



CWPO du phenol, utilisant des catalyseurs à base de manganese (CWPO of phenol Using manganese-based catalysts)

M. Idrissi¹, Y. Miyah¹, M. Chaouch², A. El Ouali Lalami³,
S. Lairini¹, V. Nenov⁴, F. Zerrouq¹

(1) QHSE Research Group, Laboratory of Catalysis, Materials and Environment,
University of Fez, School of Technology, BP 2427 Fez – Morocco farid.zerrouq@usmba.ac.ma

(2) Laboratoire LGME, FSDM, Université de Fès Maroc

(3) Laboratoire Régional de Diagnostic Épidémiologique et d'Hygiène du Milieu,
Direction Régionale de la Santé, Fès, Maroc

(4) Burgas Asen Zlatarov University, Dept. Water Treatment, Y.Yakimov str.1, Burgas 8010, Bulgaria

Abstract

The wet oxidation using hydrogen peroxide combined with a solid catalyst, CWPO, is an efficient method of treating organic waste in dilute aqueous medium. Its field of application is that of easily biodegradable and sufficiently concentrated to be incinerated waste. The manganese-based catalysts supported on a bentonite enables to make the catalytic oxidation reaction of organic matter by H₂O₂ in a diluted aqueous medium, CWPO, under mild conditions of temperature and pressure. A series of these catalysts has been studied. We mainly examined the effect of manganese content and the effect of the support.

Key words: Catalysis, Oxidation, CWPO, H₂O₂, Manganese, Clays.

Résumé

L'oxydation par voie humide utilisant le peroxyde d'hydrogène associé à un catalyseur solide, CWPO, constitue une méthode efficace de traitement des rejets organiques en milieu aqueux dilué. Son domaine d'application privilégié est celui des rejets difficilement biodégradables et insuffisamment concentrés pour être incinérés. Les catalyseurs à base de manganèse supporté sur une bentonite, permettent de réaliser la réaction d'oxydation catalytique de la matière organique, par H₂O₂ en milieu aqueux dilué, CWPO, dans des conditions douces de température et de pression. Une série de ces catalyseurs a été étudiée. Nous avons principalement examiné l'effet de la teneur en manganèse et l'effet du support.

Mots clés : Catalyse, Oxydation, CWPO, H₂O₂, Manganèse, Argiles.

1. Introduction

1.1. Généralités

Préserver notre écosystème, respecter les normes de rejets liquides, dépolluer les eaux usées industrielles, sont autant d'orientations claires face à un ensemble complexe de problèmes et de solutions, devant tenir compte, entre autres, de la diversité des effluents, de la variété des objectifs et de la multiplicité des procédés de traitement. Les filières classiques de traitement physico-chimiques, biologiques et par incinération ont montré leur efficacité, mais aussi leurs limites dans des cas particuliers, malgré les efforts considérables de recherche et de développement déployés, pour répondre aux exigences croissantes dans le domaine du traitement des eaux usées [1].

L'oxydation par voie humide (OVH) utilisant l'oxygène moléculaire, le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone, activés ou non, permet de répondre aux problèmes posés par les effluents toxiques ou non biodégradables, qui ne peuvent pas être traités par voie biologique et qui sont trop dilués pour être incinérés [2]. Le peroxyde d'hydrogène semble être le mieux adapté dans le domaine du traitement des eaux usées [3].

L'activation du peroxyde d'hydrogène par catalyse hétérogène et l'oxydation consécutive de diverses molécules organiques, en milieu aqueux dilué, en présence de catalyseurs solides, représente une solution attractive et efficace pour l'épuration avancée d'effluents dans des conditions relativement douces de température et de pression [4,5,6]. Cette réaction permettrait, en effet, de limiter les coûts opératoires souvent élevés pour les procédés (O₃, H₂O₂) et (H₂O₂, UV) et d'éviter les inconvénients liés à l'introduction d'espèces actives homogènes, qu'il est nécessaire de recycler.

1.2. Catalyseurs solides pour la CWPO

Les catalyseurs à base de manganèse, supportés sur Argiles, Al_2O_3 , SiO_2 ou TiO_2 ont été étudiés dans de nombreuses réactions d'oxydation sélective ou totale, dans les deux phases homogène (réactif de fenton) et hétérogène [7,8]. La fixation de l'oxyde métallique sur le support conduit à une amélioration des performances catalytiques du fait d'une modification de la structure et des propriétés physico-chimiques de l'ensemble.

Les divers aspects semblent être tributaires, entre autres, de la nature du support, de la teneur en métal, de la méthode de préparation ainsi que de l'ajout de promoteurs. Ces solides sont usuellement préparés par imprégnation du support par des solutions aqueuses d'un sel métallique, mais d'autres procédures, tels que l'échange ionique, le greffage ont été également développés, conduisant dans les deux cas à de meilleures dispersions [9].

1.3. But de ce travail

Nous cherchons donc à mettre au point des catalyseurs solides actifs et stables dans les conditions de la réaction, pour la CWPO des matières organiques, à température ambiante et pression atmosphérique. Dans un premier temps, nous utiliserons une série de catalyseurs à différentes teneurs en manganèse associé à un support identique, pour déterminer la teneur optimale en métal à déposer. Ensuite, nous allons étudier une série de catalyseurs à base de manganèse, déposés sur différents supports, avec la teneur optimale en métal déterminée précédemment, afin de choisir le meilleur support. C'est la CWPO du phénol, qui a été prise comme réaction modèle, pour tester les différents solides catalytiques préparés.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs solides ont été préparés par imprégnation [10,11] en milieu aqueux, sur différents supports solides, séchés à l'étuve, puis calcinés pendant 8h à une température de $500^\circ C$, sous air.

2.2. Caractérisation des catalyseurs

Différentes Techniques de caractérisation ont été utilisées pour identifier les propriétés structurales et texturales des catalyseurs.

- La diffraction des rayons X, méthode des poudres, DRX.

Les catalyseurs sont analysés à l'aide d'une diffractométrie des rayons X, de la société Panalytical (Diffractomètre X'Pert PRO sur poudre de Panalytical équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator Ultrarapide) en utilisant une radiation de $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54060$ nm), fonctionnant à 40 kV et 30 mA. Les données ont été recueillies à $2\theta = 10^\circ-80^\circ$.

- Fluorescence des rayons X (FRX)

Les analyses chimiques des deux argiles ont été exécutées à l'aide du spectromètre de fluorescence X (WD-XRF) utilise un spectromètre séquentiel AXIOS PANALYTICAL avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure de B au U.

- Mesure de l'aire spécifique par BET.

2.3. Tests catalytiques

Le dispositif expérimental comporte deux parties: Le prétraitement et alimentation en réactifs, d'une part et le réacteur d'oxydation, d'autre part.

On introduit 100 cc de phénol 5.10^{-4} mol/L, dans le réacteur, puis 0.5g de catalyseur. Le peroxyde d'hydrogène (0.1 mol/L) est injecté en continu (2ml/h), sous flux d'azote et bonne agitation. On travaille à température constante $25^\circ C$ et pH constant pour tous les catalyseurs. Des échantillons ont été prélevés toutes les 30 minutes, puis analysés. Analyse des produits de l'oxydation du phénol par HPLC, du carbone organique total par COT-mètre et du métal passé en solution, par Absorption Atomique

3. Résultats et discussions

3.1. Effet de la teneur

Nous avons préparé, caractérisé et testé des catalyseurs solides à base de manganèse, supportés sur l'Argile0, dans la réaction d'oxydation CWPO du phénol, en milieu aqueux dilué.

Tableau 1 : La série de catalyseurs étudiés

N°	Catalyseurs	Elément	Précurseur	Masse Molaire (g/mol)	S _{BET} (m ² /g)
Effet de la Teneur					
01	Mn (2.5%)-Argile0	Mn	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	251,61	30.1
02	Mn (5%)-Argile0				30.9
03	Mn (7.5%)-Argile0				29.4

3.1.1. Caractérisation des catalyseurs préparés

- La diffraction des rayons X, méthode des poudres (DRX)

Lors des analyses DRX des solides à faibles teneurs en métal, il est très difficile de trancher quant à la nature des oxydes de métaux qui constituent le solide, à cause de la très faible intensité des raies du spectre enregistré. Pour faire face à ce problème, nous avons préparé pour chaque catalyseur une petite quantité avec une teneur en métal de 40% [11]. Sur les spectres de ces solides, préparés dans les mêmes conditions que les catalyseurs étudiés, toutes les espèces ont été observées. Nous avons établi que le manganèse était sous la forme de MnO₂.

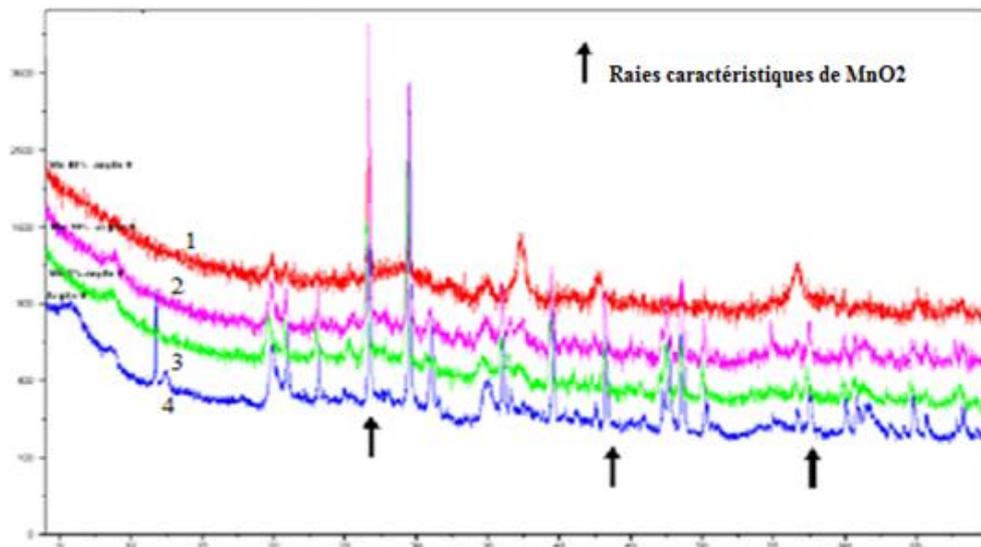


Figure1 : Spectre DRX des catalyseurs :
 1 : Mn(40) Argile0 – 2 : Mn(10) Argile0 - 3 : Mn(5) Argile0 - 4 : Argile0

3.1.2. Tests catalytiques

- Effet de la teneur en manganèse

Nous avons réalisé l'oxydation du phénol par H₂O₂ en présence des catalyseurs à différentes teneurs en Mn. La conversion du phénol est plus importante pour le catalyseur Mn(5%)-Argile0. Le temps de réaction nécessaire est de l'ordre de 3 heures, au-delà la valeur de la conversion commence à se stabiliser [12]. Cependant l'abattement du carbone organique total est faible pour tous les catalyseurs, probablement à cause des conditions douces de la réaction. Ces solides apparaissent alors comme des catalyseurs de conversion sélective du phénol, plutôt que des catalyseurs d'oxydation totale. La quantité de manganèse passé en solution est importante.

3.1.3. Conclusion

La teneur optimale en métal est 5%, ce qui représente le début de formation de la seconde couche métallique sur la surface du support. A ce stade, l'interaction support, métal est encore forte, mais celle-ci, commence à diminuer, avec le dépôt de quantités supplémentaires de métal, qui en plus de cela, est facilement relargué en solution, faute de cohésion suffisante avec le support.

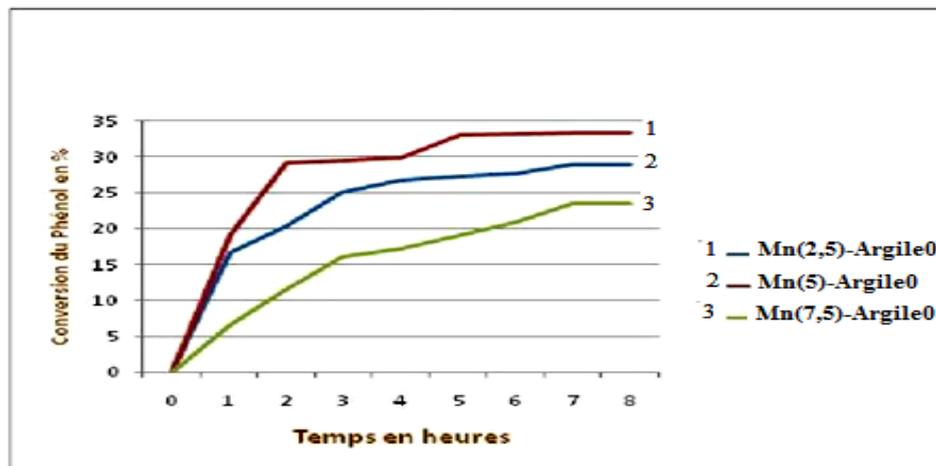


Figure 2 : CWPO du phénol effet de la teneur en Mn

3.2. Effet du Support

Nous avons préparé, caractérisé et testé des catalyseurs solides à base de Mn, supporté sur l'Argile0, SiO₂, TiO₂ et Al₂O₃, dans la réaction CWPO du phénol en milieu aqueux dilué

Tableau 2 : La série de catalyseurs étudiés

N°	Catalyseurs	Elément	Précurseur	Masse Molaire (g/mol)	S _{BET} (m ² /g)
02	Mn(5%)-Argile0	Mn	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	251,61	30.9
06	Mn(5%)-SiO ₂				35.1
07	Mn(5%)-Al ₂ O ₃				32.7
08	Mn(5%)-TiO ₂				41.5

Tableau 3: Composition de l'Argile0

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Cl-	P.A.F
%	37,86	10,43	4,65	18,72	2,52	2,34	0,47	0,26	0,03	0,06	0,73	0,0122	22,11

3.2.1. Tests catalytiques

Afin d'étudier l'influence de différents supports sur la performance catalytique de manganèse, ces derniers ont été testé dans l'oxydation totale du phénol [8]. Les courbes de conversion du phénol sont représentées sur la figure 3.

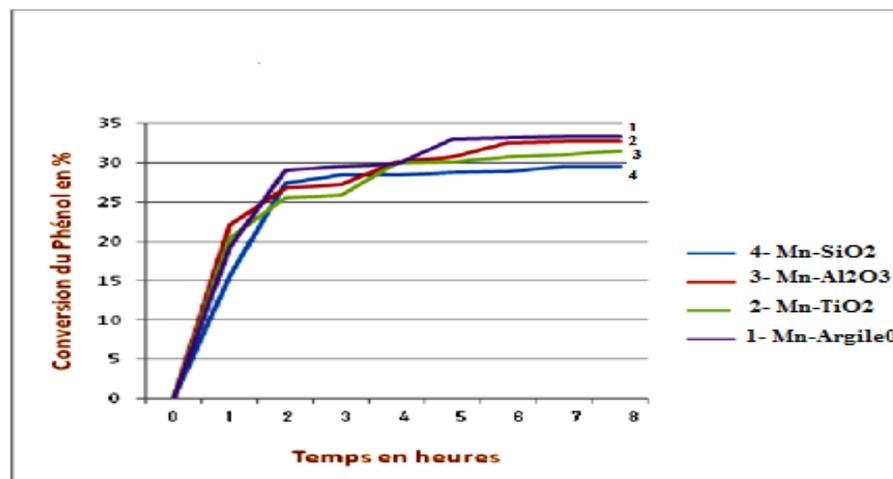


Figure 3: CWPO du phénol effet du support

3.2.2. Conclusion

Le solide le plus actif est Mn(5)-Argile0, probablement suite à la présence dans la composition de l'argile de Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ et Al₂O₃, tous très actifs dans la réaction d'oxydation CWPO, du phénol en milieu aqueux dilué. Ce qui nous laisse penser qu'une association de ces éléments dans un même support, pourrait donner de meilleurs résultats que les supports à base d'un oxyde unique, suite, probablement, à des interactions entre eux.

Conclusion générale

Les résultats des tests catalytiques montrent que les solides à base de Mn sont actifs mais instables en milieu aqueux, dans les conditions de la réaction. La teneur 5% en manganèse donne les meilleurs résultats, en association avec le support Argile0.

L'abattement du carbone organique total est faible pour tous les catalyseurs étudiés, probablement à cause des conditions douces de la réaction. Les produits de la réaction CWPO du phénol, identifiés par HPLC, confortent l'hypothèse du mécanisme réactionnel simplifié proposé par Delanoë et Duprez.

L'activité du catalyseur MnO₂-Argile0 pourrait être augmentée par l'association du support Argile0 à TiO₂ et/ou l'alumine, par l'association de MnO₂ à d'autres oxydes promoteurs: Cu, Zn, Fe, etc. Par augmentation de la température de la réaction, ou en travaillant dans d'autres domaines de pH. On peut également associer H₂O₂ aux UV ou à un autre oxydant tel que O₂ ou O₃.

A la lumière de ces résultats, nous envisageons une étude de la CWPO du phénol en présence de catalyseurs à base de Mn associé à Fe et Cu sur un support composé de TiO₂ associé à l'alumine et SiO₂, à température ambiante et pression atmosphérique. Une deuxième étape consistera à optimiser les conditions opératoires pour les systèmes, les plus performants.

Références

1. Luis Alejandro Galeano, Pedro F. Bravo, Cristian Darío Luna, Miguel Ángel Vicente, Antonio Gil., *Applied Catalysis B: Environmental*, 111–112(2012) 527-535.
2. Shiwei Zhou, Zhenying Qian, Tao Sun, Jinguang Xu, Chuanhai Xia., *Applied Clay Science*, 53(2011) 627-633.
3. Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V., *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009) 588–606.
4. Shiwei Zhou, Changbo Zhang, Xuefeng Hu, Yuehua Wang, Rui Xu, Chuanhai Xia, Hua Zhang , Zhengguo Song., *Applied Clay Science*. 95 (2014) 275–283.
5. Carriazo J.G., Guelou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Moreno S., *Applied Clay Science*, 22(2003) 303-308.
6. Xiang L., Royer S., Zhang H., Tatibouët J.-M., Barrault J., Valange S., *Journal of Hazardous Materials*, 172(2009) 1175-1184.
7. Rodrigo J.G. Lopes, M.L.N. Perdigoto, Rosa M. Quinta-Ferreira., *Applied Catalysis B: Environmental*. 117– 118 (2012) 292– 301.
8. Elizabeth G. Garrido-Ramirez, Matte V. Sivaiah, Joël Barrault, Sabine Valange, Benny K.G. Theng, Maria Soledad Ureta-Zañartu, María de la Luz Mora, *Microporous and Mesoporous Materials*, 162(2012) 189-198.
9. Lepage J.F., *Catalyse de contact*, IFP, éditions Technip Paris, (1978).
10. Tidahy H.L., Hosseni M., Siffert S., Cousin R., Lamonier J.-F., Aboukais A., Su B.-L., Giraudon J.-M., Leclercq G., *Catalysis Today*, 137 (2008) 335-339.
11. Zerrouq F., Thèse de l'Université SMBA de Fès, (2002).
12. Zerrouq F., Kherbeche A., Chaqroune A. et Barrault J., *Annals of Chemistry Materials Science*. 26 (2001) S203.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>