Nanoparticules d'oxyde de fer confinées dans les pores de la silice mésoporeuse SBA-15 pour l'oxydation hétérogène de type Fenton du lindane

Adrian Ungureanu
Faculté de Génie Chimique et de Protection de l'Environnement
Université Technique "Gh. Asachi"
Iași, Roumanie
adrian.ungureanu@academic.tuiasi.ro

Mihaela Bectoraș
Faculté de Génie Chimique et de Protection de l'Environnement
Université Technique "Gh. Asachi"
Iași, Roumanie
mihaela.bectoras@student.tuiasi.ro

Cédric Gennequin
Unité de Chimie Environnementale et Intéractions sur le Vivant
Université du Littoral Côte d'Opale
Dunkerque, France
cedric.gennequin@univ-littoral.fr

Cezar Catrinescu
Faculté de Génie Chimique et de Protection de l'Environnement
Université Technique "Gh. Asachi"
Iași, Roumanie
cezar.catrinescu@academic.tuiasi.ro

Carmen Ciotonea
Unité de Chimie Environnementale et Intéractions sur le Vivant
Université du Littoral Côte d'Opale
Dunkerque, France
carmen.ciotonea@eilco.univ-littoral.fr

Sébastien Royer
Unité de Chimie Environnementale et Intéractions sur le Vivant
Université du Littoral Côte d'Opale
Dunkerque, France
sebastien.royer@eilco.univ-littoral.fr

***Résumé*— Dans le cadre d'un projet *Hubert Curien Brâncuși* (PHC) Roumanie–France consacré aux nanomatériaux catalytiques avancés pour des applications environnementales, nous avons développé des nanocatalyseurs à base de fer obtenus par confinement de nanoparticules de Fe_2O_3 dans les pores intra-muraux de la silice mésoporeuse SBA-15. La méthode d'infiltration de sels fondus a permis, grâce à une étape de diffusion contrôlée du précurseur métallique, de générer des nanoparticules d'hématite ultrafines (<3 nm) confinées dans un environnement spécifique, tout en préservant la structure ordonnée et la surface spécifique du support. Les tests catalytiques menés dans l'oxydation hétérogène de type Fenton du lindane ont montré une activité significative (4 h de réaction, pH 3, 50 °C), la dégradation passant de 54% pour les particules externes à 91% pour les nanoparticules confinées. La lixiviation du fer est restée faible (<2 ppm), nettement inférieure à celle observée dans des systèmes analogues. Ces résultats soulignent l'importance du confinement spatial pour améliorer l'efficacité et la stabilité des catalyseurs hétérogènes à base de fer.**

Mots-clés— nanoparticules Fe_2O_3, SBA-15, confinement, catalyse, Fenton hétérogène, oxidation du lindane

I. INTRODUCTION

La pollution par les polluants organiques persistants (POPs) représente un défi environnemental majeur, en particulier dans le domaine de la dépollution des eaux. Le lindane (γ-hexachlorocyclohexane), insecticide organochloré très toxique, a été inscrit en 2009 à la Convention de Stockholm sur la liste des POPs en raison de sa persistance, de sa bioaccumulation et de sa toxicité. Bien que son élimination de l'eau et des sols ait été étudiée à l'aide de divers procédés d'oxydation avancée (*advanced oxidation processes*, AOPs), les recherches sur sa dégradation par des réactions de type Fenton, basées sur l'activation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des ions Fe^{2+}/Fe^{3+}, restent limitées, et aucune étude n'a rapporté l'utilisation de catalyseurs hétérogènes dans ce contexte [1, 2]. Ces catalyseurs se distinguent par une réduction de la pollution secondaire, une large plage de fonctionnement en pH, une formation de boues ferreuses nettement réduite, ainsi qu'une réutilisabilité élevée, ce qui en fait des systèmes hétérogènes particulièrement attractifs pour des applications environnementales [3, 4]. Il a été démontré que le développement de catalyseurs à base de matériaux supports à grande surface spécifique, capables de disperser efficacement les ions fer actifs, tels que la silice mésoporeuse ordonnée, est essentiel pour améliorer la stabilité et l'activité des catalyseurs hétérogènes de type Fenton [5]. Cependant, les performances de la plupart des catalyseurs hétérogènes mésoporeux sont souvent limitées par des phénomènes de transfert de masse inefficaces, par l'agrégation des nanoparticules et, dans certains cas, par une lixiviation significative du fer en solution.

Une stratégie pour pallier ces limitations consiste à réaliser la réaction dans des conditions de confinement spatial, ce qui réduit les distances de diffusion et favorise les interactions entre les molécules et sites catalytiques [6-8]. Pour mettre en œuvre cette approche, nous avons développé une méthode d'infiltration de sels fondus (*melt infiltration*, MI), permettant d'encapsuler des nanoparticules d'oxydes de métaux de transition (Ni, Co et Fe), dans les pores intra-muraux (*intra-wall pores*, IWP) des supports mésoporeux de type SBA-15, créant ainsi des environnements réactionnels confinés [9, 10]. Cette méthode, dénommée MI-IWP, implique une étape de diffusion contrôlée dans le temps des précurseurs métalliques fondus dans l'espace interfacial entre le tensioactif non ionique et les parois de silice de la SBA-15 non calcinée.

Dans ce travail, nous avons étudié la synthèse de nanocatalyseurs Fe_2O_3/SBA-15 par MI-IWP, leur caractérisation physico-chimique et leur performance catalytique dans l'oxydation de type Fenton du lindane. Une attention particulière a été portée au contrôle de la stabilité, de la localisation et de la taille des nanoparticules de Fe_2O_3 confinées dans les pores de la SBA-15, en fonction du temps d'infiltration, ainsi qu'à la compréhension de l'influence du confinement sur la génération et l'utilisation des radicaux hydroxyles, dans le but d'optimiser à la fois la stabilité du catalyseur et son activité catalytique.

II. EXPÉRIMENTAL

La silice mésoporeuse SBA-15 a été synthétisée par une méthode hydrothermale classique à 100 °C, en présence du tensioactif non ionique tribloc Pluronic P123 [11]. Le matériau obtenu après filtration a été séché à 60 °C et utilisé comme support pour l'infiltration, sans étape préalable de calcination. Les matériaux à base de fer ont été synthétisés selon la méthode MI-IWP [9]. Après un mélange intensif du support non calciné et du précurseur $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, une étape supplémentaire de diffusion contrôlée (1 à 8 jours) à la température de fusion du précurseur (47 °C) a permis d'obtenir des matériaux présentant différents degrés de confinement. Les catalyseurs finaux Fe_2O_3/SBA-15, présentant un taux de chargement élevé de 10 % en Fe_2O_3, ont été obtenus après calcination à 500 °C pendant 6 h (échantillons Fe_x, où x correspond au temps d'infiltration). Par exemple, Fe_0 désigne un solide de référence obtenu par MI conventionnelle sans étape de diffusion, tandis que Fe_4 correspond à un matériau obtenu après 4 jours de diffusion.

Tous les solides synthétisés ont été caractérisés par des techniques appropriées afin d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques. La composition chimique a été déterminée par ICP-OES (spectromètre Optima 2000 DV, Perkin Elmer). Les

propriétés texturales ont été évaluées par adsorption/désorption d'azote à 77 K (appareil de physisorption Tristar III, Micromeritics). Les caractéristiques morphostructurales ont été étudiées par DRX à grands angles (diffractomètre Bruker AXS D5005) et par HR-TEM/EDXS (microscope JEOL 2100 équipé d'un détecteur Hypernine Premium). Enfin, la nature et le degré de condensation des espèces de fer ont été analysés par spectroscopie DR UV-Vis (spectrophotomètre Shimadzu 2450 avec sphère intégrante ISR-2200) et par réduction programmée TPR-H_2 (appareil ChemBET Pulsar TPR/TPD/TPO, Quantachrome).

Les propriétés catalytiques ont été étudiées dans l'oxydation de type Fenton du lindane en solution aqueuse, en présence de H_2O_2. Lors d'un test catalytique typique, une quantité connue de catalyseur fraîchement calciné correspondant à un dosage de 250 mg·L^{-1} a été ajoutée à 50 mL d'une solution aqueuse de lindane (8 mg·L^{-1}) sous agitation magnétique (700 rpm), et le pH a été ajusté à 3. La suspension a été maintenue à 50 °C et agitée pendant 60 min, avant l'ajout de H_2O_2 3 % afin d'atteindre une concentration finale en oxydant de 10 mmol·L^{-1}. La réaction a été poursuivie pendant 4 h, avec des prélèvements périodiques extraits à l'aide de n-hexane. La phase organique a été analysée par GC-MS (Agilent 6890 N/MSD) afin de quantifier la concentration de lindane. La concentration résiduelle en H_2O_2 a été déterminée par la méthode de l'oxalate de titane à l'aide d'un spectrophotomètre visible JK-VS-721N. La lixiviation du fer a été mesurée spectrophotométriquement par la méthode de la 1,10-phénanthroline (norme SR ISO 6332:1996).

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les analyses de physisorption (isothermes de type IV et boucles d'hystérésis de type H1- résultats non présentés ici) ont montré que les matériaux obtenus par MI-IWP après infiltration et calcination conservaient une surface spécifique élevée et une mésostructure ordonnée caractéristiques de la SBA-15. Tous les échantillons présentaient des valeurs élevées de surface spécifique et de volume poreux (675–721 m²·g^{-1} et 1,02–1,09 cm³·g^{-1}, respectivement), légèrement inférieures à celles du support calciné (804 m²·g^{-1} et 1,13 cm³·g^{-1}), confirmant ainsi le dépôt réussi de nanoparticules oxydiques dans le réseau poreux de la mésostructure, à l'exception du matériau de référence Fe_0, obtenu sans étape de diffusion. Les propriétés texturales, y compris celles des micropores, diminuaient avec l'augmentation du temps d'infiltration de 0 à 8 jours, suggérant que la taille et la distribution des nanoparticules de Fe_2O_3 varient en fonction de la durée d'infiltration.

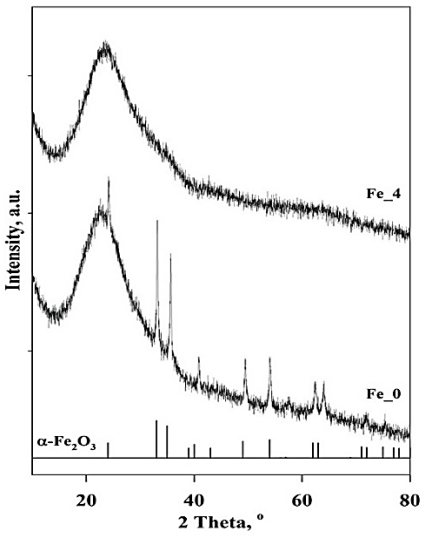

Fig. 1 Diffractogrammes de rayons X des matériaux Fe_2O_3/SBA-15.

Alors que l'échantillon préparé par MI conventionnelle (sans étape de diffusion, Fe_0) présente des cristaux d'hématite (α-Fe_2O_3) de taille moyenne d'environ 20 nm, comme illustré dans la Fig. 1, aucune phase cristalline n'a été détectée par DRX pour les échantillons obtenus avec une étape supplémentaire de diffusion de 1, 2, 4 ou 8 jours. L'absence de pics caractéristiques de l'oxyde de fer, en particulier pour les matériaux Fe_4 et Fe_8, suggère une dispersion très élevée des nanoparticules (taille < 3 nm) ou la formation de phases amorphes. L'échantillon Fe_4 a ainsi été retenu comme représentatif des matériaux synthétisés par MI-IWP.

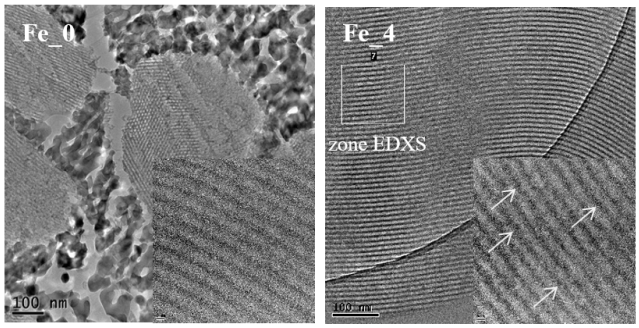

Fig. 2 Images HR-TEM des matériaux Fe_2O_3/SBA-15.

Les résultats DRX sont corroborés par les observations en TEM (Fig. 2). Les images montrent que, contrairement au matériau de référence Fe_0, où des cristaux d'oxyde de fer bien développés s'accumulent à l'extérieur des particules de SBA-15, l'échantillon Fe_4 préparé par MI-IWP présent des nanoparticules d'hématite ultrafines (2–3 nm) uniformément dispersées et confinées dans les pores intra-muraux (quelques-unes sont indiquées par des flèches), laissant les mésopores primaires accessibles aux molécules réactives. Rappelons que les matériaux présentant la topologie SBA-15 possèdent, en plus du système poreux principal constitué de mésopores primaires (diamètres moyens de 7–8 nm), des micro- et mésopores secondaires intra-muraux qui interconnectent les mésopores primaires adjacentes (diamètres variant entre 1,5 et 4 nm) [12]. Les analyses EDXS réalisées sur différentes zones de l'échantillon Fe_4 confirment une distribution homogène du fer à l'échelle nanométrique et son ancrage dans la mésostructure silicatée, avec une composition chimique mesurée très proche de celle déterminée par ICP-OES (~9,5% en Fe_2O_3). Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de la stratégie MI-IWP pour contrôler la localisation et la taille des nanoparticules, assurant à la fois une dispersion élevée et un confinement spatial favorable aux performances catalytiques.

Le spectre DR UV-Vis de l'échantillon Fe_4 (non présenté ici) est dominé par des bandes d'absorption situées en dessous de 300 nm, avec une absorption très faible dans le domaine visible, caractéristique d'espèces de fer fortement dispersées, en accord avec les résultats obtenus par DRX et TEM. En revanche, les bandes EPT centrées autour de 500 nm, représentatives de nanoparticules d'oxyde de fer fortement condensées, apparaissent clairement dans le spectre DR UV-Vis de l'échantillon de référence Fe_0, confirmant ainsi les autres observations de caractérisation.

Forts de cette maîtrise de la synthèse et du confinement des nanoparticules, nous avons ensuite évalué les performances catalytiques des matériaux à base de fer dans l'oxydation de type Fenton du lindane en solution aqueuse. Des tests préliminaires réalisés sans H_2O_2 ont confirmé que l'adsorption du lindane était négligeable, tandis que des réactions sans catalyseur ont montré que le H_2O_2 seul était inefficace pour la dégradation du lindane. Tous les catalyseurs ont permis une élimination significative du lindane après 4 h de réaction, l'efficacité s'améliorant avec

l'augmentation du temps d'infiltration, passant d'une conversion de 54% pour le catalyseur de référence Fe_0 à 91% pour le catalyseur optimal Fe_4 (Fig. 3). Les catalyseurs se sont révélés très stables vis- à-vis de la lixiviation, la concentration de Fe en solution restant très faible (< 2 ppm) pour l'ensemble des catalyseurs testés, un niveau bien inférieur à celui généralement rapporté pour d'autres catalyseurs hétérogènes, démontrant ainsi la robustesse et la stabilité des matériaux préparés par MI-IWP.

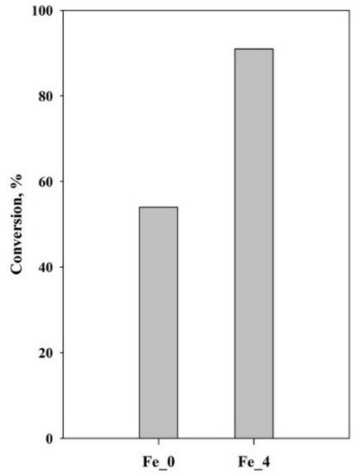

Fig. 3 Efficacité d'élimination du lindane pour les matériaux Fe_2O_3/SBA-15 (Conditions de réaction: pH 3, température 50 °C, 4 h de réaction, 8 mg·L^{-1} de lindane, 250 mg·L^{-1} de catalyseur, 10 mmol·L^{-1} de H_2O_2, agitation à 700 rpm).

Comme décrit dans la littérature, le confinement spatial favorise la proximité entre les molécules de lindane et les sites actifs où les radicaux hydroxyles (•OH) sont générés [7]. Il réduit les limitations diffusives et améliore l'efficacité d'utilisation des espèces réactives d'oxydation (*reactive oxygen species*, ROS). Par ailleurs, la dispersion élevée des nanoparticules d'hématite, associée à leur taille nanométrique, accroît la réactivité catalytique tout en limitant le relargage de Fe. Ainsi, des catalyseurs d'oxydation présentant des propriétés physico-chimiques remarquables ont été obtenus, avec un fort potentiel pour des applications dans des procédés de dépollution de type Fenton hétérogène.

IV. CONCLUSIONS

Cette étude démontre l'intérêt de la méthode MI-IWP pour la conception de nanocatalyseurs hétérogènes performants à base de fer. Le confinement des nanoparticules dans les pores intra-muraux de la silice mésoporeuse SBA-15 permet d'obtenir des nanocatalyseurs hautement dispersés (taille <3 nm), stables face au lixiviage (<2 ppm Fe) et très efficaces pour la dégradation du lindane par oxydation de type Fenton (jusqu'à 91 % conversion). Les matériaux présentent une surface spécifique élevée (>675 $m^2 \cdot g^{-1}$) et une mésostructure ordonnée. Le confinement spatial et la dispersion nanométrique des particules d'oxyde de fer favorisent l'efficacité de génération des ROS ainsi que la réactivité catalytique globale. Ces résultats démontrent le fort potentiel de ces nanocatalyseurs pour la dépollution de l'eau et ouvrent des perspectives pour le traitement d'autres polluants organiques persistants dans des conditions douces.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par une subvention nationale de recherche de TUIASI (projet no. GNaC 2023_253/2024) et par une subvention du Ministère de la Recherche, de l'Innovation et de la Digitalisation, CCCDI-UEFISCDI (projet no. PN-IV-P8-8.3-PM-RO-FR-2024-0152), dans le cadre du PNCDI IV.

RÉFÉRENCES

[13] I. Nitoi, T. Oncescu, P. Oancea, "Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process", J. Ind. Eng. Chem., vol.19, pp. 305-309, 2013.

[14] A. Begum, P. Agnihotri, A. B. Mahindrakar, "Degradation of endosulfan and lindane using Fenton's reagent", Appl. Water. Sci., vol. 7, pp. 207–215, 2017.

[15] N. Thomas, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, "Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances", J. Hazard. Mater., vol. 404, 124082, 2021.

[16] J. P. Ribeiro, M. I. Nunes, "Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review", Environ. Res., vol. 197, 110957, 2021.

[17] N. Ferhadian, S. Liu, A. Asadi, M. Shahlaei, S. Moradi, "Enhanced heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutant via Fe-containing mesoporous silica composites: A review", J. Mol. Liq., vol. 321, 114896, 2021.

[18] H. Yi, E. Almatrafi, D. Ma, X. Huo, L. Qin, L.L., Z. Zhou, C. Zhou, G. Zeng, C. Lai, "Spatial confinement: A green pathway to promote the oxidation processes for organic pollutants removal from water", Water Res., vol. 233, 119719, 2023.

[19] H. Dai, N. Li, J. Ye, J. Zhao, X. He, X. Duan, B. Yan, G. Chen, S. Wang, "Confinement boosted heterogeneous advanced oxidation processes", Chem. Eng. J, vol. 472, 144861, 2023.

[20] T. Zhao, X. Huang, R. Cui, W. Han, G. Zhang, Z. Tang, "Design of confined catalysts and applications in environmental catalysis: Original perspectives and further prospects", J. Clean. Prod., vol. 390, 136125, 2023.

[21] C. Ciotonea, I. Mazilu, B. Dragoi, C. Catrinescu, E. Dumitriu, A. Ungureanu, H. Alamdari, S. Petit, S. Royer, "Confining for stability: Heterogeneous catalysis with transition metal (oxide) nanoparticles confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds", ChemNanoMat, vol. 3, pp. 214-222, 2017.

[22] S. Chen, C. Ciotonea, A. Ungureanu, E. Dumitriu, C. Catrinescu, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, S. Royer, "Preparation of nickel (oxide) nanoparticles confined in the secondary pore network of mesoporous scaffolds using melt infiltration", Catal. Today, vol. 334, pp. 48-58, 2019.

[23] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", Science, vol. 279, pp. 548-552, 1998.

[24] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, "Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis", New J. Chem., vol. 27, pp. 73-79, 2003.