la cérine, le Point de Charge Nul (PCN) a été mesuré avant et après sulfatation selon la méthode décrite par Brunelle [41]. En accord avec la littérature [42], le PCN est significativement diminué de 6,11 ( $\text{CCeO}_2$ ) jusqu'à 3,37 ( $\text{SCCeO}_2$ ) après

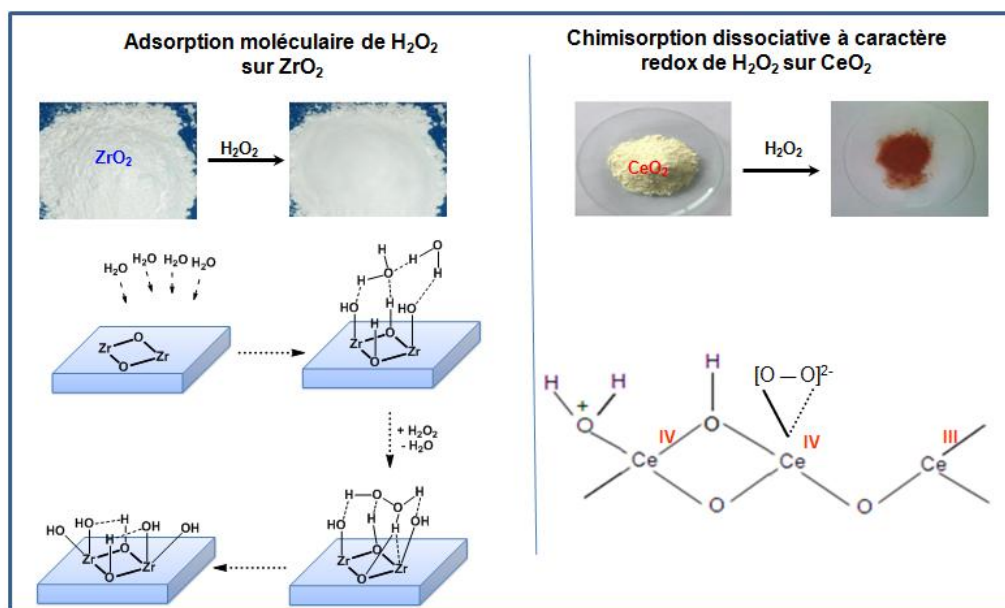


traitement de la cérine par l'acide sulfurique. Plus le pH est éloigné du PCN, plus la densité de groupements ionisés est importante. A pH usuel ( $\text{pH} = 3$ ), le nombre des groupements hydroxyles protonés à la surface de  $\text{SCCeO}_2$  est beaucoup plus faible que celui de  $\text{CCeO}_2$ . Logiquement, la quantité adsorbée de l'OII chargé négativement en milieu acide, doit diminuer pour  $\text{SCCeO}_2$ . Cependant, ce n'est pas le cas. Ainsi, ni la surface spécifique (diminution de 84 % après sulfatation), ni la polarité de la surface, ne permettent d'expliquer la capacité d'adsorption importante de  $\text{SCCeO}_2$  pour l'Orange II. Toutefois, ce résultat pourrait s'expliquer par un phénomène de coagulation-floculation de l'OII en présence de  $\text{SCCeO}_2$ , qui serait favorisé par la présence d'une phase de sulfate de cérium amorphe (mise en évidence dans la partie caractérisation). Dans les conditions du test, il est probable que le sulfate de cérium se redissolve en phase aqueuse. A cet égard, nous avons montré au Chap. III que les sels de cérium III et IV dissouts peuvent jouer le rôle d'un agent coagulant/floculant en présence d'Orange II. Le rôle de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  comme agent coagulant a été bien établi dans la littérature [43]. Lors des tests présentés au Chap. III, la formation de floccs n'était pas perturbée par la présence d'eau oxygénée et de plus, les floccs formés étaient insensibles à la présence d'eau oxygénée (pas de dégradation apparente).

### 1.3.2. Adsorption et activation de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur les oxydes calcinés et sulfatés

Le mode d'adsorption de peroxyde d'hydrogène est largement dépendant de la nature des sites métalliques présents dans les différents oxydes. Ce caractère particulier a été mis en évidence par une expérience simple menée sur la réaction directe de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CeO}_2$  en poudre (Fig. 21).

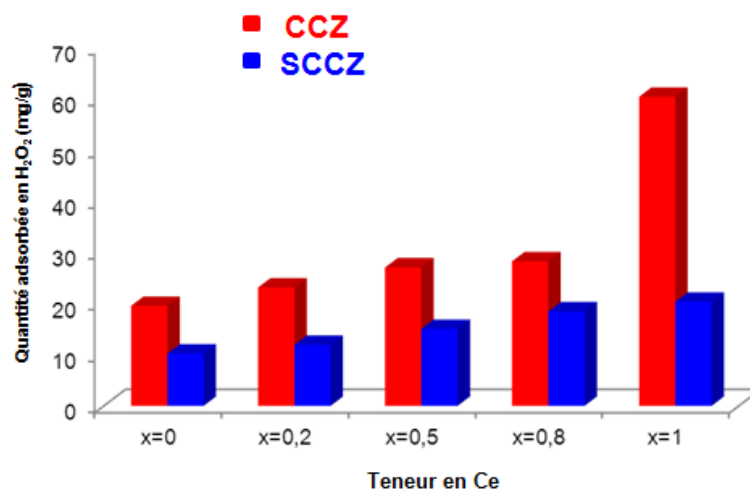
Aucun changement de couleur n'est observé suite à l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur  $\text{ZrO}_2$ , par contre la couleur de  $\text{CeO}_2$  (de même pour les oxydes mixtes) change du jaune à l'orange-brunâtre. Dans ces deux cas, la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur et des bulles  $\text{O}_2$ . Récemment, il a été démontré, par calcul DFT [44], que l' $\text{H}_2\text{O}_2$  s'adsorbe à la surface de la zircone par l'intermédiaire des multiples liaisons hydrogènes (Fig. 21, image à droite), c'est donc une adsorption moléculaire. Par contre, une chimisorption dissociative à caractère redox de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur  $\text{CeO}_2$  a été démontrée dans le chapitre III (partie 4).



**Figure 21.** Réaction directe de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec  $\text{ZrO}_2$  (à gauche) et  $\text{CeO}_2$  (à droite).

### Quantités adsorbées en $\text{H}_2\text{O}_2$ déterminées par dosage manganimétrique

Dans cette partie, la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbée sur les oxydes sulfatés ou non a été déterminée par dosage manganimétrique (partie 6.1, chapitre II). Les résultats sont représentés sur la Figure 22.



**Figure 22.** Quantité adsorbée d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la teneur en cérium des oxydes calcinés (CCZ) et sulfatés (SCCZ).

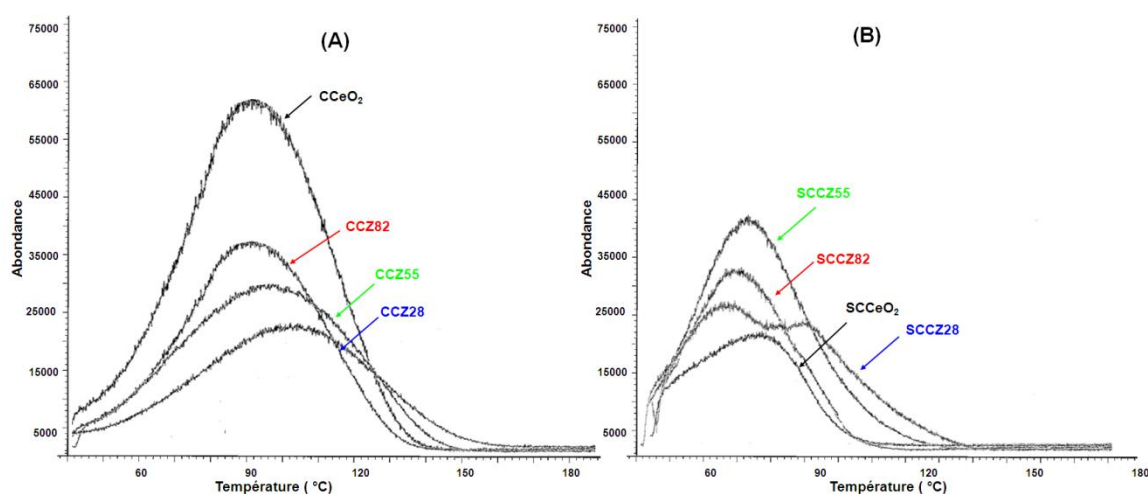
Les capacités d'adsorption des oxydes calcinés augmentent de 19,5 ( $\text{CZrO}_2$ ) à 60 mg/g ( $\text{CCeO}_2$ ) avec l'augmentation de la teneur en cérium. Ces résultats ne sont pas directement liés à l'activité catalytique des oxydes calcinés lors de la dégradation d'OII en procédé Fenton (Fig. 17(A)). Ceci s'explique par les différents modes d'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}_2$  selon la nature des sites métalliques présents dans les différents oxydes (Fig. 21) :

adsorption moléculaire (sur  $\text{ZrO}_2$ ) [44], ou chimisorption dissociative à caractère redox (sur les sites  $\text{Ce(III)}$ ).

Après sulfatation, les quantités adsorbées en  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminuent significativement, notamment pour la cérine pure (diminution de 66 %). Ceci est lié à au blocage des sites d'adsorption par les sulfates présentes à la surface du catalyseur.

### Dosage indirect des espèces $\text{Ce(IV)}$ -peroxo par TPD-MS

Dans cette partie, les espèces peroxo produites par réaction de 1240  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les oxydes calcinés et sulfatés (1,5 g/L du catalyseur, à pH 3 et  $T = 22^\circ\text{C}$ ), ont été analysés indirectement par TPD-MS après filtration et séchage des échantillons. Les détails analytiques relatifs à cette technique de dosage et ses limitations ont été donnés dans les chapitres précédents (cf. partie 3.8., chapitre II et partie 4.3, chapitre III). Il est à noter que les échantillons  $\text{CZrO}_2$  et  $\text{SCZrO}_2$  n'ont pas été analysés, puisqu'ils ne produisent pas des espèces peroxo. Les profils de décomposition des espèces peroxydes de surface en  $\text{O}_2$  gazeux, sont représentés en fonction de la température sur la Fig. 23.



**Figure 23.** Chromatogrammes obtenus pour les oxydes mixtes calcinés CCZ (A) et sulfatés SCCZ (B).

#### **a) Profils d'émission d' $\text{O}_2$**

##### Oxydes calcinés

Pour la série calcinée (Fig. 23(A)), les profils d'émission d' $\text{O}_2$  à la fois diminuent et deviennent plus large avec l'augmentation de la teneur en Zr en raison de décalage des pics vers les températures supérieures suite au dopage.

Ces résultats révèlent les tendances intéressantes : tout comme le greffage des sulfates (cf. partie 1.1.6), la stabilité thermique des espèces Ce-peroxo de surface est

légèrement augmentée pour les solutions solides. Ceci provient de l'environnement particulier du cérium ou encore de la présence de défauts structuraux dans les oxydes mixtes, lesquels stabilisent apparemment ces espèces. A cet égard, la largeur relative des profils témoigne certaine hétérogénéité des sites présents à la surface. Les surfaces les plus hétérogènes semblent logiquement dominer aux compositions intermédiaires de structure tétragonale ( $0,2 < x < 0,5$ ), alors que les surfaces de  $\text{CCeO}_2$  et  $\text{CCZ82}$  semblent plus uniformes.

En résumé, les espèces peroxydes de surface sont plus instables sur l'oxyde simple. Comme elles sont intermédiaires dans la production de radicaux, il est possible que les espèces  $\text{Ce(IV)}$ -peroxo sur  $\text{CCeO}_2$  soient plus faciles à activer que celles présentes sur les oxydes mixtes.

#### Oxydes sulfatés

La Figure 23(B) montre que les intensités des émissions d' $\text{O}_2$  diminuent après sulfatation, notamment pour  $\text{SCCeO}_2$ . Le deuxième point important est la diminution de la stabilité thermique des espèces peroxo après sulfatation (par  $-20$ - $30^\circ\text{C}$  environ), dénotant une possible plus grande réactivité.

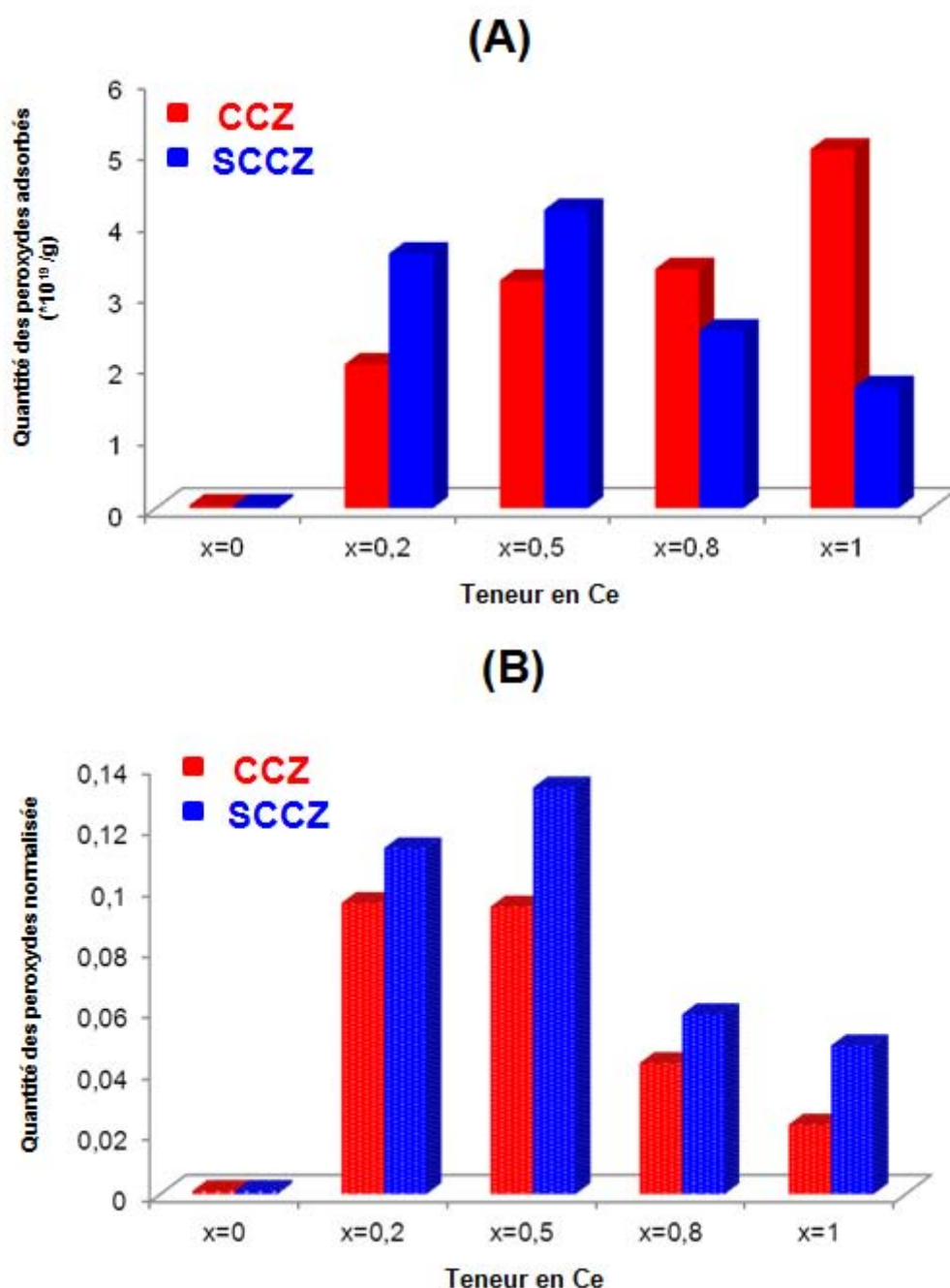
#### **b) Quantification des espèces peroxo**

L'évolution de la quantité des espèces peroxydes en fonction de la teneur en Ce, avant/après sulfatation, est représentée sur la Figure 24. Ces quantités ont été calculées grâce à la courbe d'étalonnage du peroxyde de Baryum ( $\text{BaO}_2$ ) (partie 3.8, chapitre II). Afin de vérifier la fiabilité de cette méthode, les résultats sont comparés avec ceux obtenus par l'intégration des bandes relatives aux modes de vibration des espèces peroxo vers  $800$ - $900\text{ cm}^{-1}$  par IR/DRIFTS (expériences réalisées lors du stage de Mr. Scheibe (2012), Annexe IX). Globalement, des tendances similaires ont été observées.

#### Oxydes calcinés

Pour la série calcinée, les quantités d'espèces peroxydes adsorbées (en rouge) augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ce (Fig. 24(A)). L'oxyde de cérium pur ( $\text{CCeO}_2$ ) présente la plus quantité adsorbée en peroxydes la plus importante ( $5 \times 10^{19}$  molécules/g), en raison à la fois de sa surface spécifique importante (environ le double ou le triple de celle des oxydes mixtes, Tableau 1) et de sa teneur importante en cérium ( $x = 1$ ). Comme prévu, la capacité d'adsorption des espèces peroxo est directement liée à la teneur en Ce. Afin de mieux comprendre le rôle du dopage au Zr, les quantités en espèces

Ce(IV)-peroxo ont été normalisées pour chaque échantillon à la fois par la surface spécifique et sa teneur en cérium (Fig. 24(B), rouge). Les résultats obtenus montrent que les compositions intermédiaires ( $0,2 < x < 0,5$ ) présentent les plus grandes quantités de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorbé sous forme peroxydes.

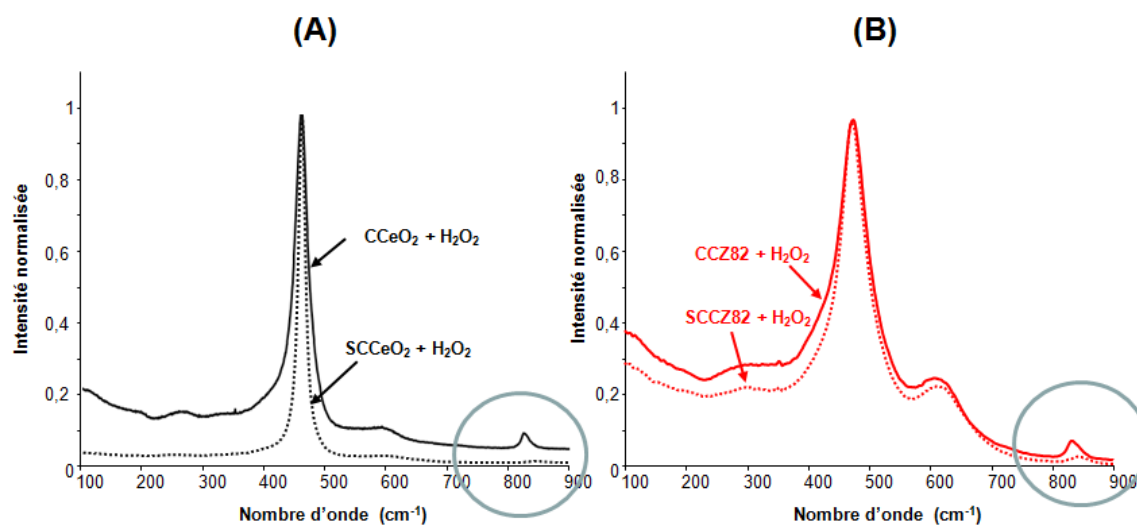


**Figure 24.** Evolution de (A) la quantité brute des espèces Ce(IV)-peroxo sur chaque catalyseur et (B) normalisée à la fois par la surface spécifique et la teneur en Ce des oxydes. En rouge : oxydes calcinés, en bleu : oxydes sulfatés.

En accord avec les analyses XPS et Raman (cf. parties 1.1.2 et 1.1.5), les compositions intermédiaires présentent une quantité importante de défauts structuraux ainsi qu'un pourcentage atomique en sites Ce(III) plus élevé que  $\text{CCeO}_2$ . Ceci peut donc expliquer les résultats obtenus dans cette partie. Cependant, il convient de rappeler que les oxydes mixtes en notre possession sont quand même bien moins actifs que la cérine pour la dégradation de l'Orange II. Ainsi et malgré le rôle du dopage qui semble à priori bénéfique, la surface spécifique et la teneur en Ce de surface des oxydes sont les paramètres les plus importants qui influencent la réactivité des oxydes en terme des quantités Ce-peroxo de surface et de cinétique de dégradation.

### Oxydes sulfatés

Par comparaison avec la série calcinée, la quantité adsorbée des espèces peroxydes sur les catalyseurs riches en cérium est significativement diminuée après sulfatation (Fig. 24(A), en bleu). Cette observation peut être confirmée ci-dessous par spectroscopie Raman.



**Figure 25.** Spectres Raman de (A)  $\text{CCeO}_2$  et  $\text{SCeO}_2$  et (B)  $\text{CCZ82}$  et  $\text{SCCZ82}$  traités par  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Ainsi, sur les spectres Raman de  $\text{CCeO}_2/\text{SCCeO}_2$  et  $\text{CCZ82}/\text{SCCZ82}$  traités par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 25), une diminution d'intensité de la bande située à  $830\text{ cm}^{-1}$  et attribuée aux espèces  $\eta^2$ -peroxo bidentate ( $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{O}_2)^{2+}$ ), est observée après sulfatation. Celle-ci est vraisemblablement liée au blocage/inhibition des sites Ce(III) de surface par les groupements sulfates et/ou la phase  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  ou encore à la diminution de la surface spécifique après sulfatation. Par contre, la quantité des espèces peroxydes augmente de 31 et 78 % pour  $\text{SCCZ55}$  et  $\text{SCCZ28}$ , respectivement (Fig. 24(A)). Ces résultats peuvent

être rationalisés à la fois par la surface spécifique qui augmente de 49 % pour SCCZ28, et par l'augmentation du pourcentage en sites Ce(III) après sulfatation.

Pour les catalyseurs sulfatés, les quantités en espèces peroxo ont aussi été normalisées à la fois par la surface spécifique et la teneur en Ce (Fig. 24(B), en bleu). Par comparaison avec la série calcinée, il est clairement visible que la sulfatation augmente de manière significative la quantité des espèces peroxo de surface. Ces résultats peuvent être mis en relation avec l'augmentation du pourcentage en sites Ce(III) observée par XPS après sulfatation des oxydes (cf. partie 1.1.5).

## 1.4. Discussion

### 1.4.1. Effet de la composition des solutions solides en rapport à l'OSC de cœur et de surface

En se référant à la littérature [45], Aneggi *et al.* ont observé une activité catalytique similaire pour la cérine pure ( $S_{\text{BET}} = 53 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et dopée au Zr ( $\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.56}\text{O}_2$ ;  $S_{\text{BET}} = 90 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lors du traitement des lixiviats de décharge en procédé Fenton (conditions : catalyseur = 0,095 g/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,42 \text{ M}$ , à pH 9 et  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ceci a été expliqué par le fait qu'à des températures proches de l'ambiante, l'activité catalytique est directement liée à la quantité totale de l'oxygène réactif de surface (OSC de surface, lié aux sites  $\text{Ce}^{x+}$ ), mais pas à la capacité de stockage en oxygène (oxygène de cœur, OSC total). En effet, il est connu que la mobilité des oxygènes actifs de la cérine augmente à la fois avec la température et le dopage au Zr (un maximum est souvent observé pour  $x = 0,4\text{-}0,8$ ).

De plus, Rajasekhar *et al.* [46], ont montré que pour une large variété de solutions solides Ce-Pd-Zr de compositions différentes en cérium et zirconium, une activité maximale pour la dégradation de l'Orange G était obtenue pour les compositions riches en Ce ( $\text{Ce}_{0.78}\text{Pd}_{0.02}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  et  $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_2$ ). Cependant, les surfaces spécifiques de ces échantillons n'étaient pas renseignées.

Les résultats décrits ci-dessus sont en partie concordants avec les nôtres. Parmi la série calcinée, l'oxyde de cérium pur a montré l'activité catalytique la plus importante. Ceci est lié à la fois à sa grande surface spécifique (2 à 3 fois plus élevée que celle des oxydes mixtes) et à sa teneur en Ce. Les compositions intermédiaires montrent comparativement une activité plus faible. Dans notre cas, nous pouvons probablement assimiler la quantité d'espèces  $\text{Ce}^{4+}$ -peroxo (déterminée par TPD-MS) à une mesure



indirecte de l'OSC de surface. En comparaison aux oxydes mixtes, il a été montré sur la Fig. 24(A) que la cérine produit ces espèces en quantité supérieure. Il faut cependant signaler que le dopage au Zr n'est pas intrinsèquement négatif car il permet d'augmenter la densité surfacique des sites réduits Ce(III), lesquels à leur tour favoriseraient la formation des espèces Ce(IV)-peroxo. A cet égard, et par comparaison aux résultats du chapitre précédent (partie 3.4, Chap. III, cérines de différentes surfaces spécifiques), les oxydes mixtes présentent comparativement des performances de décoloration supérieures à la cérine pure de surface spécifique comparable (environ  $101 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Comme l'étude des performances a été faite dans notre cas principalement à température ambiante, les résultats obtenus confirment l'hypothèse d'Aneggi sur le rôle non pertinent de l'OSC de cœur.

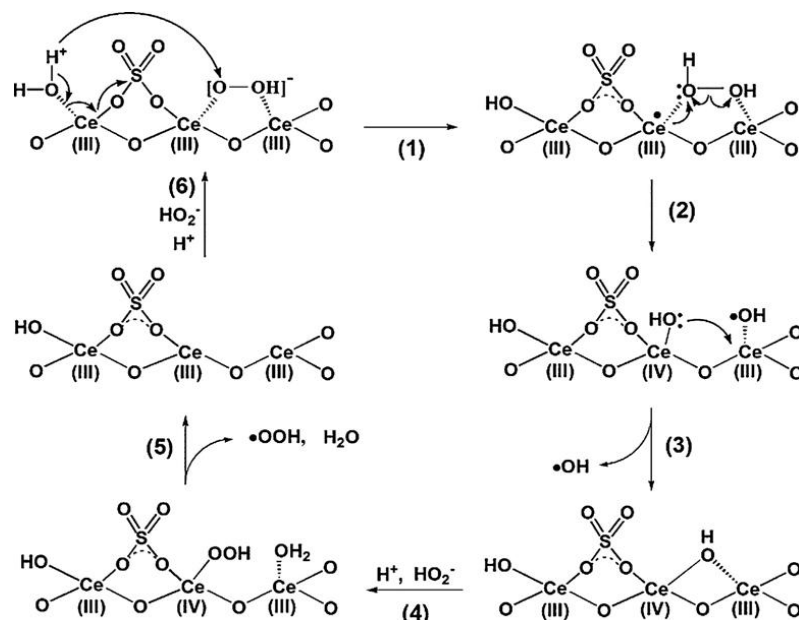
#### 1.4.2. Effet de la sulfatation sur les performances catalytiques

Dans la littérature, Wang et *al.* [40] ont étudié la dégradation d'Orange II en présence de  $\text{CeO}_2$  ( $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) traité par l'acide sulfurique dilué (0,05 M / 1 h). D'après ces auteurs, le traitement par sulfatation ne conduit pas à une diminution de la surface spécifique mais induit une diminution en proportion des sites réactifs Ce(III) et par conséquent en espèces peroxo de surface ( $\equiv\text{Ce(III)-OOH}^\cdot$ ). Malgré cela, performances supérieures de  $\text{CeO}_2$  (+ 30 %) après sulfatation ont été expliquées par la présence des groupes sulfates de surface qui favoriseraient la décomposition des espèces peroxo en radicaux  $\text{OH}^\cdot$  par catalyse acide et redox (transferts de  $\text{H}^+$  par les sites de Brönsted du catalyseur et d'un électron, Fig. 26). Il n'existe à notre connaissance pas d'études portant sur les performances d'oxydes mixtes Ce-Zr sulfatés en procédé Fenton.

Nos résultats de caractérisation et des tests catalytiques apparaissent a priori assez contradictoires avec ceux de l'étude de Wang et *al.* Par comparaison, notre cérine sulfatée est totalement inactive pour la dégradation du colorant. Ces résultats peuvent cependant être partiellement interprétés par les différents effets possibles de la méthode de sulfatation sur les propriétés structurales/texturales et redox des catalyseurs solides. Dans la partie précédente, il a été souligné que la concentration en acide sulfurique pouvait induire des effets différents sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. A (trop) forte concentration, une diminution très marquée de la surface spécifique après sulfatation ainsi que la dissolution de Ce(IV) suivie par formation d'une phase amorphe de sulfate de cérium (IV) est observée. Cette phase peut se redissoudre dans les



conditions du test catalytique et provoquer la formation de floccs, lesquels ne sont dégradés en présence d'eau oxygénée. Ceci pourrait expliquer la très faible réactivité de la cérine sulfatée (Fig. 17(B) et (D)).



**Figure 26.** Mécanisme proposé par Wang et al. [25] sur l'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de  $\text{CeO}_2$  sulfaté.

D'une manière générale, la sulfatation des oxydes mixtes ne permet pas non plus d'améliorer ici les performances des catalyseurs pour la décoloration de l'Orange II, mais est nettement moins inhibée que pour  $\text{SCCeO}_2$ . Du point de vue de la synthèse, ceci provient probablement de la plus grande résistance des oxydes mixtes à la dissolution sélective du cérium par l'acide sulfurique pendant la sulfatation. Dans la partie caractérisation, il a ainsi été montré que la sulfatation augmente le rapport  $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$  ainsi que les défauts au sein du matériau, et entraîne un appauvrissement en cérium surfacique, et ceci pour tous les oxydes quelle que soit la composition. Pour les effets sur la surface spécifique, les résultats sont plus contrastés (diminution pour les oxydes mixtes riches en cérium et augmentation ou stabilisation pour ceux riches en Zr ou équimolaires). Dans le cas des oxydes sulfatés, les tentatives de corrélation entre la quantité relative d'intermédiaires  $\text{Ce}^{4+}$ -peroxy (reportée sur la Fig. 24(A)) et les performances de dégradation (Fig. 17(B)) n'ont pas fonctionné. Il semblerait donc que d'autres paramètres soient plus influents, comme par exemple, les quantités relatives en OII adsorbées (Fig. 23) ou encore la stabilité des intermédiaires peroxy en lien avec l'acidité de surface. Il est aussi possible que les sulfates puissent aussi consommer les

radicaux hydroxyles produits, pour former des radicaux moins oxydants (partie 3.5.6, Chap. I).

En résumé, l'effet de sulfatation sur les propriétés physico/chimiques de la cérine (pure ou dopée par Zr) et sa réactivité dépendent apparemment largement de la méthode/conditions de préparation et de test. La concentration de l'acide sulfurique (dilué ou concentré) ainsi que le temps de traitement sont certainement optimiser pour chaque oxyde.

#### ***1.4.3. Effet « scavenger » des oxydes pour les radicaux formés***

Dans la littérature, il a été montré [47] qu'en absence de substrat organique à dégrader et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la cérine et ses dérivés présentent des propriétés particulières de piégeage des radicaux superoxydes et hydroxyles (partie 3.5, Chap. III), leur conférant des propriétés antioxydantes (similaires à certaines enzymes) et permettant d'envisager leur application pour retarder le vieillissement cellulaire. De plus, il a été montré que les nanocristallites riches en  $\text{Ce}^{3+}$  possèdent pour cette application des performances antioxydantes supérieures aux cristallites micrométriques.

Considérant ces aspects, il apparaît que les espèces radicalaires ( $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$ ) générés par le procédé Fenton en présence d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et de cérine (dopée ou non) peuvent soit réagir sélectivement avec le colorant, soit être consommées dans des réactions non sélectives, notamment avec les défauts de surface du catalyseur (sites  $\text{Ce}^{3+}$ , lacunes, sites de faible coordination). Les performances catalytiques résultent alors de l'ensemble de ces effets (positifs ou négatifs) et sont donc étroitement liés à la nanostructure des oxydes.

Plus d'expériences sont sans doute nécessaires pour mieux appréhender les différents aspects relatifs aux structures de surface présentes (plans hkl exposés, nature des défauts, acidité, effet de la sulfatation...).

## **2. Réactivité de catalyseurs au cérium imprégnés par différents métaux**

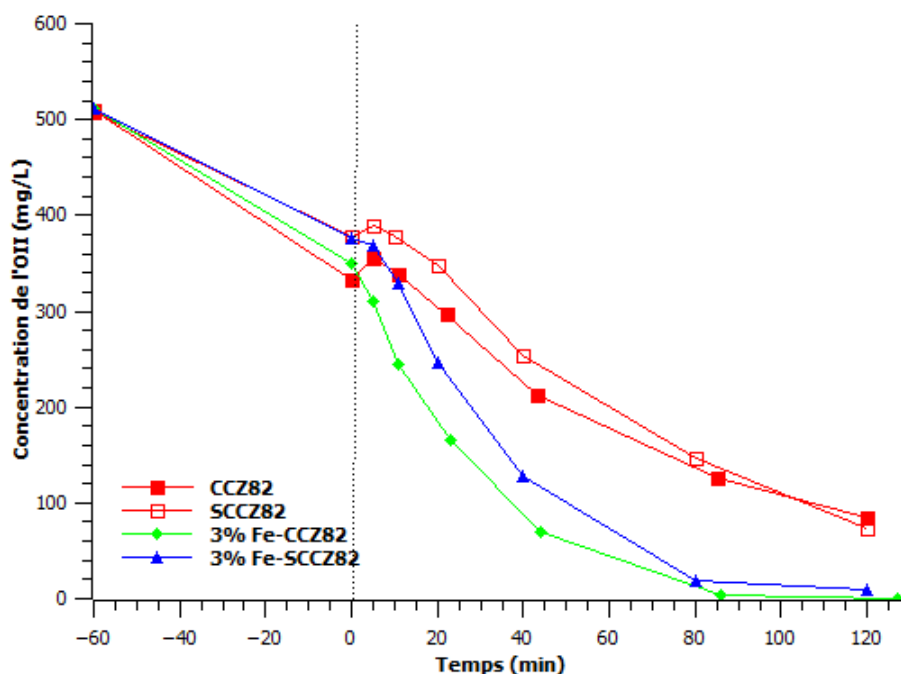
Le dépôt d'espèces métalliques supportées à la surface des oxydes de cérium (ou Ce-Zr) modifiés ou non peut être utilisé pour améliorer les propriétés redox ou fournir de nouveaux sites actifs pour la réaction de Fenton. A cet égard, et à titre exploratoire, un screening rapide a été réalisé à la fin des travaux de thèse pour tester l'activité catalytique de la cérine supportée aux différents métaux ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Bi}, \text{Fe}, \text{La}, \text{V}$  et  $\text{Mo}$ ).

Dans cette partie, la cérine imprégnée avec des teneurs massiques de 2 % en Ba, Bi, La, V, Mo ou des oxydes mixtes sulfatés ou non (CCZ82 ou SCCZ82) et imprégnés avec

3% de Fe en métal (cf. partie 2.3, chapitre II) ont été utilisés. L'activité catalytique de ces catalyseurs sera ensuite évaluée lors de la dégradation d'OII en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en procédé photo-Fenton.

## 2.1. Oxydes imprégnés au fer

Dans le but de comparer avec les systèmes modifiés au fer, nous allons rappeler ici succinctement les principaux résultats obtenus au laboratoire lors des stages de Master de Mr Scheibe (2012) sur la dégradation de l'Orange II en présence des oxydes mixtes de cériine-zircone supportés du fer, modifiés ou non par un traitement de sulfatation préalable. Les échantillons CCZ82 et SCCZ82 de la partie précédente ont été imprégnés à 3 % en masse de  $\text{FeCl}_3$  par imprégnation à humidité naissante. Les échantillons seront notés : 3% Fe-CCZ82 (calciné) et 3% Fe-SCCZ82 (sulfaté/calciné), respectivement. Les résultats sont représentés sur la Figure 27. Dans les mêmes conditions, nous pouvons observer que la réactivité de CCZ82 et SCCZ82 est significativement améliorée après imprégnation au fer. Une décoloration  $> 90\%$  est obtenue au bout de 40 et 60 min de réaction en présence de 3% Fe-CCZ82 ou 3% Fe-SCCZ82, respectivement.



**Figure 27.** Décoloration de l'Orange II en présence de CCZ82 et SCCZ82 imprégnés ou non au fer. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0618 \text{ M}$  ( $1240 \mu\text{L}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

En dépit de l'amélioration observée par rapport aux oxydes mixtes seuls, cette réactivité semble cependant au moins en partie liée au relargage du fer en solution. Le pourcentage massique du fer relargué, mesuré par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) au bout de 80 min de réaction, est de 58 et 63 % pour les échantillons 3% Fe-CCZ82 et 3% Fe-SCCZ82, respectivement. Il est donc probable que la réaction de Fenton en phase homogène (fer dissout en solution) contribue aux résultats observés, sans exclure la participation des oxydes de Fer supportés aux performances du catalyseur.

## 2.2. Céline imprégnée aux différents métaux

Le dépôt d'espèces métalliques supportées à la surface de l'oxyde de cérium peut être utilisé pour améliorer ses propriétés redox ou fournir de nouveaux sites actifs pour la réaction de Fenton. A cet égard, et à titre exploratoire, un screening rapide a été réalisé à la fin des travaux de thèse pour tester l'activité catalytique de la céline supportée aux différents métaux ( $M = \text{Ba}, \text{Bi}, \text{La}, \text{V}$  et  $\text{Mo}$ ).

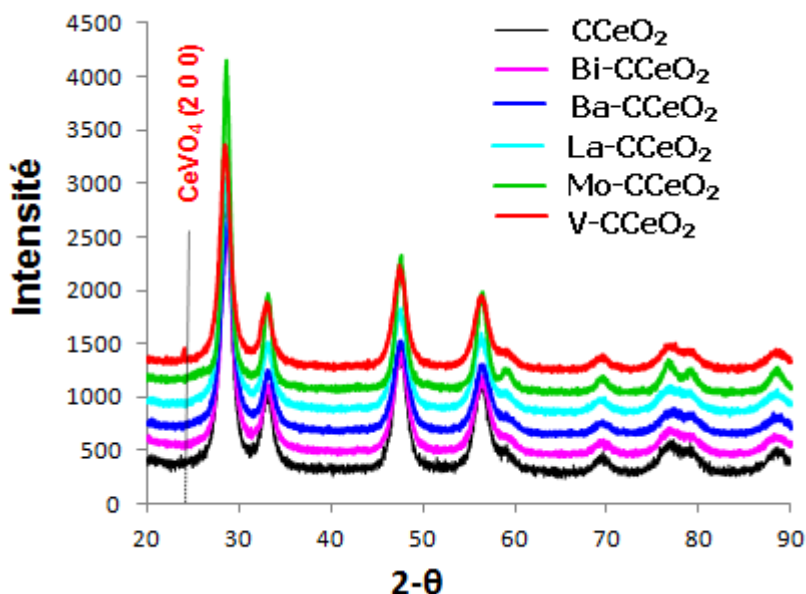
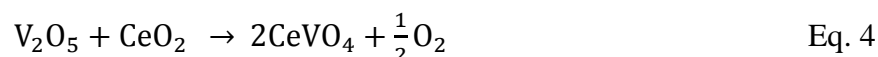
Dans cette partie, la céline imprégnée à 2 % en métal (cf. partie 2.3, chapitre II) sera caractérisée par diffraction des rayons X, physisorption d'azote à 77 K et par spectroscopie DR-UV-Vis. L'activité catalytique de ces catalyseurs sera ensuite évaluée lors de la dégradation d'OII en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en procédé photo-Fenton.

### 2.2.1. Propriétés structurales

Les diffractogrammes des échantillons imprégnés présentent les pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde de cérium pur de phase fluorite cubique (Fig. 28). Comme la teneur massique des métaux d'imprégnation est faible (2 % en masse), l'absence de raies de diffraction attribuées à la plupart des oxydes métalliques peut être expliquée à la fois par une bonne dispersion de ces espèces à la surface du catalyseur, et par les limites de détection.

Toutefois, une nouvelle phase d'orthovanadate de cérium ( $\text{CeVO}_4$ ) est observée à  $2\theta = 24^\circ$  pour la céline imprégnée au vanadium. Cette phase est caractérisée par différents pics correspondants aux plans (101), (200), (112), (220), (301), (312), et (400), et situés à  $2\theta = 18,3 ; 24,2 ; 32,6 ; 34,5 ; 39,3 ; 48,2$  et  $49,6^\circ$ , respectivement [48]. Dans notre cas, la plupart de ces pics sont recouverts par ceux correspondants à l'oxyde de cérium. Sans aucune certitude, il se pourrait que la phase  $\text{CeVO}_4$  soit formée suite à la

réaction d'une partie de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (probablement formé à partir du précurseur  $\text{VO}_4^{3-}$  après calcination à  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$  sous air) avec  $\text{CeO}_2$  selon l'équation 4 [49,50] :



**Figure 28.** Diffractogrammes de la cérine imprégnée par différents métaux.

Comparée à la cérine pur (Tableau 5), la taille des cristallites reste inchangée (5,8-6,4 nm) après imprégnation au V, Ba, Bi et La, par contre elle augmente d'environ 2 nm pour le catalyseur Mo-CCeO<sub>2</sub> (8,6 nm).

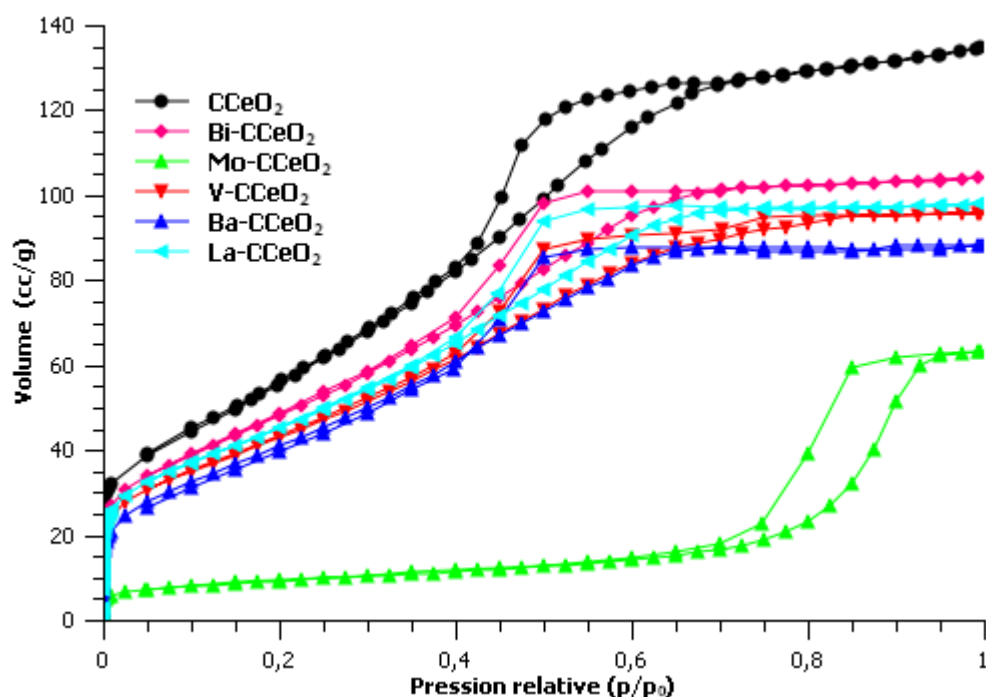
**Tableau 5.** Propriétés structurales-texturales de CeO<sub>2</sub> imprégné par différents métaux.

Catalyseur	précurseur utilisé	couleur de l'échantillon	Taille des cristallites (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Volume poreux (cc/g)	Band gap (eV)
CCeO <sub>2</sub>	-	jaune pâle	6,3	222	37	0,17	3,20
V-CCeO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	brun jaune	6,4	165	36	0,11	2,90
Mo-CCeO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	jaune vert	8,6	32	70	~ 0	2,80
Ba-CCeO <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	jaune pâle	5,8	165	35	0,10	3,27
La-CCeO <sub>2</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	jaune pâle	6,1	174	37	0,11	3,27
Bi-CCeO <sub>2</sub>	BiCl <sub>3</sub>	jaune pâle	5,9	188	37	0,12	3,17

### 2.2.2. Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  à 77 K montrent que les catalyseurs imprégnés sont des matériaux micro-mésoporeux. Le catalyseur Mo-CCeO<sub>2</sub> a un comportement très différent (Fig. 29). La forme d'isotherme de cet échantillon est similaire à celle obtenue après sulfatation de la cérine pure (Fig. 5).

Le Tableau 5 indique les propriétés texturales des différents métaux imprégnés sur l'oxyde de cérium. Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux pour les catalyseurs modifiés sont légèrement inférieures à celles trouvée pour la cérine pure. Ceci s'explique par l'accumulation partielle de dépôts métalliques dans les mésopores. L'imprégnation de la cérine au molybdène provoque une diminution significative de l'aire spécifique ( $S_{\text{BET}} = 31,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et du volume poreux (presque nul). Ces changements sont en accord avec l'augmentation de la taille des cristallites de Mo-CCeO<sub>2</sub> (Tableau 7). Ces résultats pourraient s'expliquer par la formation d'orthovanadate de cérium, et probablement du  $\text{V}_2\text{O}_5$ , dans les pores et/ou à la surface du catalyseur.



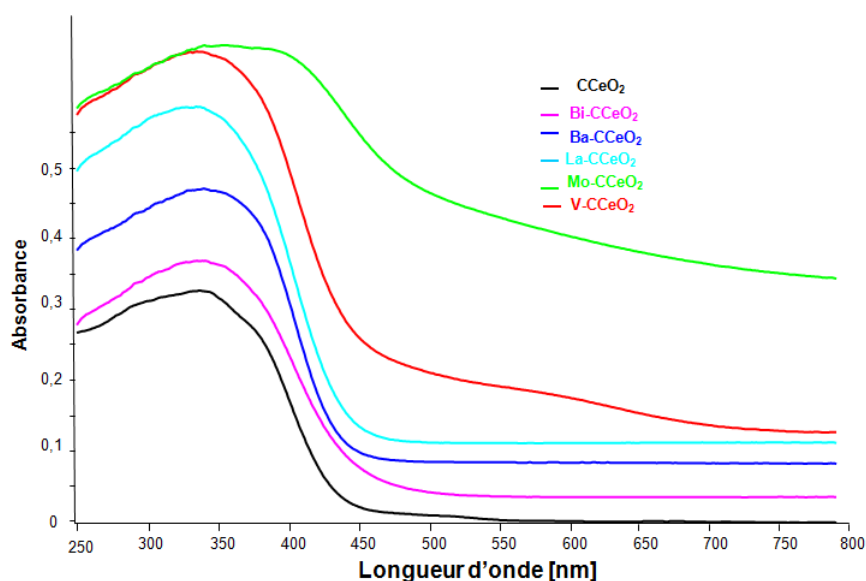
**Figure 29.** Isothermes d'adsorption-désorption de la cérine imprégnée aux différents métaux.

### 2.2.3. Propriétés chimiques et optiques

Les absorbances dans la gamme 250-350 nm caractéristiques de la cérine pure sont encore présentes sur les spectres DR UV-Vis des catalyseurs imprégnés par différents métaux (dilués à 1 % dans KBr) (Fig. 30).

Un petit décalage vers les grandes longueurs d'onde est observé après imprégnation de la cérine au bismuth (band gap diminue de 0,03 eV, Tableau 5). Ceci est probablement lié à la formation d'oxyde de bismuth ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ). Dans la littérature, les valeurs de band gap de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  sont situées entre 2,29 et 3,31 eV [51].

D'autre part, l'échantillon V-CCeO<sub>2</sub> est caractérisé par une bande large comprise entre 250-400 nm. Ceci est attribué en partie à l'absorption de la cérine dans ce domaine, et d'autre part au transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$  (band gap = 2,9 eV, couleur brun jaune, Tableau 5). Dans la littérature, la band gap de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est de l'ordre de 3 - 3,3 eV [48,52]. Il est à noter que la forme  $\text{VO}_4^{3-}$  de CeVO<sub>4</sub> absorbe également à 270 nm [48]. Ainsi, il est possible que les deux formes du vanadium CeVO<sub>4</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soient présentes à la surface de CeO<sub>2</sub>.



**Figure 30.** Spectres DR-UV-Vis de la cérine imprégnée par différents métaux.

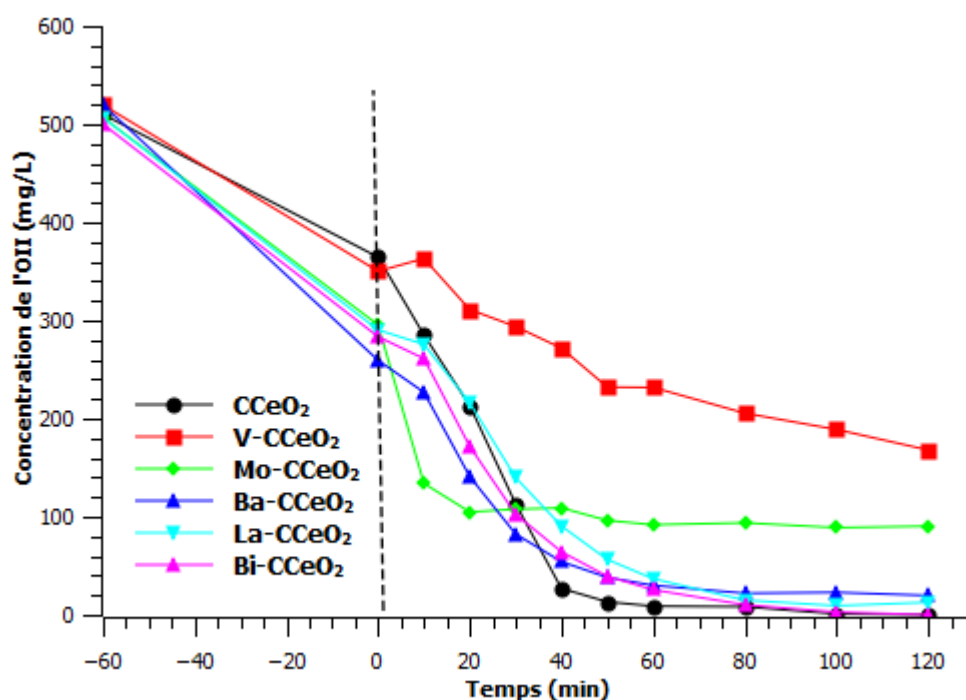
En ce qui concerne la cérine imprégnée au molybdène (Mo-CeO<sub>2</sub>), la bande d'absorption vers 350-450 nm (band gap = 2,8 eV, couleur : jaune-vert, Tableau 5) est attribuée au transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ . Des études ont montrés que l'élargissement de cette bande vers les longueurs d'ondes les plus grandes est lié à l'enchaînement des octaèdres MoO<sub>6</sub> [53,54].

#### 2.2.4. Décoloration de l'Orange II en présence de la cérine imprégnée

Dans le but de déterminer si l'imprégnation des différents métaux (V, Mo, Ba, La, Bi) a un effet sur la réactivité de  $\text{CCeO}_2$ , les catalyseurs modifiés ont été testés lors de la décoloration de l'Orange II sous irradiation UV-Visible (Fig. 31).

Comparée avec la cérine pure (courbe noire), la quantité adsorbée de l'Orange II après imprégnation ne suit pas la même tendance que la surface spécifique (Tableau 5). Ainsi, d'autres paramètres tels que le Point de Charge Nul (PCN) et la stabilité des métaux à la surface du catalyseur en milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ) peuvent influencer l'adsorption du colorant à la surface du catalyseur.

Concernant les cinétiques de dégradation, l'imprégnation au Ba, Bi et La ne permet pas d'améliorer la cinétique de dégradation de l'OII. Par contre, la cinétique de décoloration est accélérée dans les 20 premières minutes en présence de  $\text{Mo-CCeO}_2$  (courbe vert). Au bout de 120 minutes de réaction, la décoloration de l'OII diminue de 40 et 50 % en présence de  $\text{Mo-CCeO}_2$  et  $\text{V-CCeO}_2$ , respectivement.



**Figure 31.** Décoloration de l'Orange II en présence de la cérine imprégnée et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous irradiation UV-Vis. Conditions :  $[\text{OII}]_0 = 500 \text{ mg/L}$ , catalyseur =  $1,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,12 \text{ M}$  ( $2470 \mu\text{L}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ .

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les tendances observées, mais des études complémentaires sont requises:



Pour l'échantillon V-CCeO<sub>2</sub> : la formation d'une phase CeVO<sub>4</sub> pourrait bloquer les sites actifs de la cérine, de façon un peu similaire à ce qui a été observé après sulfatation. D'autre part, la phase CeVO<sub>4</sub> peut jouer le rôle d'un photocatalyseur [48,55]. Dans notre système, ceci pourrait également augmenter la probabilité des réactions parasites (recombinaison des radicaux OH<sup>•</sup>, réaction avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pouvant impacter la dégradation de l'Orange II. Il est à noter que le vanadium est également connu pour jouer le rôle d'un réactif de Fenton, mais plutôt pour les états d'oxydation V(III)/V(IV) et en présence d'hydrogénopersulfate de potassium comme agent oxydant [56].

Pour l'échantillon Mo-CCeO<sub>2</sub>, la forme supportée, probablement MoO<sub>3</sub>, peut jouer le rôle d'un réactif de Fenton ce qui permet d'accélérer la cinétique de dégradation dans les premières 20 min. Ce rôle pour MoO<sub>3</sub> est déjà connu dans la littérature [57]. Par contre, la perte de réactivité au-delà de 20 min peut être liée à un défaut en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel ou à l'hydrolyse de MoO<sub>3</sub> en présence d'eau pour donner de l'acide molybdique.

Il est à noter que la réactivité des catalyseurs imprégnés n'est pas directement liée à leur surface spécifique, sans pour autant exclure la dissolution possible des métaux en milieu acide. Toutefois, d'autres analyses (ex. caractérisations complémentaires, autres conditions opératoires, étude du relargage des métaux en milieu acide,...) sont recommandées afin de mieux comprendre l'influence de chaque métal sur les propriétés physico-chimiques de la cérine ainsi que sa réactivité en procédé Fenton.

### 3. Conclusions

Des nanooxydes avec différentes teneurs en cérium  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$ ) ont été prétraités soit par calcination (500 °C, 2 heures) soit par sulfatation (traitement à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M pendant 45 min puis calcination). L'objectif principal était d'établir des relations structure-propriétés entre les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs déterminées à l'aide de différentes techniques (DRX, spectroscopies Raman, FTIR/ATR, DR-UV-Vis, XPS, ATG porosimétrie à l'azote) et leurs performances en adsorption/catalyse dans le cadre de la dégradation de l'Orange II assistée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Un screening a également été réalisé, à titre exploratoire, sur des oxydes imprégnés par différents métaux (M = Fe, Ba, Bi, La, V et Mo).

Du point de vue de la caractérisation physico-chimique des oxydes, le traitement de sulfatation induit une forte diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille des cristallites pour les catalyseurs riches en cérium, notamment pour la cérine pure sulfatée ( $x = 1$ ). Ceci résulte de la dissolution partielle de la cérine sous forme d'ions  $\text{Ce(IV)}$  suivie par la formation d'une phase amorphe de sulfate de cérium ( $\text{Ce(SO}_4)_2$ ) à la surface/et dans les pores du catalyseur. La sulfatation est également accompagnée par un appauvrissement de la surface des oxydes mixtes en cérium et la formation de défauts de surface associés à l'augmentation des rapports  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  pour tous les oxydes sulfatés.

Comparativement, les oxydes riches en Zr manifestent une plus grande stabilité en présence d'acide sulfurique, ce qui suggère d'adapter la méthode de sulfatation au cas par cas suivant la composition/structure de l'oxyde en vue d'optimiser leurs propriétés en catalyse.

Pour la série calcinée, l'oxyde de cérium pur possède les meilleures propriétés de catalyse avec les taux de décoloration (décoloration totale au bout de 120 min) et les taux de minéralisation (64 % au bout de 8 heures) les plus élevés. Pour cette série, les paramètres les plus influents semblent être la surface spécifique et la teneur en Ce des oxydes (à travers le nombre de sites actifs en surface). Une assez bonne corrélation entre la quantité d'espèces  $\text{Ce(IV)-peroxo}$  formée par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , assimilée ici à une mesure indirecte de l'OSC de surface, et les performances catalytiques a été obtenue. A surfaces spécifiques comparables, le dopage au Zr de l'oxyde de cérium semble être un facteur positif sur la réactivité des oxydes dans la réaction de Fenton hétérogène.

Le traitement de sulfatation ne permet pas d'améliorer les performances des oxydes mixtes pour la décoloration de l'Orange II, avec des effets plus ou moins prononcés suivant la composition/structure des oxydes. Pour la cérine sulfatée, la forte diminution de la surface spécifique ainsi que la dissolution de  $\text{Ce(IV)}$  suivie par formation d'une phase amorphe de sulfate de cérium (IV), expliquent sa très faible réactivité en procédé Fenton. Pour les oxydes mixtes sulfatés, les tentatives de corrélation entre la quantité relative d'intermédiaires  $\text{Ce(IV)-peroxo}$  et les performances de dégradation n'ont pas fonctionné. D'autres paramètres peuvent être plus influents tels que les quantités relatives adsorbées en colorant et l'effet « scavenger » des sulfates pour les radicaux hydroxyles.

L'activité catalytique des oxydes est nettement améliorée après imprégnation au fer. Cependant, ceci est en partie lié au relargage du fer en solution. L'imprégnation de la cérine au Ba, Bi et La ne permet pas d'améliorer la cinétique de dégradation de l'OII. Par contre, la formation d'une phase  $\text{CeVO}_4$  pendant la synthèse a un impact négatif sur la réactivité. L'imprégnation au Mo entraîne un comportement atypique, mais d'autres analyses/tests sont nécessaires pour mieux comprendre la réactivité de ces systèmes.

## Références :

- [1] F. Zhang, C.H. Chen. Phases in Ceria–Zirconia Binary Oxide (1-x)  $\text{CeO}_2$ - $\text{xZrO}_2$  Nanoparticles: The Effect of Particle Size, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 1028–1036.
- [2] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, Surface and reduction energetics of the  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  catalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 557.
- [3] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*, Imperial College Press, London, 2001.
- [4] G. Colon, M. Pijolat, F. Valdivieso, H. Vidal, J. Kaspar, E. Finocchio, M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley, R. T. Bakerd, S. Bernal, Surface and structural characterization of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, 94 (1998) 3717-3726.
- [5] Y. Lee, G. He, A.J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I.P. Herman, Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle  $\text{CeO}_{2-\delta}$  and  $\text{Au-CeO}_{2-\delta}$  during CO Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 12952–12955.
- [6] M. Daniel, S. Loidant, Probing reoxidation sites by in situ Raman spectroscopy : differences between reduced  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Pt/CeO}_2$ , *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 1312-1319.
- [7] K. Klimm, R.E. Botcharnikov, The determination of sulfate and sulfide species in hydrous silicate glasses using Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, 95 (2010) 1574–1579.
- [8] S. Wang W. Wang, J. Zuo, Y. Qian, Study of the Raman spectrum of  $\text{CeO}_2$  nanometer thin films, *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001) 246-248.
- [9] Thèse L. Zenboudy, Réduction sélective des oxydes d'azote par le méthane sur des catalyseurs supportés sur cériine-zircone modifiées, Université de Lorraine, 2009.
- [10] M. Popa, J.M. Calderon-Moreno, L. Popescu, M. Kakihana, R. Torecillas, Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 297 (2002) 290–300.
- [11] B. Azambre, L. Zenboudy, P. Da Costa, S. Capela, S. Carpentier, A. Westermann, Palladium catalysts supported on sulfated ceria–zirconia for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by methane: Catalytic performances and nature of active Pd species, *Catalysis Today* 176 (2011) 242– 249.
- [12] S. Yang, M. Besson, Claude Descorme, Catalytic wet air oxidation of formic acid over  $\text{Pt/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts at low temperature and atmospheric pressure, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 282–288.
- [13] A. Galtayries, R. Sporken, J. Riga, G. Blanchard, R. Caudano, XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides : powders and thin film characterization, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 88-91 (1998) 951-956.
- [14] D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker, Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers, *Carbon* 48 (2010) 1835-1843.
- [15] R. M. Ferrizz, R.J. Gorte, J.M. Vohs, TPD and XPS Investigation of the Interaction of  $\text{SO}_2$  with Model Ceria Catalysts, *Catalysis Letters* 82 (2002) 123-129.
- [16] J. A. Rodriguez, M. Pérez, J. Evans, G. Liu, J. Hrbeek, Reaction of  $\text{SO}_2$  with  $\text{Au/CeO}_2$  (111) : importance of O vacancies in the activation of gold, *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 241101.
- [17] B. Jonas, Experimental and Theoretical Studies of the Adsorption of Atmospherically Relevant Gases on Metal Oxide and Carbonate Surfaces, The University of Iowa, ProQuest (2007) 228 pages.
- [18] G. Pastole, B. Chowdhury, B. Karmakar, K. Pinki, J. Banerji, A. Auroux, Knoevenagel condensation reaction over acid-base bifunctional nanocrystalline  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  solid solution, *Journal of catalysis* 269 (2010) 110-121.
- [19] B. M. Reddy, G.K. Reddy, L. H. Reddy, I. Ganesh, Synthesis of Nanosized Ceria-Zirconia Solid Solutions by a Rapid Microwave-Assisted Combustion Method, *The Open Physical Chemistry Journal*, 3 (2009) 24-29.
- [20] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thomat , P. Toulhoat, XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds  $\text{Eu}_m\text{X}_x\text{O}_y$ , *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 150 (2006) 21–26.
- [21] K. Ebitani, H. Konno, T. Tanaka, H. Hattori, In-Situ XPS study of zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion, *Journal of Catalysis*, 135 (1992) 60-67.
- [22] J.L. Cao, Q.F. Deng, Z.Y. Yuan, Mesoporous  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  solid solutions-supported CuO nanocatalysts for CO oxidation: a comparative study of preparation methods, *Journal of Material Science* 44 (2009) 6663–6669.
- [23] J. Gao, Y. Qi, W. Yang, X. Guo, S. Li, X. Li, Shape control of  $\text{CeO}_2$  nano-particles and synthesis of nano-metric solid acid  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2$ , *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 602-607.
- [24] M.V. Rama Rao, T. Shripati, Photoelectron spectroscopy study of X-ray induced reduction of  $\text{CeO}_2$ , *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 87 (1997) 121-126.

- [25] Y. Wang, X. Shen, F. Chen, Improving the catalytic activity of  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  system by sulfation pretreatment of  $\text{CeO}_2$ , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381 (2014) 38-45.
- [26] A. Westermann, B. Azambre, Performances of novel sulfated ceria-zirconia catalysts for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ethanol, *Catalysis Today* 176 (2011) 441– 448.
- [27] M. L. González-Martín, B. Janczuk Visiting, J. M. Bruque, C. Dorado-Calasanz, Adsorption of sodium dodecyl sulphate on cassiterite surface, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72 (1994) 551-553.
- [28] H. Tagawa, Thermal decomposition temperatures of metal sulfates, *Thermochimica Acta*, 80 (1984) 23-33.
- [29] A. Vogler, H. Kunkely, Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states, *Inorganica Chimica Acta*, 359 (2006) 4130-4138.
- [30] B.M. Reddy, G. Thrimurthulu, L.Katta, Structural characteristics and catalytic activity of nanocrystalline ceria-praseodymia solid solutions, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 15882–15890.
- [31] G.R. Rao, H.R. Sahu, XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solutions synthesized by combustion method, *Indian Academy of Sciences* 113 (2001) 651–658.
- [32] F. Zhang, Q. Jin, S. W Chan. Ceria nanoparticles: size, size distribution, and shape, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 4319-4326.
- [33] S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, A. Kasuya, Origin of the blue shift in ultraviolet absorption spectra of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$ -x particles. *Materials Transactions JIM*. 41 (2000) 104-1107.
- [34] S. Tsunekawa, T. Fukuda, Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse  $\text{CeO}_2$  nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) doi: 10.1063/1.372016.
- [35] S. Singh, T. Dosani, A.S. Karakoti, A. Kumar, S. Seal, W.T. Self, A phosphate-dependent shift in redox state of cerium oxide nanoparticles and its effects on catalytic properties, *Biomaterials* 32 (2011) 6745-6753.
- [36] L. Claparède, N. Clavier, N. Dacheux, P. Moisy, R. Podor, J. Ravaux, Influence of crystallization state and microstructure on the chemical durability of cerium-neodymium mixed dioxides, *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 9059-9072.
- [37] N. Um, T. Hirato, Precipitation of cerium sulfate converted from cerium oxide in sulfuric acid solutions and the conversion kinetics, *Materials Transactions*, 53(2012) 1986-1991.
- [38] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, J. O. Stoffer, The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems I. E-pH Diagram for the  $\text{Ce HClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  System, *Journal of Electrochemical Society*, 149 (2002) 149, C623–C630.
- [39] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton –like systems for activating  $\text{H}_2\text{O}_2$  in advanced oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, 275 (2014) 121-135.
- [40] Y. Wang, X. Shen, F. Chen, Improving the catalytic activity of  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  system by sulfation pretreatment of  $\text{CeO}_2$ , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 381 (2014) 38-45.
- [41] J. P. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211-1229
- [42] P. Ciambelli, D. Sannino, V. Palma, V. Vaiano, The Effect of Sulphate Doping on Nanosized  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$  Catalysts in Cyclohexane Photooxidative Dehydrogenation, *International Journal of Photoenergy*, 2008 (2007) 8.
- [43] E. Keshmirizadeh, R. Dideh khani, The Color Removal of Dye-Containing Wastewater by Cerium (IV) Sulfate from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Chemical Research*, 8 (2014) 7-14.
- [44] C.M. Lousada, A. J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson, Mechanism of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition on transition metal oxide surfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 9533-9543.
- [45] E. Aneggi, V. Cabbai, A. Trovarelli, D. Goi, Potential of Ceria-Based Catalysts for the Oxidation of Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton Process, *International Journal of Photoenergy*, 2012 (2012) 8 pages.
- [46] Ch. Rajasekha, A.P. Deshpande, G. Madras, Effect of  $\text{Zr}^{4+}$ -ion substitution in  $\text{CeO}_2$  on  $\text{H}_2\text{O}_2$ -assisted degradation of orange G, *Catalysis Communications* 12 (2011) 940–945.
- [47] Y. Xue, Q. Luan, D. Yang, X. Yao, K. Zhou, Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 115, 4433–4438.
- [48] N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, Synthesis and characterization of  $\text{CeVO}_4$  by microwave radiation method and Its photocatalytic activity, 2013 (2013) 7.
- [49] J.L.F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, Formation of the cerium orthovanadate  $\text{CeVO}_4$ : DFT+U study, *Physical Review B* 76 (2007) 125117.
- [50] R. Cousin, M. Dourdin, E. Abi-Aad, D. Courcot, S. Capelle, M. Gueltonb A. Abouka, Formation of phase during the preparation of  $\text{CuVCe}$  oxide  $\text{CeVO}_4$  catalysts, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* 93 (1997) 3863-3867 3.

- [51] L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe , C. Harnage, Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films, *Surface Science* 507–510 (2002) 480–485.
- [52] H. Deng, S. Yang, S. Xiao, H.-M. Gong, and Q.-Q. Wang, Controlled synthesis and upconverted avalanche luminescence of cerium(III) and neodymium(III) orthovanadate nanocrystals with high uniformity of size and shape, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 2032–2040, 2008.
- [53] R. Chlosta, G. Tzolova-Muller, R. Schlogla, C. Hess, Nature of dispersed vanadium oxide: influence of the silica support structure and synthesis methods, *Catalysis Science and Technology*, 1 (2011) 1175-1181.
- [54] Thèse Catherine Martin, Catalyseurs d'hydrosulfuration préparés à partir des d'hétéropolyanions de type Anderson, Université de Lille, 2003.
- [55] D. L. Nguyen, P. C. Roberge, S. Kaliaguine, Stabilité de  $\text{V}_2\text{O}_5$  supporte sur  $\text{SiO}_2$ , comme photocatalyseur de l'oxydation du cyclohexane, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57 (1979) 288–291.
- [56] G. A. Nipsitakisand, D. Dionysiou, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 3705-3712.
- [57] R. Munter, M. Trapido, Y. Veressinina, Oxidative decomposition of benzoic acid in the presence of metal ionic catalysts, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry*, 54 (2005) 16-23.

## Conclusions et perspectives

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail consistait à évaluer les paramètres et les mécanismes gouvernants la réactivité des catalyseurs à base de cérium lors de la dégradation des colorants textiles modèles, pris séparément et en mélange binaire, en procédé Fenton/photo-Fenton.

Au cours de cette thèse, différentes catégories des catalyseurs à base du cérium ont été caractérisées et testées lors de la dégradation du colorant en présence de  $H_2O_2$ :

- des échantillons de  $CeO_2$  commerciaux (Solvay – La Rochelle) de différentes surfaces spécifiques ( $11-284\text{ m}^2/\text{g}$ ) utilisés sans traitement préalable;
- des solutions solides  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  avec différentes teneurs en cérium ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$ ), traités par calcination sous air à  $550\text{ }^\circ\text{C}$  ou par un traitement de sulfatation avec  $H_2SO_4\text{ }0.5\text{M}$  (puis calcination) ;
- des oxydes modifiés par différents métaux (Fe, Ba, Bi, La, V et Mo) par imprégnation à humidité naissante puis calcination.

Les résultats obtenus nous a permis de déterminer les effets de (i) certaines conditions opératoires (pH, irradiation UV-Visible, température et concentrations initiales en réactifs ( $CeO_2$  et  $H_2O_2$ ), présence d'un autre colorant) ainsi que (ii) certaines caractéristiques relatives aux catalyseurs (surface spécifique, dopage au Zr, sulfatation, imprégnation) sur la réactivité lors de la dégradation d'Orange II en présence de  $H_2O_2$ . Ces effets sont résumés dans le Tableau 1.

En résumé, les performances peuvent être améliorées en privilégiant de travailler à pH acide (autour de 3), sous irradiation UV-Vis, à des températures légèrement supérieures à l'ambiante. Pour le catalyseur, une surface spécifique ainsi qu'une teneur en Ce de surface élevée sont requises. La réactivité peut être encore améliorée en présence de fer supporté, mais il s'agit de contrôler le relargage de ce dernier en milieu acide.



## Conclusion

**Tableau 1.** Effets de différents paramètres opératoires et de certaines propriétés des catalyseurs sur l'efficacité de dégradation de l'Orange II en procédé Fenton. (+) effet positif, (-) effet négatif, (0) pas d'effet.

	paramètres	Effet	Remarques
Conditions opératoires	pH	(+++) pH = 3 (---) pH > 5 (---) pH < 2	efficace à pH acide (adsorption colorant favorisée) inefficace à pH neutre dissolution de CeO <sub>2</sub> à pH < 2
	Irradiation UV-Vis	(++)	amélioration par un facteur 2-3
	Température	(++)	effet important, plus efficace à T = 50 °C
	Concentration en catalyseur	(+ ?)	- ↑ nb des sites d'adsorption et les sites actifs, plus d'études nécessaires
	Concentration initiale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(+)	2*stoechiométrie/colorant semble être le meilleur compromis
	Structure chimique du colorant	(+)  (-)	- plus facile avec colorants anioniques et contenant un groupe azo - colorant cationique en raison de la présence d'un contre-ion (oxalate)
	Présence d'un autre colorant	(-) si ajout d'un autre colorant anionique  (-/+ ) effets contrastés si ajout d'un autre colorant cationique	-compétition d'adsorption  -coagulation/floculation, adsorption et dégradation
Caractéristiques du catalyseur	surface spécifique	(+++)	↑ le nombre de sites actifs
	phase cristalline	?	phase cubique préférée ?
	dopage au Zr	(+)	↑ le rapport Ce(III)/Ce(IV) ↑ quantité de défauts ↑ l'OSC de surface
	traitement par l'acide sulfurique	(-/-)	dégrade les performances surtout pour la cérine appauvrissement en Ce de surface (dissolution) ↑ le rapport Ce(III)/Ce(IV) ↑ la quantité de défauts ↑ l'acidité Bronsted
	Imprégnation par des métaux	(+/-) pour Fe  (0) pour Ba, La et Ba (-) pour V ( ? ) Mo	- meilleures performances mais relargage du fer;  - à clarifier

Le mécanisme de dégradation de l'Orange II a été étudié dans le cas de la cérine à température ambiante, à l'obscurité et en milieu acide. L'initiation des réactions de dégradation du colorant nécessite d'abord l'adsorption des deux réactifs (OII et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à la surface du catalyseur. Les analyses ATR/FTIR ont montré que l'OII s'adsorbe réversiblement par des interactions électrostatiques entre le groupe sulfone (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) principalement et la surface du catalyseur chargée positivement à pH acide. En revanche, l'eau oxygénée est

préférentiellement chimisorbée sur les défauts de type Ce(III)-□, lesquels sont ensuite oxydés en Ce(IV) tout en formant un complexe de type  $\eta^2$ -peroxo bidentate ( $\text{Ce}(\text{O}_2)^{2+}$ ). Ces espèces peuvent se décomposer en radicaux  $\text{OH}\cdot$  ou  $\text{HO}_2\cdot$  à pH acide et/ou sous irradiation UV-Visible, permettant ainsi l'oxydation des molécules organiques. Un mécanisme détaillé d'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à la surface de la cérine a été proposé et discuté en détail dans cette étude. La cinétique d'apparition des sous-produits d'oxydation a été étudiée par différentes techniques spectroscopiques (UV-VIS et ATR/IR) et chromatographiques (HPLC et GC/MS). L'Orange II subit d'abord une rupture de la liaison azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) pour former de nombreux composés aromatiques comme l'anhydride phtalique, le phtalide, le phtalimide, l'acide benzoïque, l'acide sulfanilique, l'acide succinique ou malonique, le 2-naphtol et le 1,4-naphtoquinone. Ces composés se transforment ensuite en acides carboxyliques puis sont progressivement minéralisés. La minéralisation incomplète du colorant (70-80% de minéralisation au bout de 24 heures) s'explique par le défaut d' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu réactionnel ainsi que par l'accumulation de certains composés quinoniques à la surface du catalyseur. En présence d'un autre colorant, les mécanismes de dégradation sont plus difficiles à appréhender en raison de compétitions d'adsorption multiples et/ou de phénomènes de coagulation-floculation sur la surface ou en solution.

En perspective à ce travail, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- afin d'éviter le relargage de métaux supportés pendant les tests catalytiques, il faudrait envisager d'autres méthodes d'incorporation du métal. Par exemple, il serait intéressant de synthétiser une nouvelle série de cérines dopées au fer, en développant des stratégies pour optimiser la surface spécifique ;
- En dépit des analyses et tests effectués, il reste difficile de cerner l'influence de certains paramètres relatifs à la nanostructure de surface des matériaux en relation avec leurs propriétés catalytiques. A cet égard, le contrôle de la morphologie de  $\text{CeO}_2$  permet de jouer sur le type de plans exposés, ce qui induit en général une modification de la réactivité du catalyseur [1]. Des essais préliminaires ont été réalisés au cours de cette thèse pour déterminer l'effet de trois morphologies de  $\text{CeO}_2$  (nanofils, nanocubes et nanobâtonnets), synthétisées par voie hydrothermale [1], sur la dégradation de l'OII en procédé photo/Fenton. Par comparaison avec la cérine commerciale, une faible capacité d'adsorption et une modeste activité catalytique ont été obtenues en présence de  $\text{CeO}_2$  à différentes morphologies (Annexe X). Cependant, les synthèses réalisées n'ont pas permis d'obtenir les morphologies espérées et ce travail doit être amélioré par la suite.

## Conclusion

- Finalement, en vue d'une application pratique, il peut être envisagé de fixer les catalyseurs à base de cérium sur différents supports solides (fibres de verre, mousses en carbure de silicium...) et de les tester en mode dynamique. Ceci permettrait d'envisager la récupération et la réutilisation des catalyseurs pour d'autres tests catalytiques.

[1] Z. Ji, X.W., H. Zhang, S. Lin, H. Meng, B. Sun, S. George, T. Xia Andre, E. Nel, J. I. Zink, Designed Synthesis of  $\text{CeO}_2$  Nanorods and Nanowires for Studying Toxicological Effects of High Aspect Ratio Nanomaterials, American Chemical Society Nano, 6 (2012) 5366-5390.

# Annexe

## **Annexe I : Coagulation-Floculation**

### **Facteurs intervenants dans la coagulation-floculation**

Le processus de coagulation-floculation est complexe puisqu'il s'accompagne également d'autres phénomènes tels que la précipitation chimique, la complexation et l'adsorption à la surface des floes. Plusieurs facteurs peuvent influencer les performances de ce procédé. Dans cette partie, nous discutons brièvement les effets de la température, du pH, du temps de contact et de la vitesse d'agitation. Toutefois, il convient de préciser que d'autres paramètres tels que l'ordre d'ajout des produits chimiques, la quantité du coagulant, la présence des éléments traces (ions, substances chimiques), la concentration en particules colloïdales et le potentiel zêta sont importants.

#### *i. Effet de la température de l'eau*

Il a été montré qu'une baisse de la température entraîne une augmentation de la viscosité de l'eau ce qui ralentit la décantation des floes. Pour s'affranchir de ce problème, il faut soit augmenter la vitesse d'agitation, soit ajuster le pH afin d'obtenir une solubilité minimale et une meilleure dispersion des coagulants dans la solution.

#### *ii. Effet du pH*

Dans la réaction de coagulation-floculation, le pH optimal se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant est minimale afin d'obtenir une meilleure précipitation. Quant aux substances colloïdales colorées chargées négativement, c'est aux valeurs du pH allant de 4.4 à 6 qu'elles coagulent le mieux, en raison de la différence de charge entre les colorants (négatives) et les hydroxydes métalliques (positives). Des composés plus complexes peuvent se former entre les colorants et le métal aux valeurs élevées du pH.

#### *iii. Effet du temps de contact et de la vitesse d'agitation*

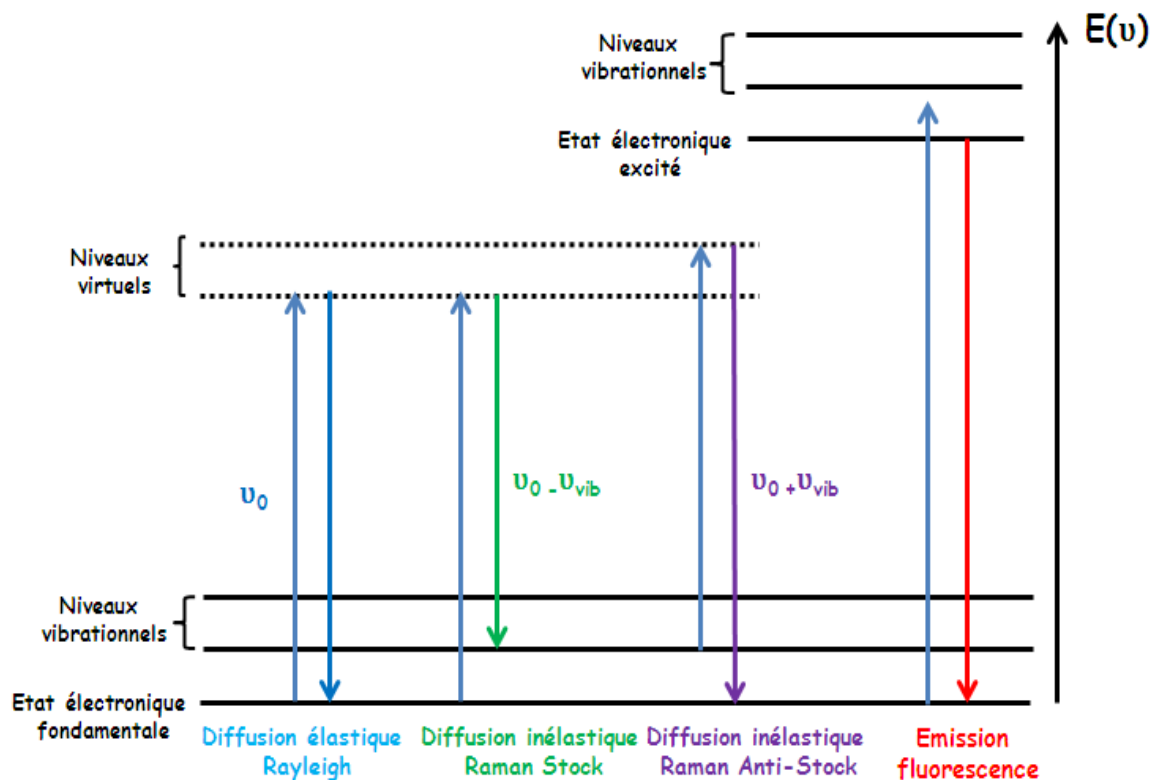
D'une manière générale, la réaction de coagulation-floculation a lieu pendant un laps de temps allant de 10 à 30 min. Plus le temps de contact est allongé, plus le floc est volumineux et se dépose facilement, ce qui nécessite une agitation moins énergétique. Inversement, pour un court temps de contact (~5 min) une agitation plutôt intense est requise pour assurer la diffusion rapide du coagulant dans l'eau polluée et éviter les réactions chimiques localisées. En règle générale, les agitations rapides sont préférées pour le traitement des eaux très troubles, et les faibles agitations pour les eaux colorées ou de faible turbidité.

## Annexe II : Spectroscopie Raman

Cette technique est basée sur la diffusion inélastique de la lumière. En présence d'une source monochromatique puissante (le laser), la molécule est portée dans un état énergétique plus élevé de courte durée de vie, dit « état virtuel »

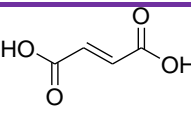
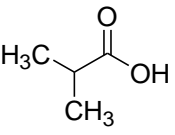
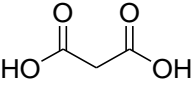
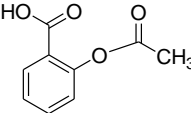
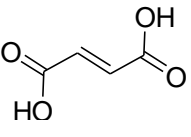
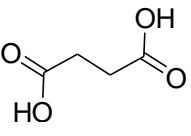
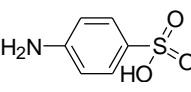
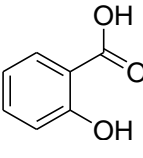
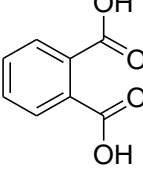
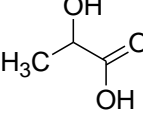
Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés :

- i. La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion élastique de Rayleigh ;
- ii. La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes ;
- iii. La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes ;



Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.  $\nu_0$  correspond à la fréquence d'excitation du laser,  $\nu_{vib}$  correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

### Annexe III : Caractéristiques de certains acides commerciaux

produits	Structure	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Température de décomposition (° C)	Solubilité dans l'eau (g/L) à 20 °C	pKa
Acide fumarique		99	116,07	298-300	6,3	pK <sub>1</sub> = 3,0 pK <sub>2</sub> = 4,5
Acide trans 2-méthylbutanoïque		99	88		210	4,86
Acide malonique		99	104,06	132-135	7,3	pK <sub>1</sub> =2,8 pK <sub>2</sub> =5,6
Acide acétyl 2- benzoïque		99	164,16	134-136	3	3,4
Acide maleique		99	116,07	137-140	780	pK <sub>1</sub> =1,8 pK <sub>2</sub> =6,5
Acide succinique		99	118,09	184-186	70	pK <sub>1</sub> =5,2 pK <sub>2</sub> =5,6
Acide sulfanilique		99	173,19	>300	1	3,2
Acide salicylique		99	138,12	158-161	1,8	3
Acide phtalique		99,5	166,13	210-211	5,74	pK <sub>1</sub> =2,8 pK <sub>2</sub> =5,5
Acide lactique		90,08	150,13	122 (T ébullition)	miscible	3,0

#### **Annexe IV : calcul des quantités du sel de cérium**

Densité de surface en Ce =  $7,9 \text{ Ce/nm}^2$

Surface spécifique de  $\text{CeO}_2$  :  $S_{\text{BET}} = 284 \text{ m}^2/\text{g}$

= > pour 1 g du catalyseur : Surface spécifique est  $284 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2$

Densité à la surface de  $\text{CeO}_2$  sera égale à  $2,24 \cdot 10^{21}$

Nb de moles = densité en Ce/Na =  $2,24 \cdot 10^{21} / 6.022 \cdot 10^{23} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1) Pour le nitrate de Ce(III) hexahydraté ( $M = 434 \text{ g/mol}$ )

masse du sel =  $n \cdot M = 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot 434 = 1,6 \text{ g}$

La masse équivalente à 300 mg du  $\text{CeO}_2$  sera 0,48 g dans 200 mL.

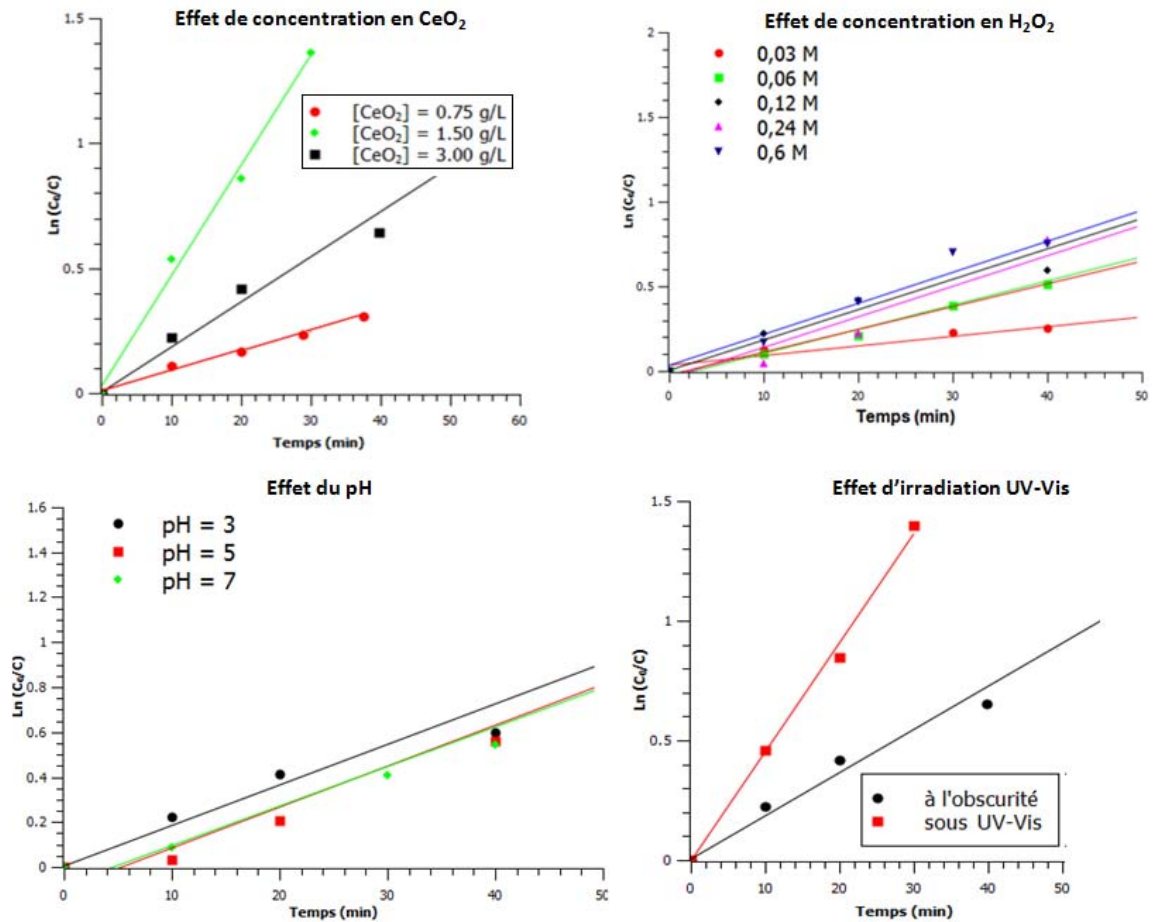
2) Pour le Ce(IV) ammonium nitrate ( $M = 548 \text{ g/mol}$ )

masse du sel =  $n \cdot M = 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot 548 = 2 \text{ g}$

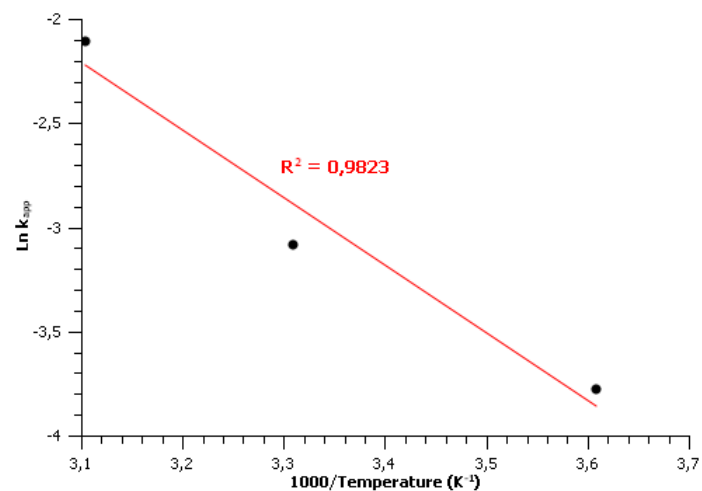
La masse équivalente à 300 mg du  $\text{CeO}_2$  sera 0,6 g dans 200 mL.



## Annexe V : Modélisation des cinétiques de dégradation de l'Orange II selon le modèle cinétique du pseudo-premier ordre

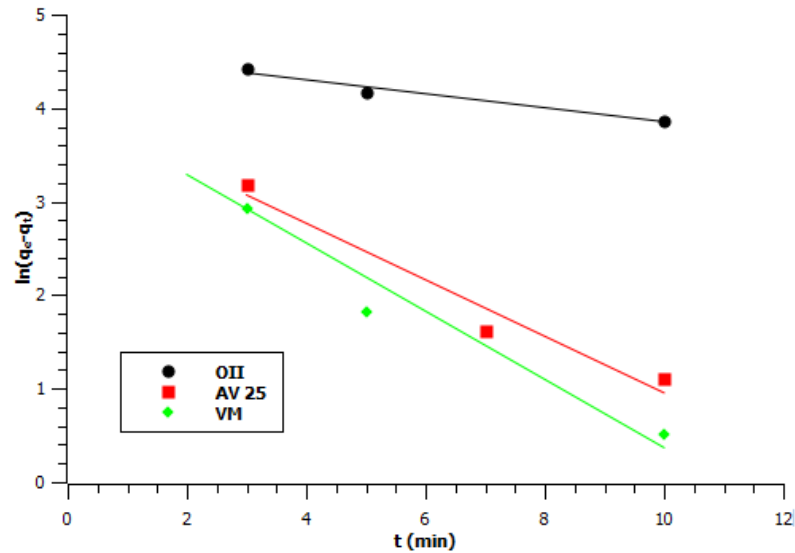


## Annexe VI : Régression linéaire de la loi d'Arrhenius

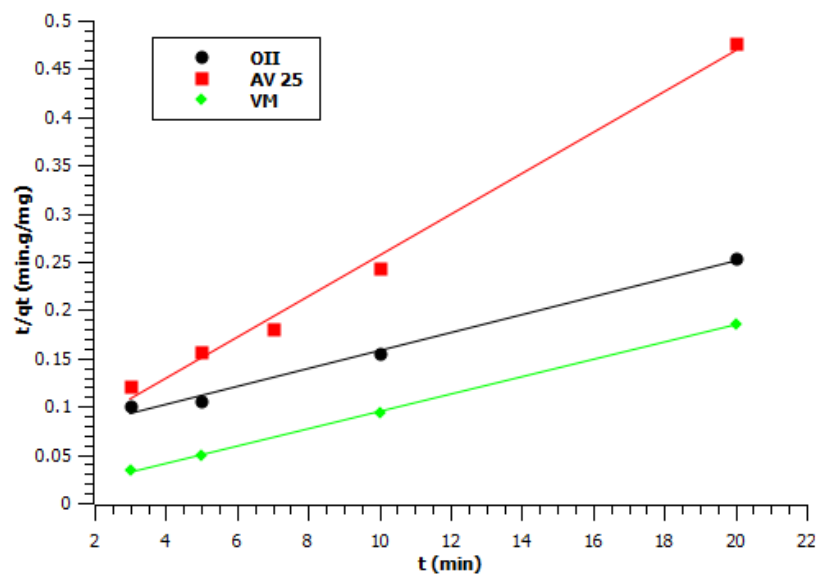


## Annexe VII : Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption

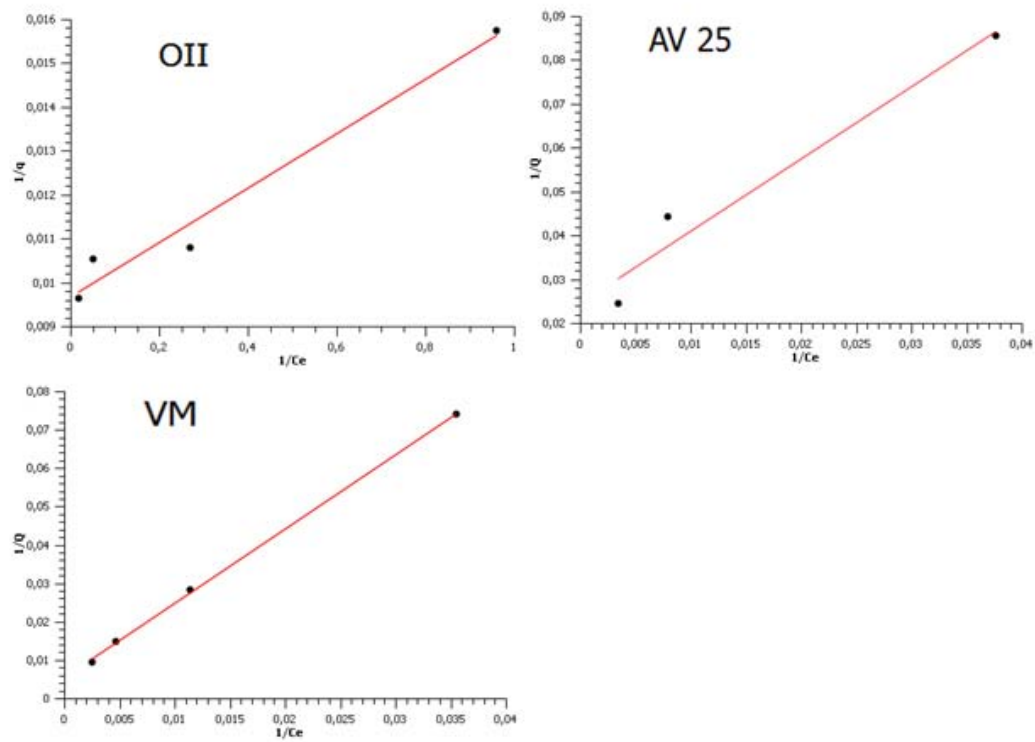
- i. *Modélisation des cinétiques d'adsorption selon le modèle cinétique de pseudo-premier ordre*



- ii. *Modélisation des cinétiques d'adsorption selon le modèle cinétique de pseudo-second ordre*



iii. *Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir*



## Annexe VIII : calcul du % massique du soufre par XPS et ATG

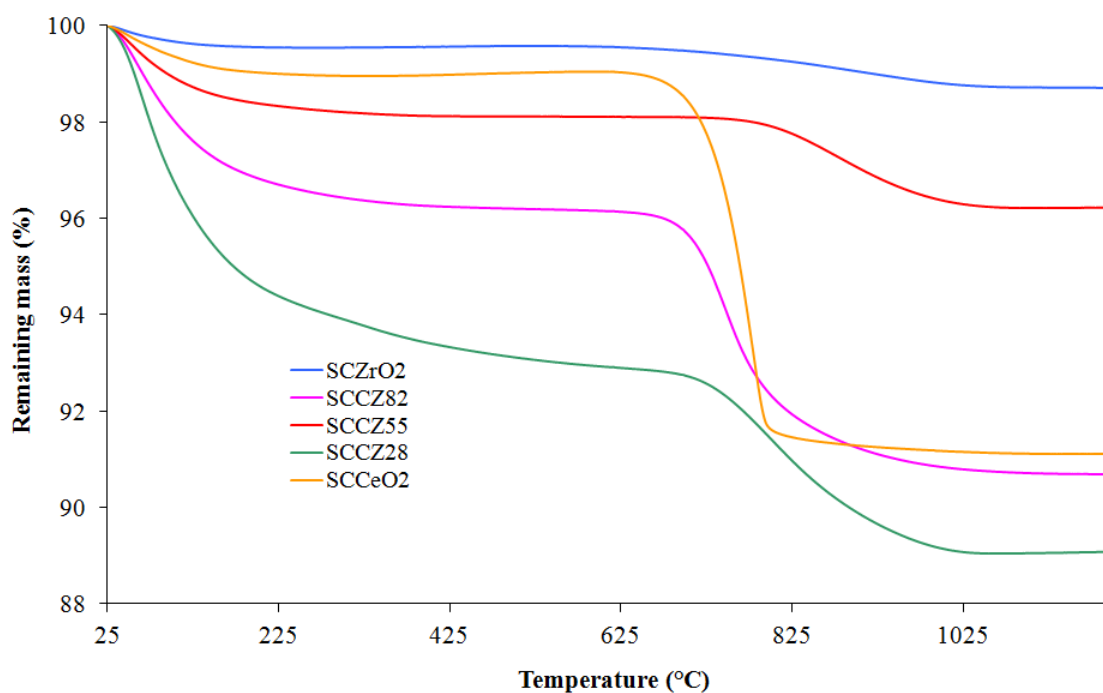
### En XPS :

% massique de chaque élément = % atomique x M de l'élément.

rapport en % massique de S = % massique de S /  $\sum$  (% massique de C, O, Ce, Zr et S).

### En ATG :

Chromatogrammes obtenus pour les oxydes mixtes sulfatés :



#### 1) Calcul de la densité de groupements sulfonates :

Désorption de sulfonates : % de groupes sulfonates de plateau 2-% de l'eau désorbée de plateau 1.

Par ex : 100 % désorbé correspond à 100 mg

Divisant par M de  $\text{SO}_2$  = x mg / 64

Multipliant par Na ( $6.023 \times 10^{23}$ ) : y molécules.

Pour 100 mg : SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est multiplié par 0,1 et ensuite convertit en  $\text{nm}^2$ .

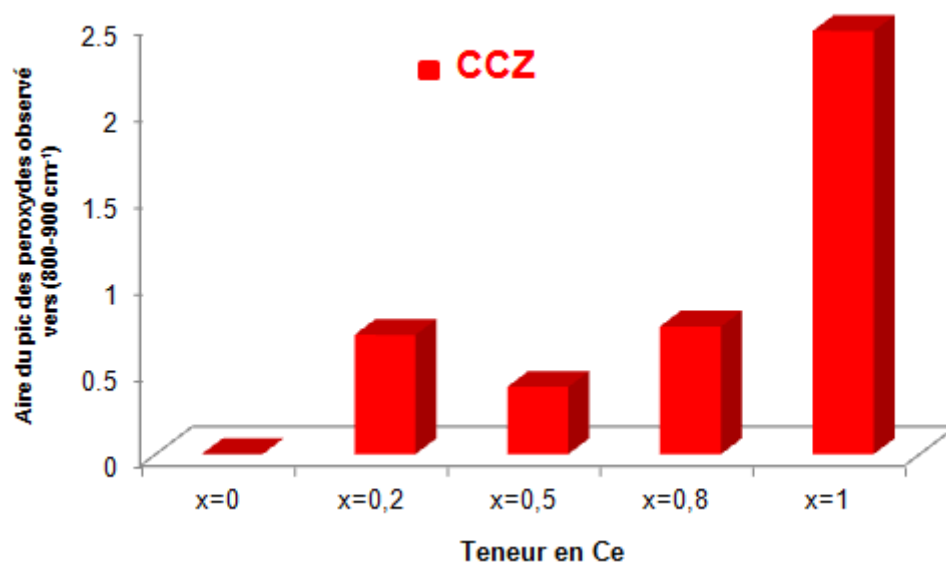
Divisant nb de molécules par SSA en  $\text{nm}^2$

#### 2) Calcul de % massique de groupements sulfonates :

% massique de  $\text{SO}_2$  déterminé de la courbe ATG dont 100 % désorbé correspond à 100 mg.

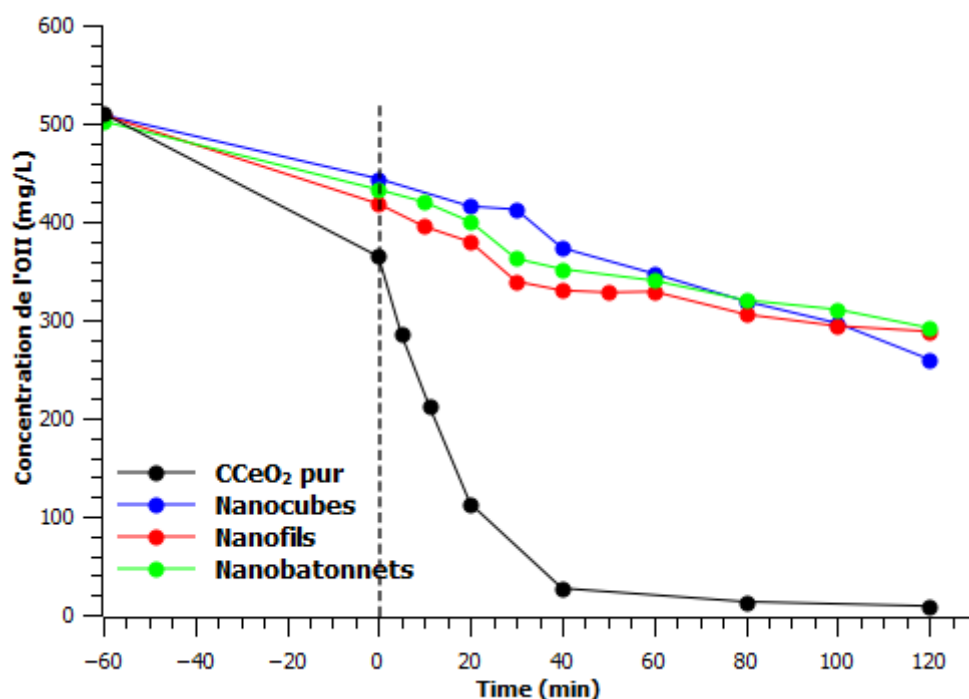
% massique de S = % massique de  $\text{SO}_2$  x ( $M_S/M_{\text{SO}_2}$ ) = % massique de  $\text{SO}_2$  x (64/32).

## Annexe IX : Quantification des espèces peroxy de surface par IR/DRIFTS



Evolution de l'aire du pic des peroxydes en fonction de la teneur en cérium déterminée par IR/DRIFTS.

## Annexe X : Effet de la morphologie de la cérine sur l'activité catalytique



Décoloration de l'Orange II en présence de la cérine à différentes morphologies et de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous UV-Vis.  
Conditions : [OII]<sub>0</sub> = 500 mg/L, catalyseur = 1,5 g/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0,12 M (2470 µL), pH = 3, T = 22 °C.