

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB BLIDA-1



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des procédés des matériaux
THEME

Synthèse et caractérisation des billes à base d' (oxy)
hydroxides de fer et de zirconium
Application à la catalyse (dégradation de 4-nitrophénol) en
système continu

Encadré par :

Encadrante : Pr. ZERMANE.F

Co- Encadrante : M^{lle}.LOUMI.H

Réalisé par :

Mr. BETRAOUI YOUNES

Mr. ALI-AZOUAOU ABD EL HADI

ANNÉE UNIVERSITAIRE

2020/2021

المخلص

العمل الحالي هو دراسة الأكسدة الحفزية لـ (4 نترو فينول) في النظام الدائم. تتمثل التقنية في تحضير المحفزات على أساس أوكسي هيدروكسيد الحديد (*HFO* و *GHO*) والزركونيوم مع نسب مختلفة باستخدام طريقة التصفية.

يتم تغليف هذه المحفزات في الخرزات المبللة معدة باستخدام مضخة تمعجية.

كل من *FTI* و *SEM*، *DRX* هي تحليلات أجريت على حبات التبليل المجففة وسحقت لتحديد بنية

الهيكل والروابط بين جزيئات على التوالي.

الأكسدة التحفيزية أثبتت أن أفضل محفز لكل من 4 نتروفينول هو *HFO* (75% / 25%).

معامل تحليل لـ (4 نترو فينول) % 66.02 في وسط معتدل بعد 45 ساعة من التحفيز $P.H=7$.

الكلمات المفتاح : التغليف ، الحفز ، الجاوتيت/*HFO* و *4-NP*.

Abstract

The present work is a catalytic oxidation study of 4-nitrophenol in dynamic system.

The technique consists in preparing catalysts based on iron (oxy) hydroxide (goethite and HFO) and zirconium with different ratio using the Co method - precipitation. These catalysts are encapsulated in gelled beads that they are prepared using a peristaltic pump.

The DRX, SEM and FTIR are analyzes performed on dried gelled beads and crushed to determine the structure, morphology and connections between molecules respectively.

The catalytic oxidation shows that the best report degrading the 4-NP is HFO (75%Zr + 25%Fe). The conversion level of 4NP optimal after 45 hours of catalyse is 66.02% in environment $pH = 7$.

Keywords: encapsulation, catalysis, goethite and HFO, 4-NP.

Résumé

Le travail présent est une étude d'oxydation catalytique du 4-nitrophénol en système dynamique.

La technique consiste à préparer des catalyseurs à base d'(oxy) hydroxyde de fer (goethite et HFO) et de zirconium avec différents rapports en utilisant la méthode de Co-précipitation. Ces catalyseurs sont encapsulés dans des billes gélifiées qu'elles sont préparées à l'aide d'une pompe péristaltique.

La DRX, le MEB et l'IRTF sont des analyses effectuées sur les billes gélifiées séchées et broyées afin de déterminer la structure, la morphologie et les liaisons entre les molécules respectivement.

L'étude de l'oxydation catalytique montre que le meilleur catalyseur dégradant pour le 4-NP est le catalyseur à base d'HFO (75%Zr + 25%Fe) avec un taux de conversion optimale de 4-NP après 45 heures de catalyse égale à 66.02% dans un milieu neutre pH=7 .

Les mots clés : encapsulation, catalyse, goethite et HFO, 4-NP.

REMERCIEMENT

*Tout d'abord nous tenons à remercier notre dieu **ALLAH** le tout puissant, qui nous a donné la santé le courage et la volonté pour achever ce travail.*

*On tient aussi à remercier nos chers **PARENTS** qui nous ont encouragés dans la poursuite de nos études, ainsi que pour leurs aides.*

*Nos reconnaissances s'adressent au professeur madame **ZERMANE Faiza** notre encadrante, pour la confiance qu'elle nous a accordé en nous proposant ce sujet, et d'avoir suivi l'élaboration de celui-ci.*

*On remercie **Mr.CHEKNANE Benamar** d'avoir été présent lors de la réalisation de notre mémoire*

*Nous tenon à remercier également **M^{elle}.LOUMI Hafsa** notre co- encadrante pour son aide et ses précieux conseils durant tout au long de la préparation de ce mémoire.*

On remercie les membres du jury, d'accepter de juger notre travail, Sans oublier tous les enseignants et responsables des laboratoires du département de génie des procédés.

*Enfin, nous tenons à remercier nos **AMIS** et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce modeste mémoire.*

Merci

SOMMAIR

RESUME

REMERCIEMENT

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1. Introduction	3
1.2. Généralité sur l'encapsulation.....	3
1.2.1. Méthode d'encapsulation et de synthèse des billes gélifiées.....	4
1.2.2. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation	6
1.3. Aperçu sur les (oxy) hydroxydes de fer	13
1.3.1. Définition	15
1.3.2. Les différents types d'(oxy) hydroxydes de fer et leurs applications	15
1.4. Généralité sur la catalyse	18
1.4.1. La catalyse hétérogène	19
1.5. Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique des phénols..	20
1.6. Utilisation des oxyhydroxides de fer et zirconium dans le domaine de catalyse.	23
CHAPITRE 2MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALS	25
2.1. Introduction	25
2.2. Préparation des oxyhydroxides de fer en poudre.....	25
2.2.1. Goethite.....	25
2.2.2 Hydroxyde de Fer amorphe (HFO).....	26
2.3. Préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées	27
2.3.1. Matériaux utilisés.....	27
2.3.2. Protocole expérimental de préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées	27
2.4. Caractérisation des billes gélifiées.....	29
2.4.1. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	30

2.4.2	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	30
2.4.3	Analyse IRTF.....	31
2.4.4.	Détermination du Point Zéro Charge (PZC).....	31
2.4.5.	Mesure de la taille des billes	32
2.4.6.	Mesure de la densité des billes (masse volumique)	32
2.4.7	Mesure de la porosité.....	32
2.4.8	Teneur en eaux	33
2.4.9.	Spectrophotométrie UV-Visible.....	33
2.5.	Application à la réaction d'oxydation.....	34
2.5.1.	Test catalytique de 4-nitrophénol en système continue (lit fixe).....	35
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION		37
3.1	Introduction	37
3.2	Caractérisation des billes HF / Alginate / PVA.....	37
3.2.1	Propriétés acido-basiques de surface (pHPzc).....	38
3.2.2.	Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	39
3.2.3	Caractérisation par IRTF :	41
3.2.4.	Diffraction des Rayons.....	43
3.3.	Catalyse en dynamique :	45
3.3.1.	Effet du débit :	45
3.3.2.	Effet de la hauteur :	46
CONCLUSION GENERALE		48
APPENDICES		
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE		

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification	5	
Figure 1.2 : Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : Bille ; (b) : Capsule..	6	
Figure 1.3 : Structure des alginates: (a) monomères M et G ; (b) polymère-guluroniques GG et mannuronique MM ; (c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate	8	
Figure 1.4 : Préparation de poly (vinyle alcool). (a) Polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle ; (b) Copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène ; (c) Polymérisation cationique de vinyle éther ; (d) Polymérisation de l'éther de silyle.	13	
Figure 1.5 : Exemple d'un (oxy) hydroxyde de fer.	14	
Figure 1.6 : Structure de la goethite selon Schwertmann et Cornell.	16	
Figure 1.7 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite. ...	17	
Figure 2.1 : protocole expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.....	28	
Figure 2.2 : Photo numérique des billes gélifiées humides.	29	
Figure 2.3 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans le test	36	
Figure 3.2: pHPzc HFO 100% Fe	Figure 3.3: pHPzc GH0 75fe 25 Zr.....	38
Figure 3.4: pHPzc GH0 100 Fe	Figure 3.5: pHPzc HFO 75 Zr 25Fe	39
Figure 3.6: pHPzc HFO 75fe 25 Zr	Figure 3.7: pHPzc GH0 25fe 75Zr	39
Figure 3.8 : Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy) hydroxydes de fer préparés (a): HFO ; (b): goethite	40	
Figure 3.9 : Images MEB montrant la morphologie des billes HF-AS préparés	41	
Figure 3.10 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a) goethite 25 Fe 75 Zr (b): goethite 75Fe 25 Zr; (c): HFO 75 Zr 25Fe	42	
Figure 3.11 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés (a) GH0 100 Fe(b) HFO100Fe.....	42	
Figure.3.12 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés : (a)AS ; (b) PVA.....	43	
Figure 3.13 : Spectre de diffraction X des billes à base goethite.	44	
Figure 3.14 : Spectre de diffraction X des billes à base HFO.	44	
Figure 3.15 : Courbes de percée du 4-NP utilisé en dynamique (h= 10cm).	45	
Figure 3.16 : Courbes de percée du 4-NP utilisé en dynamique (débit= 2.4mL/min). ..	46	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Classification des alginates selon leurs viscosités.	10
Tableau 1.2 : Diversité de types d'(oxy) hydroxydes de fer.	15
Tableau 2.1 : des différents catalyseurs préparés	26
Tableau 2.2 : différentes caractéristiques physiques et chimiques du 4-Nitrophenol.	34
Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	37

LISTE DES ABREVIATIONS

Å : angströms.

AS : alginate de sodium.

BR : billes renforcées.

Ca : calcium.

Cd : cadmium.

Co : cobalt.

C_{4-NP} : concentration de 4-NP dans le mélange.

C_{NAP} : concentration de 4-NP dans le mélange.

Cu : cuivre

DRX : Diffraction des rayons X.

E_a : énergie d'activation.

Fe : Fer.

G%Fe %Zr: Mélange de catalyseur à base de Goethite/Zr.

GHO : Goethite.

HFO : Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite). H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique.

H%Fe %Zr : Mélange de catalyseur à base de HFO/Zr.

HF : hydroxyde de fer.

IRFT : Infra Rouge a Transformé de Fourier. KBr : Bromure de potassium. MEB :
Microscopie électronique à balayage.

Mn : manganèse.

Ni : nickel.

pH : potentiel d'hydrogène.

PZC : le point de charge zéro.

P_{ka} : constante de dissociation.

PVA : polyvinyle alcool.

PAM : le poly acrylamide.

PAA : le polyacide acrylique.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la révolution industrielle, le monde souffre d'une pollution intensive. De ce fait, les rejets de l'industrie nuisent à la santé humaine et à l'environnement. Les polluants rejetés sont dangereux et toxiques grâce à leur faible biodégradabilité. D'où la nécessité de les traiter.

Le traitement des eaux contaminées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de ces effluents dans des ces eaux. Parmi les méthodes de dépollution il y a : l'oxydation, floculation-coagulation, l'ultrafiltration et les traitements biologiques, ou l'adsorption sur charbon actif qui est l'une des techniques les plus utilisées.

De ce fait, le risque de contamination de l'environnement par les produits chimiques et de loin de le plus préoccupant due à la présence de nombreux produit toxiques dans la nature. Pour le milieu marin la liste est assez longue : hydrocarbures, pesticides, composés divers de synthèse, phosphates, métaux lourds, colorants de textiles... etc.

Ces produits rejetés peuvent être cancérigènes et toxiques chez les êtres vivants, car ceux-là sont essentiellement des produits organiques phénoliques, des hydrocarbures, des organochlorés... etc.

La recherche d'une amélioration continue de la protection de l'environnement marin nécessite une bonne connaissance de la qualité de ce milieu, et du devenir des produits qui y sont dispersés.

Dans notre travail on s'intéresse au 4-nitrophénol (4-NP), est l'un des polluants organiques qui se trouve dans les eaux usées et contaminées, rentre dans la fabrication des teintures, des textiles, comme il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthyl-parathion). Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple : paracétamol). Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activant [1].

On s'intéressera également à la synthétisation des billes gélifiées renforcées avec du PVA (polyvinyle d'alcool) et d'alginate de sodium à base de HFO/Zr (Oxy) hydroxyde de fer/Zirconium).

Ce présent travail a pour objectif l'oxydation catalytique du 4-nitrophénol sur un lit fixe de billes gélifiées HFO en système dynamique, en fonction de débit d'alimentation de la solution et de la hauteur du lit fixe.

Le mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre de ce travail résumera des généralités sur l'encapsulation, précisément sur les billes gélifiées, les (oxy) hydroxides de fer et l'oxydation catalytique des polluants, ainsi qu'une revue bibliographique sur les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique, et des catalyseurs à base de Fe/Zr (Fer/Zirconium).

Le deuxième chapitre, matériels et méthodes utilisés pour la conception des billes gélifiées à base d'(oxy) hydroxyde de fer/Zirconium.

Le troisième chapitre est consacré pour les résultats obtenus relatif à l'application de notre catalyseur dans l'élimination du 4-nitrophénol et leur interprétation.

Enfin, nous terminerons par une conclusion afin de ressortir l'essentiel obtenu dans ce travail.

CHAPITRE1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Dans le but de vérifier une confirmation théorique et d'amener une contribution expérimentale au phénomène dit oxydation catalytique de 4-nitro phénol sur un catalyseur à base des (oxy) hydroxydes de fer supporté sur le zirconium sous forme des billes gélifiées. Nous avons jugé. Dans ce chapitre, de faire cette modeste étude théorique qui va d'une part permettre une richesse d'information dans le domaine de l'oxydation catalytique.

Dans notre étude, les billes gélifiées a base (oxy) hydroxydes de fer (goethite et HFO) et le zirconium sont les précurseurs utilisé, on parlera donc des types de AS-FeO(OH) et Zr utilisés dans l'oxydation catalytique en système continue (dynamique). Nous aborderons également les principaux paramètres influents sur la réaction de catalyse, et en terminons par une vus sur les travaux réalisés dans le domaine d'oxydation catalytique de 4-NP et des catalyseurs à base de fer et de zirconium.

1.2. Généralité sur l'encapsulation

C'est en 1931 que deux chimistes (Bungenburg de Jong et Kaas,) découvrirent la coacervation qui est un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux. Ceux- ci ont permis d'effectuer les premiers essais d'encapsulation. Le développement de cette technique de l'échelle du laboratoire à la production industrielle aura duré une vingtaine d'années. Durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée, modifiée et adaptée. L'encapsulation devient alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine [2].

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure [3].

En réalité, le principe d'encapsulation est bien plus ancien que l'être humain lui-même, car si la biochimie est un principe fondateur de la vie, rien n'aurait été possible

sans l'existence des membranes qui permettent le confinement des molécules vitales au sein des cellules.

Le développement de méthodes d'encapsulation n'est donc qu'une imitation de la nature et donne naissance à des structures innovantes permettant d'isoler, de protéger et de structurer des substances.

Les bénéfices de l'encapsulation sont donc multiples. Dans l'industrie cosmétique ou agroalimentaire, on cherche souvent à isoler ou à protéger une substance (arôme par exemple) alors qu'en industrie pharmaceutique, on s'intéresse plutôt à la fabrication des microcapsules [4-5].

Dans cette synthèse bibliographique et dans un premier temps, nous commençons par présenter les différentes techniques utilisées dans l'encapsulation de particules solides au sein des billes gélifiées de gels d'alginate.

1.2.1. Méthode d'encapsulation et de synthèse des billes gélifiées

L'encapsulation peut être réalisée sous forme de film ou de billes [6]. Nous nous intéresserons exclusivement aux méthodes de synthèse de billes. Différentes méthodes de synthèse de billes ont été décrites dans la littérature.

Ces synthèses sont développées à partir des solutions colloïdales, et font appel aux méthodes d'extrusion ou d'émulsification.

Dans l'extrusion, la solution (à base de bio polymère) et le matériau encapsulé sont mélangés pour obtenir une suspension ou une solution colloïdale. Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte dans la solution réticulant à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les diamètres des billes dépendent du diamètre de l'aiguille [7].

Dans le cas d'une émulsification, le mélange qui contient le matériau à encapsuler (phase discontinue) est émulsionné dans une huile végétale (phase continue). L'émulsion d'eau dans de l'huile est continuellement homogénéisée par agitation [8].

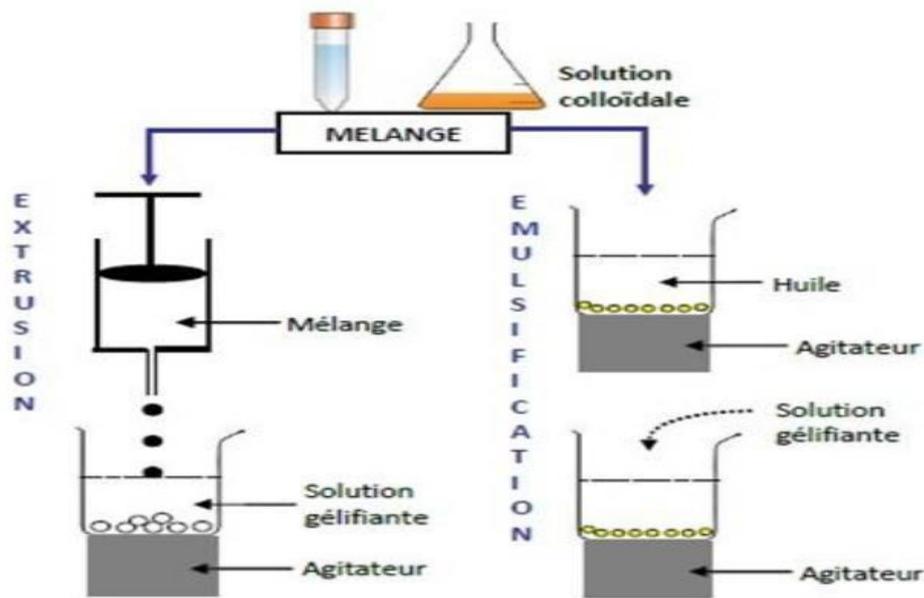


Figure 1.1 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification [7].

Il existe plusieurs différences entre les deux techniques. L'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées généralement billes, tandis que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules. Les capsules ont des tailles très inférieures à celles des billes mais la répartition de tailles des capsules est moins homogène que celles des billes. De plus, l'extrusion est une méthode plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'extrusion est moins onéreuse que l'émulsification car cette dernière nécessite plus de matières premières comme l'huile végétale, ou des tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion [7].

Dans le domaine de traitement des eaux, les matières actives sont celles qui possèdent la capacité de fixer des polluants de natures minérale et/ou organique. Ces matériaux sont les charbons actifs, les algues, les argiles, les hydroxydes de fer ..., etc.

Les matériaux enrobant sont définis généralement comme étant des polymères d'origine naturelle (alginate de sodium, caséine, chitosane, agarose, carraghénane et amidon) ou synthétique (polyoléfines, copolymères (acrylo-vinylques), ou des lipides (glycérides, corps gras solides comme les esters, alcools, acides gras, ..., etc.) [9].

Les formes obtenues par encapsulation présentent en général deux morphologies différentes comme le montre la **Figure 1.2** suivante :

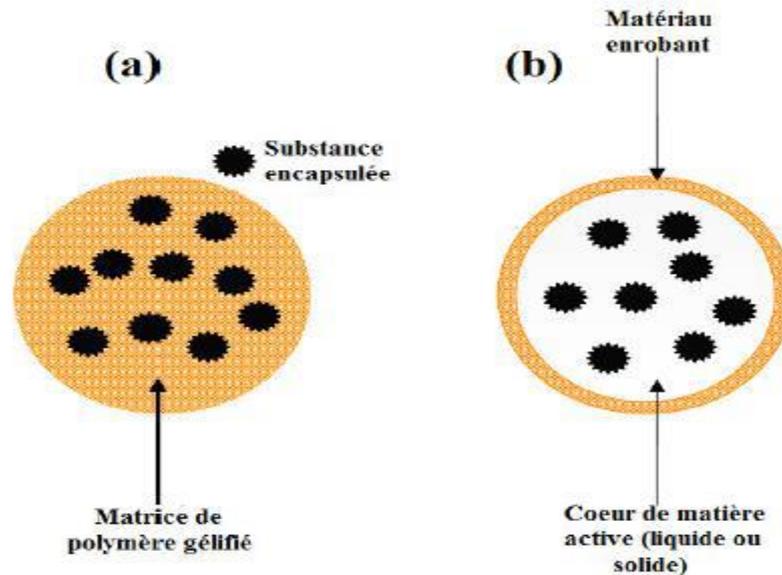


Figure 1.2 : Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : Bille ; (b) : Capsule [9].

Une morphologie sous forme d'une capsule, c'est-à-dire une particule réservoir constituée d'un cœur de matière active liquide (plus ou moins visqueux) ou solide, entouré d'une écorce solide continue du matériau enrobant.

Une morphologie sous forme d'une sphère (ou bille), c'est-à-dire une particule constituée d'un réseau macromoléculaire ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle la matière active, à l'état de molécules, de fines particules solides ou encore de gouttelettes de solutions se trouve finement dispersée.

La différence entre les deux se situe à deux niveaux : le cœur de la capsule est un liquide alors que celui de la bille est un réseau poreux. Les capsules ont des tailles qui sont généralement au moins cent fois plus petites que celles des billes.

1.2.2. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation

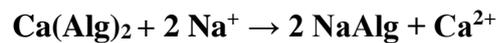
Le terme de biomatériaux est défini de plusieurs façons. Une définition proposée dans les domaines de la biologie et de la médecine est « tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques » [10]. L'alginate de sodium est un matériau largement utilisé dans les domaines alimentaires, pharmaceutiques [11] et le traitement des eaux usées.

A. Les alginates

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il est extrait à partir d'algues brunes *Laminaria digitata* sous la forme d'acide alginique. Les premières expériences sur l'extraction des alginates ont été réalisées par le pharmacien Britannique E.C. Stanford en 1881. L'alginate est largement utilisé en raison de son faible coût de production, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et l'absence de toxicité [12].

A.1. Extraction de l'acide alginique :

Dans les algues brunes, les alginates existent sous formes de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction consiste à convertir ces sels insolubles en sels de sodium solubles. Le processus du traitement de l'algue par une solution alcaline est un échange d'ions selon la réaction suivante [13]:



Cependant, de nombreux auteurs ont montré qu'un prétraitement avec un acide minéral pourrait améliorer encore davantage l'extraction [13] :

- ✓ Pré-extraction : $\text{Ca(Alg)}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HAlg} + \text{Ca}^{2+}$
- ✓ Extraction : $\text{HAlg} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{NaAlg} + \text{H}^+$

L'acide alginique est constitué de deux chaînes linéaires de l'acide β -D-mannuronique (**noté M**) et l'acide α -L-guluronique (**noté G**) [14].

Les motifs M et G sont principalement organisés en blocs, et forment des séquences répétitives. Il existe trois types de blocs : les blocs M et blocs G, qui sont constitués respectivement par uniquement le monomère M et G. Le troisième type de bloc est le bloc MG constitué d'une alternance de blocs M et G. Les propriétés physiques des alginates vont être influencées par la composition en monomères M et G.

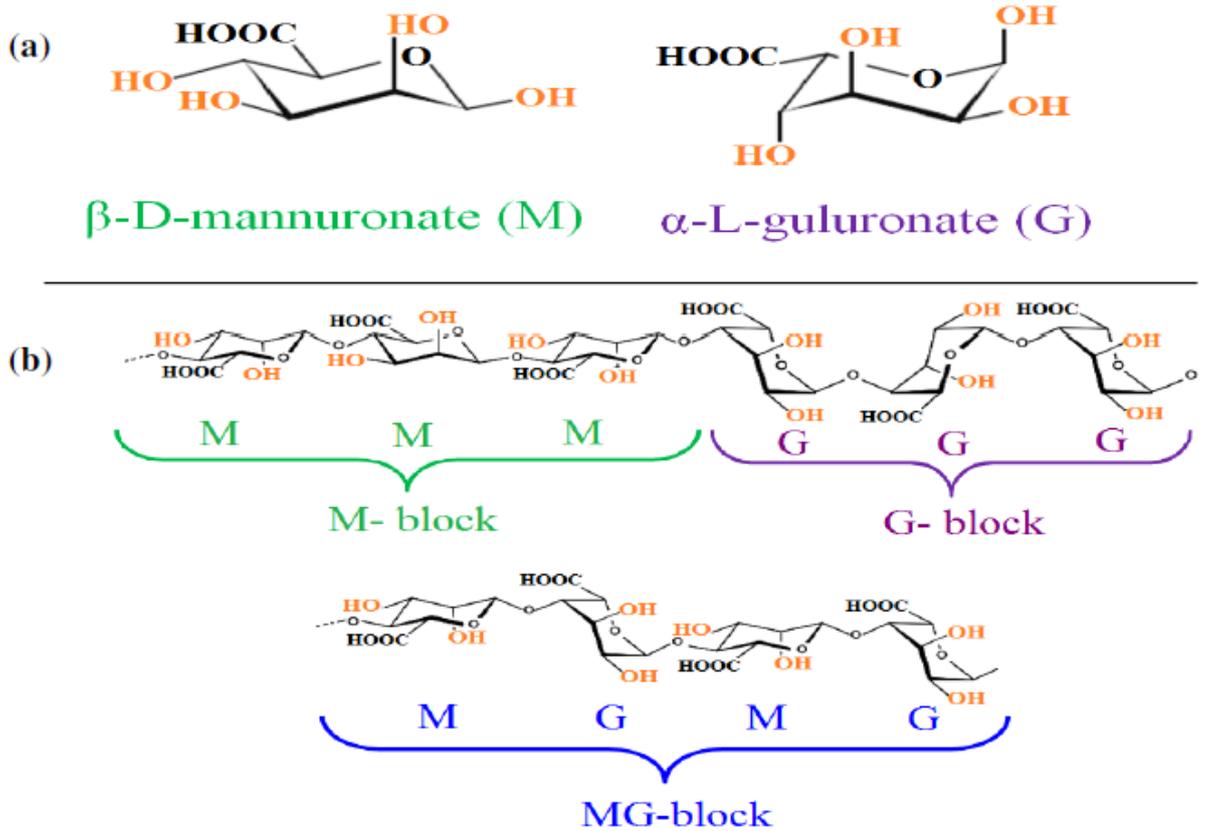


Figure 1.3 : Structure des alginate: (a) monomères M et G ; (b) polymère-guluronique GG et mannuronique MM ; (c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate [15].

A.2. Propriétés des gels d'alginate

A.2.1. Propriétés physicochimiques

➤ Solubilité :

Les alginate sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. A cause de sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques comme les cétones.

Cette solubilité dans l'eau est fonction du pH et de la force ionique du milieu que nous présentons comme suit :

➤ **pH du solvant :**

Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieur au pKa de l'acide mannuronique (pKa = 3,38) ou de l'acide guluronique (pKa = 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [9].

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères. Entre pH 4 et 5, les ions COO⁻ qui repoussent le COO⁻ des autres chaînes deviennent COOH et la répulsion s'estompe. Il se forme alors des ponts oxygène qui entraînent une élévation de la viscosité.

Une diminution brusque du pH de 6 à 2 entraînerait la formation d'un précipité gélatineux d'acide alginique. Un milieu trop basique (pH > 11), favoriserait la dépolymérisation et donc une baisse de la viscosité [16].

La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend, non seulement, de la masse molaire, mais aussi, de la composition chimique et de la séquence des blocs. En milieu trop acide, la solubilité dépend des séquences constituant le polymère selon l'ordre séquentiel suivant :

Séquences GG < séquences MM < séquences MG.

➤ **Force ionique du milieu :**

Tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée.

Lorsque la salinité du milieu augmente, la solubilisation du poly anion est compromise.

L'addition de sels tels que le chlorure de potassium va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voir à la formation d'un hydrogel [9].

➤ **Viscosité :**

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) [9] qui ont une influence, à la fois, sur la conformation et la flexibilité des chaînes.

Une augmentation de la masse molaire d'alginate implique naturellement une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate.

La viscosité d'alginate se mesure, soit avec le viscosimètre de Hoppler pour les basses viscosités, soit avec celui de Brookfield synchro-électrique [16].

Du point de vue viscosité, les alginates sont pseudo-plastiques c'est-à-dire la viscosité diminue avec l'agitation et l'effet est réversible dès l'arrêt de l'agitation.

Le Tableau 1.1 présente les viscosités proposées dans le domaine commercial.

Tableau 1.1: Classification des alginates selon leurs viscosités [9,16].

Type	Viscosité (Centipoises)	Viscosité (mpa.s)
Hautes viscosités	2000 à 5000	400 à 1000
Moyennes viscosités	1500 à 2000	300 à 400
Basse viscosités	75 à 1500	15 à 300

Dans le même contexte, il faut bien noter que la sphéricité des billes encapsulées préparées à base d'alginate dépend de la viscosité de la suspension de la solution d'alginate qui dépend à son tour de la concentration en alginate et de sa masse molaire.

➤ **Stabilité :**

La stabilité de l'acide alginique et des alginates en général dépend de nombreux facteurs notamment de la nature du produit, du degré de polymérisation, du pH, de la température, de la nature des antibactériens employés et de la présence d'ions Ca^{2+} [16].

Les algues brunes peuvent contenir des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate.

La réduction de ces phénols par ajout de formaldéhyde, avant extraction, permet d'obtenir des alginates insolubles et moins dégradables en solutions.

De façon plus générale, toutes les solutions d'alginates sont stables dans la gamme de pH comprise entre 5 et 11. Néanmoins, elles se dépolymérisent à haute température et se dégraderaient sous une atmosphère humide [16].

A.2.2. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du gel d'alginate peuvent être contrôlées en modifiant les facteurs physiques comme le taux de réticulation ionique, le type du cation bivalent.

Le couplage d'un copolymère de renfort avec les gels d'alginate peut influencer, considérablement, leurs propriétés mécaniques.

A.2.3. Température

Les conditions de gélification telle que la température peuvent également affecter les propriétés mécaniques. En effet, une diminution de la température entraîne, à la fois, une diminution de la diffusion des ions Ca^{2+} , un ralentissement de la gélification et une structure tridimensionnelle plus ordonnée et par conséquent des propriétés mécaniques plus importantes [09].

La stabilité thermique du gel a été confirmée dans un intervalle de température allant de 0 à 100 °C, et ce malgré la diminution du module de rigidité qui accompagne l'augmentation de la température [16].

B. Copolymère de renfort

Plusieurs chercheurs [17] ont cherché à préparer des billes gélifiées plus rigides en mélangeant de l'alginate de sodium avec un autre polymère se caractérisant par de bonnes propriétés mécaniques (résistance et stabilité) comme par exemple le polyvinyle

alcool (PVA), le poly acrylamide (PAM), le polyacide acrylique (PAA) et le poly N-vinyl.

C'est le PVA que nous avons choisi comme agent de renfort à cause de ses propriétés physiques remarquables comme la stabilité chimique, l'élasticité, le haut degré d'hydrophile, et son non toxicité.

Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu sur la structure, les méthodes de synthèse et certaines principales propriétés de ce produit PVA. Le polyvinyle alcool (PVA) a été obtenu pour la première fois par Hermann et Haehnel en 1924 [09] et se caractérise par une structure de type $-(CH_2-CHOH)_n-$. C'est l'un des polymères synthétiques composés des unités de monomère vinylique comme le polystyrène ou le polypropylène.

Il ne se prépare pas directement à partir de l'alcool vinylique monomère parce que ce dernier est instable et est facilement tautomérisable en acétaldéhyde.

Comme ce polymère est hydrosoluble et biodégradable, on le prépare habituellement par les méthodes suivantes :

- La saponification ou hydrolyse d'un homopolymère d'acétate de vinyle (**Figure 1.4. (a)**).
- La copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène suivie d'une hydrolyse en présence d'un copolymère d'éthylène-alcool vinylique (**Figure 1.4. (b)**).
- La préparation de PVA sans utilisation d'acétate de vinyle est possible grâce à la polymérisation radicalaire d'esters vinyliques ($CH_2=CH-OCOR$). Les éthers de vinyle ($CH_2=CH-OR$) peuvent subir une homo- polymérisation cationique à l'aide d'un catalyseur du type acide de Lewis. L'homopolymère d'éther de vinyle peut être facilement hydrolysé dans un milieu acide pour former le PVA (**Figure 1.4. (C)**).
- Les aldéhydes peuvent réagir avec un éther de silyle vinylique ($CH_2=CH-OsIR_3$), pour former un composé silylé, un alcool et un aldéhyde. La répétition de la réaction d'aldolisation avec l'acétaldéhyde (réacétylation) permet d'obtenir un tautomère instable d'alcool vinylique.

Donc, on peut obtenir un polymère d'alcool vinylique avec un groupement aldéhyde silylé (**Figure 1.4. (d)**) [09].

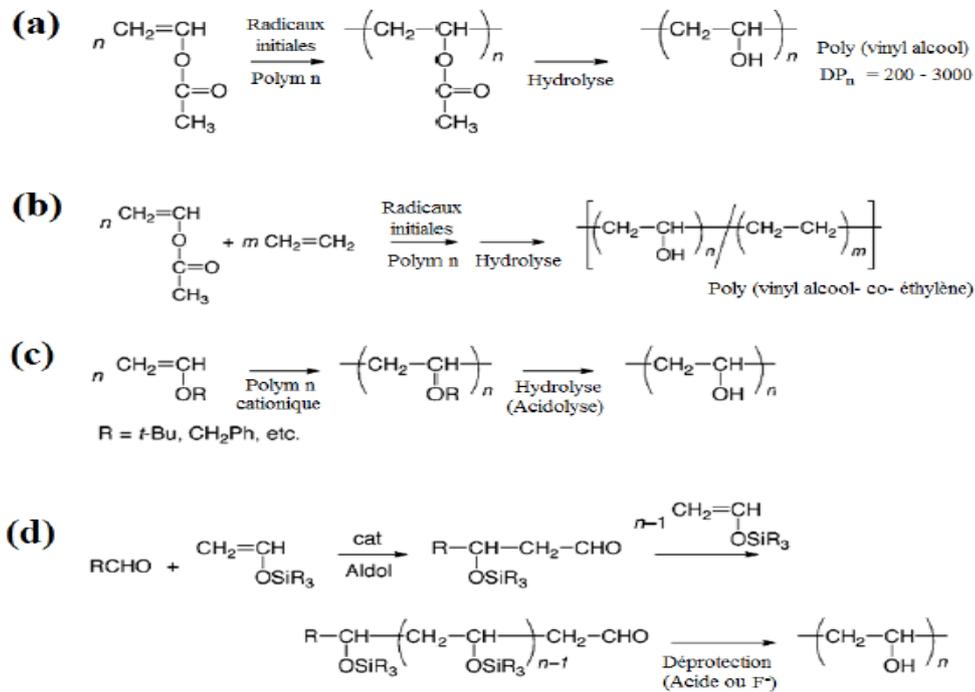


Figure 1.4 : Préparation de poly (vinyle alcool). (a) Polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle ; (b) Copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène ; (c) Polymérisation cationique de vinyle éther ; (d) Polymérisation de l'éther de silyle.

Les caractéristiques physiques et les performances de PVA dépendent de la méthode d'obtention du poly (acétate de vinyle), de sa masse molaire et du degré d'hydrolyse.

Les PVA sont, généralement, classés en deux groupes : partiellement hydrolysés ou complètement hydrolysés.

En modifiant la longueur de la chaîne polymère de poly (acétate de vinyle) et le degré d'hydrolyse dans des conditions alcalines ou acides, on obtient des produits PVA de différentes masses molaires, degrés de solubilités, résistances mécaniques et adhésivité [09].

1.3. Aperçu sur les (oxy)hydroxydes de fer

Les hydroxydes de fer naturels résultent essentiellement de l'altération des minéraux ferromagnésiens : les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les

milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxyhydroxydes insolubles.

L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées dépend de la quantité de matière organique présente dans le milieu, celle-ci freinant le processus de cristallisation. Ainsi, la forme ionique Fe^{3+} évolue vers les ions hydroxylés complexes $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ voire les hydrates ferriques amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui s'associent aux argiles et jouent le rôle de cations de liaison au sein des agrégats argile-fer-humus [18]. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces. En milieu réducteur par contre, Fe^{2+} soluble ou échangeable est présent en quantité d'autant plus grande que le potentiel redox est faible et que le pH est acide.

Ils ont été étudiés au travers des disciplines très différentes comme l'électrochimie (corrosion), la médecine, les sciences du sol, le traitement des eaux... [19].

Les (oxy) hydroxydes de fer regroupent une grande diversité de phases oxydes, hydroxydes cristallisés ou amorphes.

Les (oxy) hydroxydes de fer peuvent posséder une grande surface spécifique grâce à leur taille réduite, ils contribuent largement aux propriétés adsorbants des sédiments [20].

Lorsque les (oxy) hydroxydes de fer sont présents dans le milieu aquatique, ils possèdent en surface des groupements hydroxyles (-OH). (Figure 1.5) [21].

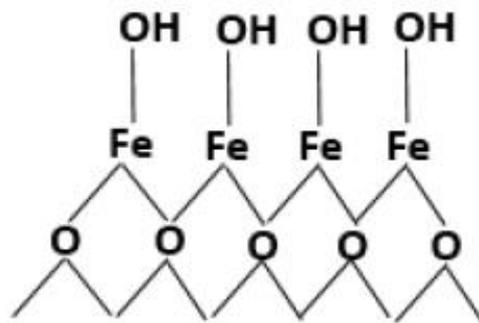


Figure 1.5 : Exemple d'un (oxy) hydroxyde de fer.

Les (oxy) hydroxydes de fer peuvent limiter la concentration de certains cations et anions par adsorption grâce à des liaisons covalentes ou des interactions électrostatiques entre les groupements hydroxyles (-OH) et les cations et/ou anions. Cette propriété est fortement influencée par le pH du milieu, la concentration initiale de l'élément à éliminer, la présence d'interférents ainsi que la taille des particules des matériaux de fixation [22].

1.3.1. Définition

L'(oxy) hydroxyde de fer(III), ou (oxy) hydroxyde de fer(III), est un composé chimique de formule $\text{FeO}(\text{OH})$ sous forme anhydre. Il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état d'oxydation +3. Il existe également sous forme hydratée $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; le monohydrate $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ peut également être décrit comme l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et est également appelé oxyde de fer hydraté ou oxyde de fer jaune [23].

1.3.2. Les différents types d'(oxy) hydroxydes de fer et leurs applications

Il existe plusieurs types d'(oxy) hydroxydes de fer dans l'environnement. Les principaux types sont présentés dans le **Tableau 1.2**.

Tableau 1.2 : Diversité de types d'(oxy) hydroxydes de fer [24].

Oxyde de fer	Couleur	Structure cristallin	Surface spécifique (m^2/g)
Goethite(α - FeOOH)	Jaune-brun	Orthorhombique	8-200
Hématite (α - Fe_2O_3)	Rouge	Rhomboédrique	10-90
Magnétite (Fe_3O_4)	Noir	Cubique	4-100
Maghémite(γ - Fe_2O_3)	Rouge- brun	Trigonal	8-130
Femihydrate	Rouge- brun	Amorphe	100-700
Maghémite(γ - Fe_2O_3)	Orange	Orthorhombique	15-260
Akaganeite β - FeOOH	Jaune-brun	Orthorhombique	20-150

Les formes les plus rencontrées dans l'environnement sont la goethite, l'hématite et la ferrihydrite (HFO). La goethite et l'hématite sont les plus répandues dans les sédiments et sols, et thermodynamiquement stables en milieu oxygène. La goethite se retrouve plutôt en surface de nombreux sols et sédiments et l'hématite est normalement observée dans des régions tropicales ou subtropicales. La synthèse de la goethite peut être réalisée par une précipitation directe, tandis que l'hématite se forme à partir de la ferrihydrite par un mécanisme de déshydratation/réarrangement [25].

A. Goethite

La goethite (α -FeOOH) est le polymorphe α de l'oxyhydroxyde de fer (III), elle est très rare en cristaux isolés, les cristaux séparés sont presque toujours réunis en agrégats aciculaires, fibreux, foliacés ou écailleux. Sa couleur est normalement jaune brune dans les masses compactes, de brun jaunâtre à jaune-ocre dans les variétés terrestres. Au laboratoire, la goethite est une poudre sèche jaune ocre à brune, elle se forme directement dans des systèmes de Fe(III) par hydrolyse d'un sel ferrique et par oxydation et précipitation contrôlée de solutions aqueuses de fer (II). Indirectement, elle se forme via le vieillissement de la ferrihydrite. La goethite occupe une place importante dans la famille des oxydes et hydroxydes de fer. C'est un (oxy) hydroxyde de fer commun dans les sols, elle est prédominante dans les jeunes dépôts sédimentaires et abondante dans les sols terrestres, les sédiments, les minerais de fer et dans les produits d'altération de roches [26].

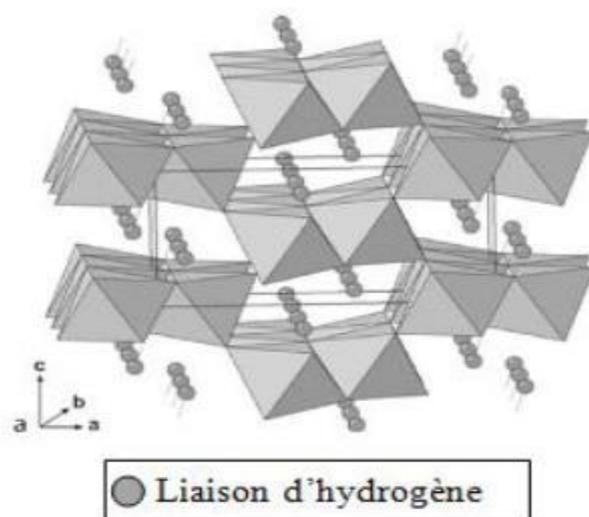


Figure 1.6 : Structure de la goethite selon Schwertmann et Cornell [26].

La genèse de la goethite peut emprunter plusieurs voies : elle se forme notamment dans les dépôts marins hydrothermaux, par recristallisation progressive de la ferrihydrite et par altération d'autres minéraux ferreux/ferriques [27].

Les goethites naturelles contiennent différents cations métalliques et des impuretés incorporées dans la structure cristalline comme conséquence du processus géochimiques. Elles contiennent souvent de l'aluminium [28].

La goethite est antiferromagnétique, sa température de Néel qui correspond au passage de l'antiferromagnétique est $T_N = 400\text{K}$. Sa masse volumique est $4,26\text{ g.cm}^{-3}$, sa dureté sur l'échelle de Mohs est 5 - 5,5 et son pKsp est 41 [29].

C. Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III) nano particulaire (2 à 6 nm) rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sols, sédiments) [30]. Elle est thermodynamiquement instable par rapport à la goethite et à l'hématite. La ferrihydrite est également utilisée comme le précurseur d'autres oxyhydroxydes de fer cristallisés (comme la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)) [31].

Les deux principaux types de ferrihydrite connus dans la littérature sont dénommés par rapport au nombre de raies de diffraction observés sur leur diffractogramme de rayons X : ce sont la ferrihydrite 2 lignes et 6 lignes [32].

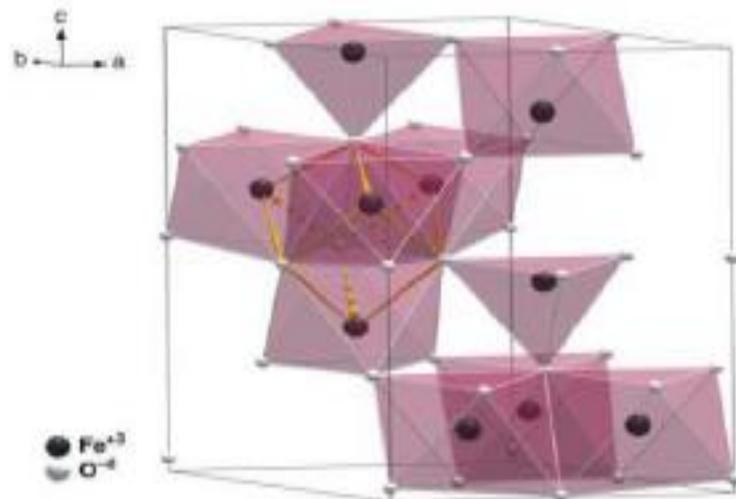


Figure 1.7 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite [33].

La structure de la ferrihydrite peut être représentée par un modèle monophasé avec un groupe d'espace hexagonal $p63mc$ et une maille avec des dimensions moyennes de $a = 5,95 \text{ \AA}$, $c = 9,06 \text{ \AA}$ [33] soit une structure similaire à celle de l'hématite. Elle en diffère par la présence de molécules de H_2O et de groupements OH occupant la position des atomes d'oxygène dans la structure de l'hématite. 20% de fer en structure tétraédrique et 80% en structure octaédrique sont contenus dans une forme de ferrihydrite idéale. La Figure 1.7 présente une maille hexagonale de la ferrihydrite.

La structure exacte de la ferrihydrite est encore actuellement discutée. Les principales formes déterminées sont $Fe_3HO_8.4H_2O$ [34] ; $Fe_2O_3.2FeOOH_2, 6H_2O$ [35] ; $Fe_6(O_4H_3)_3$ [36] ; et $5Fe_2O_3.9H_2O$ [37]. Cette dernière est la plus souvent proposée dans les publications.

1.4. Généralité sur la catalyse

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels, est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : Stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en oeuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Le mot catalyse a été proposé par Berzelius en 1835, il signifie « accélération (cata-) d'une coupure (-lyse) », où il faut comprendre qu'il s'agit de la coupure d'une liaison, ce qui est généralement l'étape initiale d'une réaction chimique. On estime que plus de 95 % des molécules synthétisées ont vu au moins une fois un catalyseur, quelle qu'en soit la nature.

Le rôle de catalyseur est généralement d'accroître la vitesse de la réaction chimique, on parle alors sur l'énergie d'activation E_a [38].

La catalyse joue un rôle central dans l'industrie chimique actuelle ; elle a été identifiée comme une technologie-clé par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie en 2010. Elle est présente dans les différents domaines, tel que le chauffage, des combustions complètes quasiment sans flamme, et avec beaucoup moins de résidu de combustion exemple du monoxyde de carbone et de l'oxyde d'azote.

1.4.1. La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est un mode d'accélération d'une réaction chimique sachant que la substance réactive est en phase fluide (liquide ou gazeuse) qui s'appelle l'adsorbat, et la substance qui accélère la réaction est en phase solide (l'adsorbant).

Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives [39].

A. Mécanismes réactionnels de la catalyse hétérogène

Considérons une réaction en phase gazeuse catalysée par un solide. La première étape de n'importe quel mécanisme réactionnel en catalyse hétérogène est l'étape d'adsorption.

A.1. L'adsorption physique ou physisorption

Un réactif de la phase gazeuse peut se «déposer» à la surface du catalyseur. Les forces mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 10 à 40 kJ.mol⁻¹, et ce sont des forces d'interaction moléculaires regroupés sous l'appellation force de van der Waals. Ce mode de liaison n'est pas suffisant pour la catalyse, le réactif doit être chimisorbé.

A.2. L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption consiste en la création d'une vraie liaison chimique entre la surface du catalyseur et le réactif. La molécule chimisorbée devient alors plus réactive et peut alors subir la transformation chimique.

L'étape de l'adsorption peut être modélisé en utilisant plusieurs modèles mathématiques comme :

➤ Mécanisme de type Langmuir – Hinshelwood :

Dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Cela signifie donc que les espèces nécessaires à une réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes. Dans le cas de réactions mettant en jeu plusieurs espèces et plusieurs étapes, le substrat peut bouger à la surface du catalyseur et les réactifs aussi.

➤ Mécanisme de type Eley – Rideal :

Contrairement au mécanisme précédent, ici la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée.

B. Désorption

A l'instar de la première étape qui consistait en une adsorption, la dernière étape est une étape de désorption, à savoir la molécule produite quitte la surface du catalyseur pour se retrouver dans le milieu ambiant. Le produit peut alors être entraîné par le flux, gazeux par exemple, pour subir d'autres opérations (typiquement séparation, purification) c'est le cas dans les procédés continus. Il peut aussi rester dans le mélange réactionnel le reste du temps en attendant l'arrêt de la manipulation, c'est le cas dans les procédés de type batch (continu).

1.5. Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique des phénols

Cette partie consiste de présenter quelque travail relatif à l'oxydation de phénol en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène. Nous citons dans ce qui suit certains travaux :

Noura LAHBABI et all [40]. Elle étudie l'oxydation par voie humide du phénol en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène. Les catalyseurs choisis sont à base de fer et de cuivre ; l'oxydation est effectuée dans des conditions normales de température et de pression. Les résultats montrent que les catalyseurs à base de fer sont potentiellement actifs en oxydation du phénol. Après 1h d'oxydation, pour éliminer la totalité du phénol. Et une diminution significative (80%), de la demande chimique en oxygène DCO et un abattement en carbone organique total COT de 60% est atteint. Les catalyseurs utilisés ont montré aussi une grande stabilité en milieu aqueux.

Zrncevic et all [41] intéressantes sur l'utilisation de la zéolite Cu-Y (comme catalyseur hétérogène) ; avec un processus qui a été réalisé à pression atmosphériques et à température ambiante comprise entre 323 et 353 K. D'autres paramètres variables de l'opération examinés étaient les vitesses d'agitation (200-800 tr/min), les concentrations en peroxyde d'hydrogène (0,008-0,254 mol/dm³), et les quantités de catalyseur (0,05-0,4 g) ; la concentration initiale du phénol utilisée valant 0,01 mol/dm³. Les résultats ont montré qu'en présence du catalyseur utilisé, le phénol a entièrement été éliminé et ce même catalyseur a pu être réutilisé dans des opérations successives, sans perte significative son activité.

Matos et all [42] ont effectué une oxydation photo catalytique du phénol à l'aide d'une suspension de TiO₂ et de charbon actif ; ils ont montré que l'addition du charbon

actif sur TiO₂ induit un phénomène de synergie en augmentant l'efficacité de la photo catalyse.

La cinétique de décomposition du phénol par le peroxyde d'hydrogène sous rayonnement UV est étudiée par M. Rodriguez et all [43], B. Tryba et all [44]. Sur des catalyseurs à base de fer : Fe-TiO₂ et Fe-C-TiO₂, le produit d'oxydation est le catéchol. Ce dernier joue un rôle très important dans l'accélération de la vitesse d'oxydation du phénol.

RADJI Ghania et all, elle étudie l'oxydation du phénol en phase hétérogène, en présence du peroxyde d'hydrogène, Les catalyseurs choisis sont les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) tertiaires isotypes de l'hydrotalcite et de formule [Ni (2-x)-Cu(x)-Al-CO₃] ont été synthétisés avec un rapport molaire (Cu+Ni)/Al=2. Les résultats ont montré que le catalyseur [Ni (2-x)-Cu(x)-Al-CO₃] avec x=1 a eu une activité catalytique élevée, où le phénol pourrait être complètement oxydé par le H₂O₂ en acide oxalique en moins de 10 min à 60°C.

Alejandre et all [45,46] ont étudié l'activité catalytique du cuivre et du nickel dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux ; ils ont montré que ces catalyseurs sont très actifs en oxydation. Le taux de conversion du phénol dépend des conditions de préparation du catalyseur et la réaction d'oxydation est très sélective en CO₂. Des catalyseurs à base de métaux lourds supportés sur des argiles (montmorillonites) [47], de la silice [48] ont montré une grande activité catalytique dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. A pression atmosphérique et T = 80 °C, la dégradation du phénol est totale et rapide (15 mn) avec une sélectivité de minéralisation de 93-59 %. Les auteurs ont signalé une lixiviation de métal de 6 %.

Barrault et all [49] ont effectué une oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur des argiles pontées par des espèces mixtes (Al-Cu), et ont montré que la teneur en cuivre et la méthode de préparation du catalyseur avaient une grande influence sur l'activité catalytique.

Une étude originale sur le traitement en phase hétérogène d'une solution phénolique par le peroxyde d'hydrogène avec le Fe-ZSM-5 comme catalyseur a été effectuée par Fajerwerg et all [50]. A 90°C et sous pression atmosphérique une élimination totale du phénol et une diminution significative du COT ont été obtenues.

Zerrouq, F., A. Kherbeche, et all [51] ont étudié l'activité catalytique des catalyseurs à base de molybdène Supporté sur un oxyde de titane, dans la réaction

d'oxydation du phénol en milieu aqueux dilué ; ils ont montré que ces catalyseurs sont très actifs en oxydation. Le pourcentage optimal de Mo est situé aux environs de 5% et les catalyseurs associés sont plus actifs que le molybdène seul. L'abattement du carbone organique total est faible,

Lahbabi, N., M. Hajjaji, et al [52] ont étudié l'oxydation du phénol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine L'objectif du travail est l'étude de l'oxydation par voie humide du phénol en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène. Les catalyseurs choisis sont à base de fer et de cuivre ; l'oxydation est effectuée dans des conditions normales de température et de pression. Les résultats expérimentaux montrent une oxydation complète du phénol et une diminution significative de la demande chimique en oxygène DCO. D'autre part ces catalyseurs manifestent une grande stabilité.

Espinosa de los Monteros Reyna, A. E [53] ont étudié l'Oxydation par voie humide du phénol sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO_2-CeO_2 , les catalyseurs à base de platine sont plus performants que ceux à base de ruthénium.

Idrissi, M., Y. Miyah, et al [54] ont étudié l'activité catalytique du catalyseur à base de manganèse supporté sur une bentonite, dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux dilué ; 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 Argile, L'abattement du carbone organique total est faible pour tous les catalyseurs étudiés.

Abdellaoui, M., J. Barrault, et al [55] ont étudié Oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'argiles pontées par des espèces mixtes [Al-Cu] , le pontage des argiles par des espèces hydroxyaluminiques, conduit à des catalyseurs de faible activité catalytique, alors qu'un pontage par des espèces mixtes [Al-Cu], conduit à une décomposition totale du phénol avec un important abattement de COT.

1.6. Utilisation des (oxy) hydroxides de fer et zirconium dans le domaine de catalyse

Kinjal J Shah[56] et al ont étudié la Décomposition oxydative catalytique du phénol à l'aide d'oxyde de fer sulfoné-sulfoné-ZrO₂ par des procédés d'oxydation avancés (AOP) ; Le fer a été imprégné sur des catalyseurs sulfonés ZrO₂ et ZrO₂ Il a été préparé, marqué et utilisé comme catalyseur hétérogène efficace et réutilisable pour la première fois pour l'hydrolyse et la minéralisation du phénol dans les deux types de procédés d'oxydation avancés (AOP). Parmi les catalyseurs étudiés, la sulfonation à 4% Fe / ZrO₂ a montré des performances supérieures dans le processus d'ozone, atteignant un total de Conversion de phénol en 15 minutes et efficacité de minéralisation élevée de 88% en 6 heures. Dans un procédé de type Fenton, la conversion totale du phénol est obtenue en 1 heure et 64% de la minéralisation est réalisée en 6 heures.

Al-Dossary et al [57] ont étudié la conversion de gaz de synthèse en hydrocarbures sur des catalyseurs à base de fer et de zirconium supporté dans des conditions stables. Les données d'activité résultantes indiquent que la libération de CO dépend fortement de la teneur en fer des catalyseurs. La conversion de CO la plus faible (5%) a été obtenue avec des catalyseurs riches en Zr (15Fe et 5Fe), et la conversion de CO la plus élevée a été obtenue avec des catalyseurs sans Zr (100Fe).

Traek T Ali et al [58] ont étudié la benzylation du benzène avec des catalyseurs à base de zircone d'oxyde de fer et de nickel nanométriques. Le rôle de l'interaction de support d'oxyde métallique. Des catalyseurs sur support nanocristallin Fe₂O₃ et NiO mésoporeux ZrO₂ ont été préparés et traités thermiquement à 500 °C. L'efficacité des catalyseurs pour catalyser la benzylation du benzène à l'aide de chlorure de benzyle a été étudiée. Le ZrO₂ mésoporeux seul n'a montré qu'une conversion du chlorure de benzyle de 44% après un temps de réaction de 600 min à 75 ° C. Une augmentation de la conversion du chlorure de benzyle à 49% a été observée après chargement de 10% en poids de NiO sur ZrO₂. La conversion a été encore augmentée à 58% avec l'augmentation de la charge de NiO à 20% en poids. Cependant, une augmentation drastique de la conversion a été observée après chargement de 10% en poids de Fe₂O₃ sur ZrO₂, la conversion atteignant 78% dans des conditions de réaction identiques. L'augmentation de la charge de Fe₂O₃ à 20% en poids a conduit à une augmentation significative de la conversion du chlorure de benzyle à 91%.

L.A Boot et al [59] ont étudié le comportement des catalyseurs à base d'oxyde de fer supportés sur zirconium dans la déshydrogénation du 1-butène a été étudié. Les catalyseurs KFe / ZrO₂ se sont avérés être plus stables que les catalyseurs KFe / MgO. Les catalyseurs contenant de l'oxyde de fer hautement dispersé, seule une légère désactivation a été observée après environ 100 h de fonctionnement. Cette désactivation est tributaire de la migration du potassium du catalyseur vers le réacteur à quartz. Les catalyseurs de faibles charges (1% poids Fe, 1% poids K) ou à oxyde de fer moins bien dispersé se désactivent en un laps de temps plus court : une couverture complète du support zirconium conduit à une désactivation par dépôt de carbone. La sélectivité en butadiène des catalyseurs KFe / ZrO₂ est d'environ 60%, ce qui est lié à une production élevée de CO₂. Ceci est attribué au dépôt de carbone qui a lieu dans les petits pores des catalyseurs supportés par de la zirconium. Le coke est ensuite gazéifié, probablement par le carbonate de potassium supporté. L'élimination des petits pores a considérablement amélioré la sélectivité du butadiène

Mohamed Sadiq et al [60] ont effectué l'oxydation en phase gazeuse de cyclohexanol en cyclohexanone avec des nanoparticules d'oxyde de fer supporté sur le zirconium. L'étude a été effectuée dans un réacteur en verre à lit fixe de type pyrex (433k-463k). Le cyclohexanone, cyclohexène et le benzène ont été détectés. En augmentant la vitesse de réaction grâce à l'introduction de l'oxygène moléculaire dans le gaz d'alimentation, le cyclohexanol a été oxydé en cyclohexanone. L'activité catalytique des nano particules de Fe/Zr traitées à l'hydrogène 553k pendant 2h était plus sélective que les particules non réduites.

Takuya Yoshikawa et al [61] ont étudié la conversion directe du glycérol sur un catalyseur Fe/Zr dans les conditions 623K et pression atmosphérique ; le propylène, alcool allylique, les acides carboxyliques et les cétones ont été obtenus à partir de la solution de glycérol. Aussi à partir de la réaction, il y a eu des réactions consécutives avec l'alcool allylique et les acides carboxyliques comme intermédiaires de réactions qui étaient convertis en propylène et en cétone.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALS

2.1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisées. Cette présente étude consiste à préparer des billes gélifiées sphériques hydrophobes, uniformes, rigides et stables en milieu acide. Cette nouvelle génération de matrices gélifiées catalytiques est synthétisée à partir des formulations de plusieurs mélanges à base (oxy) hydroxides de fer ($\text{FeO}(\text{OH})$) et du zirconium (Zr), d'alginate de sodium (AS), du polyvinyle alcool (PVA). Ce chapitre aborde, dans une première partie, les matériaux utilisés pour préparer ces billes, le protocole de leur préparation ainsi que les techniques de leurs caractérisations.

2.2. Préparation des (oxy) hydroxides de fer en poudre

Dans la présente étude nous avons préparé six (6) catalyseurs à base de la goethite et de l'HFO. Ils sont préparés selon le protocole de Schwertmann et Cornell [55] qui est le suivant :

2.2.1. Goethite

La synthèse de la goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole de Schwertmann et Cornell. Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) (> 98 %, Prolabo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98 %, prolabo) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le carbone dioxyde de atmosphérique.

Le mélange est ensuite dilué à 2L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 70 °C pendant une durée de 60 heures. Le précipité obtenu est centrifugé pendant 15 minutes puis lavé trois fois dans 500 mL d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [62,63]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures, le solide est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène puis récupéré dans un flacon sombre.

2.2.2 Hydroxyde de Fer amorphe (HFO)

L'hydroxyde de fer amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$, désigné par HFO, a été synthétisé selon le protocole de Schertmann et Cornell [62]. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M.

La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant, lavages répétés à l'eau bi-distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 25 °C. Après broyage, la poudre est récupérée dans un flacon sombre et protégé contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques [62,63].

Les catalyseurs préparés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : des différents catalyseurs préparés.

Catalyseur Symbole	Elément de base	Composition	Symbole
75% Nitrate de fer + 25% Nitrate de zirconium	Goethite	m1(g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m2(g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + 180 ml NaOH	G75Fe25Zr
25% Nitrate de fer + 75% Nitrate de zirconium	Goethite	m5(g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m6(g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + 180 ml NaOH	G25Fe75Zr
Hydroxyde de Fer amorphe (HFO) 75% Nitrate de fer + 25% Nitrate de Zirconium,	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m1(g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M + m2(g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H75Fe25Zr
Hydroxyde de Fer amorphe (HFO) 25% Nitrate de fer + 75% Nitrate de Zirconium,	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m3(g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M + m4(g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H25Fe75Zr

2.3. Préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées

2.3.1. Matériaux utilisés

A. Alginate de sodium

L'alginate utilisé dans cette présente étude est un sel solide d'alginate de sodium de pureté : 90,8 – 106,0 % et de forte viscosité (350 - 550 mPa.S ; alginate de sodiome haute viscosité) produite par ACROS ORGANICS.

B. Polyvinyle alcool et carbonate de calcium

L'ajout du polyvinyle alcool noté PVA (degré de polymérisation : 1600 ; degré d'hydrolyse : compris dans ≥ 98 ; Perte au séchage : [110°C ,4h (-3%)] ; marque : MERCK Schuchardt OHG) dans la formulation lui octroie une certaine résistance mécanique et une bonne stabilité chimique et devrait donc renforcer considérablement ces billes.

2.3.2. Protocole expérimental de préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées

A. Billes gélifiées à base d'alginate de sodium seul

Les billes gélifiées sphériques uniformes à base d'alginate de sodium (AS) seul sont réalisées selon le protocole expérimental suivant :

- La procédure consiste à homogénéiser une masse d'alginate de sodium (1,3 g) et volume de 100 mL d'eau distillée en utilisant des agitateurs magnétiques (800 tours/min).
- La solution de gel d'alginate est introduite goutte à goutte ($5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 200 mL) à l'aide d'une pompe péristaltique (ISMATEC) sous agitation magnétique faible.
- L'excès du chlorure de calcium est éliminé grâce à plusieurs lavages successifs à l'eau distillée des billes sphériques obtenues.
- Des billes témoins ont été synthétisées à titre comparatif dans le but de mieux comprendre les interactions mises en jeu entre ces billes et les différents catalyseurs utilisés.

Toutes les billes gélifiées obtenues sont appelées billes humides en raison de la grande quantité d'eau qu'elles contiennent [09].

B. Billes gélifiées composite

La préparation des billes gélifiées à base des fractions HF, AS, avec PVA est réalisée selon la procédure suivante :

- Préparation et homogénéisation d'une solution AS par ajout progressif de 1,3 g AS (en poudre) à un volume de 50 ml d'eau distillée.
- Par la suite, des masses hydroxyde de fer HF et ou zirconium en poudres sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.
- Des mélanges de PVA (0,2g) et d'eau distillée (50 ml) sont chauffés à une température de 80 ± 2 °C, sous agitation magnétique. Après 30 min, temps jugé suffisant pour l'obtention d'une solution homogène, toutes les solutions ainsi obtenues sont refroidies à température ambiante (20 ± 2 °C) et protégées contre toutes autres perturbations extérieures.
- Aux mélanges d'alginate de sodium AS/HF (AS/HF ou AS/HF-Zr), sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à la température ambiante (20 ± 2 °C), sont ajoutés goutte à goutte, des solutions de PVA, afin d'éviter la formation d'éventuelles mousses pouvant influencer la densité durant l'élaboration de ces billes composites.
- La formation des billes consiste à introduire ces mélanges, goutte à goutte (débit de $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 100 ml) et d'acide borique (6 % m/v ; 100 ml) sous une faible agitation magnétique.
- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain constitué d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide borique pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale)[09].

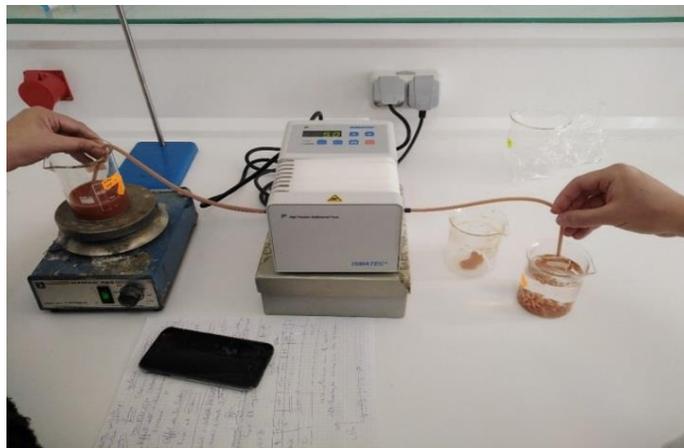


Figure 2.1 : protocole expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.

L'image des billes préparées dans les conditions opératoires optimales sont présentés dans la **Figure 2.2**. Cette image montre que les billes gélifiées humides préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique constante. Les billes gélifiées ont des couleurs différents. La caractéristique de pourcentage de fer distribué dans la matière organique.



Figure 2.2 : Photo numérique des billes gélifiées humides.

2.4. Caractérisation des billes gélifiées

Les billes gélifiées à base d'(oxy) hydroxyde de fer et zirconium utilisées ont été caractérisées par des observations au microscope à balayage électronique MEB pour apprécier la morphologie extérieure des billes. De plus, l'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX), pour identifier les phases minérales qui la constituent. Ainsi l'utilisation de l'infrarouge à transformée de Fourier l'IRTF est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes. Encore la détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) qui est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Nous avons effectué aussi la mesure de la taille, la densité, la porosité et la teneur en eaux des billes préparées.

2.4.1. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des billes gélifiées ont été réalisées avec une microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) de type Quanta 650 (FEI). La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [64].

2.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X, les billes sont séchées à température ambiante et humidité ambiantes, broyée dans un mortier.

Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes ; En effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$ où :

λ =longueur d'onde en angströms Å (1Å= 10⁻⁸ cm)

d = distance réticulaire en angströms

θ = angle de diffraction en degrés.

L'analyse des billes gélifiées séchées par diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil de type **RIGAKU** :

Tube radio gène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 60 mA, 50 kV

Longueur d'onde CuK α [Å] : $\lambda= 1,5418$

Angle de départ [°2Th.]: 2, 0000

Angle final [°2Th.]: 70, 0000

Taille du pas [°2Th.] : 0,0131

Temps du pas [s] : 122,145

2.4.3 Analyse IRTF

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes gélifiées.

Les billes gélifiées préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base. Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

✓ Préparation de l'échantillon

La préparation dépend de l'appareil utilisé : on peut soit analyser directement le composé pur soit le solubiliser dans un solvant (pour un liquide) ou le disperser dans un solide (pour un solide) avant l'analyse. Dans notre travail, on a préparé une pastille de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'une presse dans laquelle on a dispersé le catalyseur à analyser.

2.4.4. Détermination du Point Zéro Charge (PZC)

Le point de charge zéro correspond au pH pour lequel la charge électrique de surface devient nulle, c'est à dire lorsque la concentration des sites positifs est égale à celle des sites négatifs.

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH_i initial de chlorure de sodium NaCl de concentration de 0,1 N est ajusté de 2 à 12 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0,1N). On ajoute à chaque 50 ml de NaCl dans des flacons, une masse de 0,05 g de poudre à base des catalyseurs préparés puis les solutions obtenues soumises à une agitation pendant 24h à une vitesse de 225 tour/ mn, après le pH final sera mesuré. La détermination expérimentale du PZC ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de pH_f - pH_i en fonction de pH_i . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du pH_i . [62].

2.4.5. Mesure de la taille des billes

Les diamètres moyens des billes gélifiées humides ont été estimés à l'aide d'un instrument de pied à coulisse manuelle. Toutes les billes humides obtenues sont séchées préalablement sur un papier absorbant afin d'éliminer l'excès d'eau distillée.

2.4.6. Mesure de la densité des billes (masse volumique)

La masse volumique moyenne des billes gélifiées (ρ) a été déterminée par la méthode gravimétrie à l'aide d'une balance analytique et des fioles jaugées.

La procédure a été réalisée comme suit :

- verser les billes sur un Buchner puis les déposer sur un papier filtre.
- Peser 2g de billes gélifiées.
- Peser une fiole de 20 ml vide, puis noter sa masse : M_1 .
- Remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge Jorge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : M_2 .
- Mettre les 2g de billes gélifiées dans la fiole.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : M_3 .
- Ajuster la fiole jusqu'au trait de jauge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : M_4 .

La masse volumique des billes est déterminée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} \times \frac{M_2 - M_1}{V} \dots \text{Eq2.1}$$

Ou :

ρ : La densité de bille gélifiée.

V : volume de la fiole (20ml).

M_1 : Masse de la fiole vide de 20 ml en g.

M_2 : Masse de la fiole pleine de liquide (eau distillée) jusqu'au trait de jauge en g.

M_3 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée et les billes en g.

M_4 : Masse de la fiole contenant l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et les billes en g.

2.4.7 Mesure de la porosité

La mesure de la porosité (ϵ) des billes gélifiées a été réalisée en réalisant les étapes suivantes :

- Peser une éprouvette de 10 ml vide et noter sa masse m_0 .
- Remplir l'éprouvette avec les billes gélifiée jusqu'à une graduation donnée.

Noter le volume apparent v_a .

- Peser de nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter la masse m_1 .
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à la saturation. On lira le volume V_b . (Les billes + l'eau dans les pores + l'eau surnageant)
- Peser à nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter m_2 .

La porosité est calculée par la formule suivante :

$$\epsilon = 1 - \frac{m_2 - m_1}{V_b \times \rho} \quad \text{...Eq2.2}$$

Avec :

ϵ : La porosité des billes gélifiées.

m_1 : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées.

m_2 : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées et l'eau distillée.

V_b : le volume des billes gélifiées et l'eau distillée.

V_a : le volume des billes gélifiées.

ρ : la densité de l'eau (1g/cm³).

2.4.8 Teneur en eau

Des échantillons de billes HF-AS humides sont pesés et mis dans l'étuve à 105 ± 1 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$X(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{...Eq2.3}$$

m_i : la masse initiale des billes humides en g.

m_f : la masse finale des billes séchée à 105 ± 1 °C en g.

2.4.9. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

D'après la loi de B er Lambert, la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur du trajet optique(ℓ).

$$DO(\lambda) = -\log \frac{i}{i_0} = \epsilon(\lambda) \cdot C \cdot \ell \quad \text{...Eq2.4}$$

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($l = 1 \text{ cm}$). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ce soluté sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photo dégradation. Au préalable,

Des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction du pH (les résultats sont présentés dans la partie annexe).

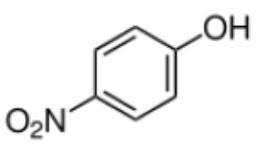
2.5. Application à la réaction d'oxydation

Ce volet lié à l'application des six supports préparés en tant qu'un catalyseur dans des systèmes continus (en mode dynamique), réaction d'oxydation catalytique.

Les polluants hydrosolubles utilisés sont le 4-nitrophénol (4-NP). Ces micropolluants sont hydrosolubles et susceptible de polluer les eaux notamment celles de surface.

Le **Tableau 2.2** présente les différentes caractéristiques physiques et chimiques du phénol.

Tableau 2.2 : différentes caractéristiques physiques et chimiques du 4-Nitrophénol.

<i>Polluants organiques</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>λ_{max} (nm)</i>	<i>pKa</i>	<i>S (solubilité)</i>	<i>(mg.L⁻¹)</i>
<i>4-Nitro phénol (4-NP)</i>		139,11	317 397	7,08	$14,8 \cdot 10^3$	11,12

A. 4-Nitrophénol (4-NP)

Le 4-NP est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzénique. Il est appelé aussi p-nitrophénol ou 4-hydroxy nitrobenzène. Le 4-NP possède deux polymorphes à l'état cristallin. Sa forme alpha qui est incolore est instable à température ambiante. La forme beta de couleur

jaune est stable à température ambiante. Elle vire peu à peu au rouge à la lumière. Généralement, le 4-nitrophénol existe sous un mélange de ces deux formes. En solution aqueuse, le 4-NP se distingue par une constante de dissociation pK_a proche de la neutralité ($pK_a = 7,15$) et une solubilité égale à $14,8 \text{ g. L}^{-1}$.

La couleur de la solution dépend fortement du pH. En effet, la solution est incolore en milieu acide et devient jaune vif en milieu basique. C'est pourquoi, le 4-NP possède deux longueurs d'ondes d'absorption maximales : $\lambda_{\max} = 318 \text{ nm}$ à pH acide et $\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$ à pH basique. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH. Sa formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$ et sa masse molaire est de $139,11 \text{ g. mole}^{-1}$. La concentration initiale utilisée dans cette étude est de $11,12 \text{ mg. L}^{-1}$.

2.5.1. Test catalytique de 4-nitrophénol en système continu (lit fixe)

Les expériences de test catalytique en système continu en lit fixe sont effectuées dans une colonne ($H = 45 \text{ cm}$, diamètre interne : 2 cm) et ($H = 20 \text{ cm}$, diamètre interne : 2 cm) remplies avec des billes gélifiées.

Remplir la colonne ($H = 45 \text{ cm}$) par une hauteur des billes gélifiées (10 cm et 15 cm) et la colonne ($H = 20 \text{ cm}$) par une hauteur des billes gélifiées (5 cm).

On ajoute à la solution de 4-nitrophénol de l'eau oxygénée (H_2O_2) pour qu'il y est oxydation de 4-NP.

On ajoute du gaz N_2 pendant 15 min dans la solution et dans la colonne pour que le milieu soit neutre.

L'alimentation de la solution de 4-NP est effectuée à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec des débits différents ($2,5 \text{ ml/min}$ et $4,4 \text{ ml/min}$).

Des prélèvements d'échantillon sont effectués à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analysés par la spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées.

La **figure** ci-dessous montre le Schéma du protocole utilisé dans le test catalytique du 4-NP :

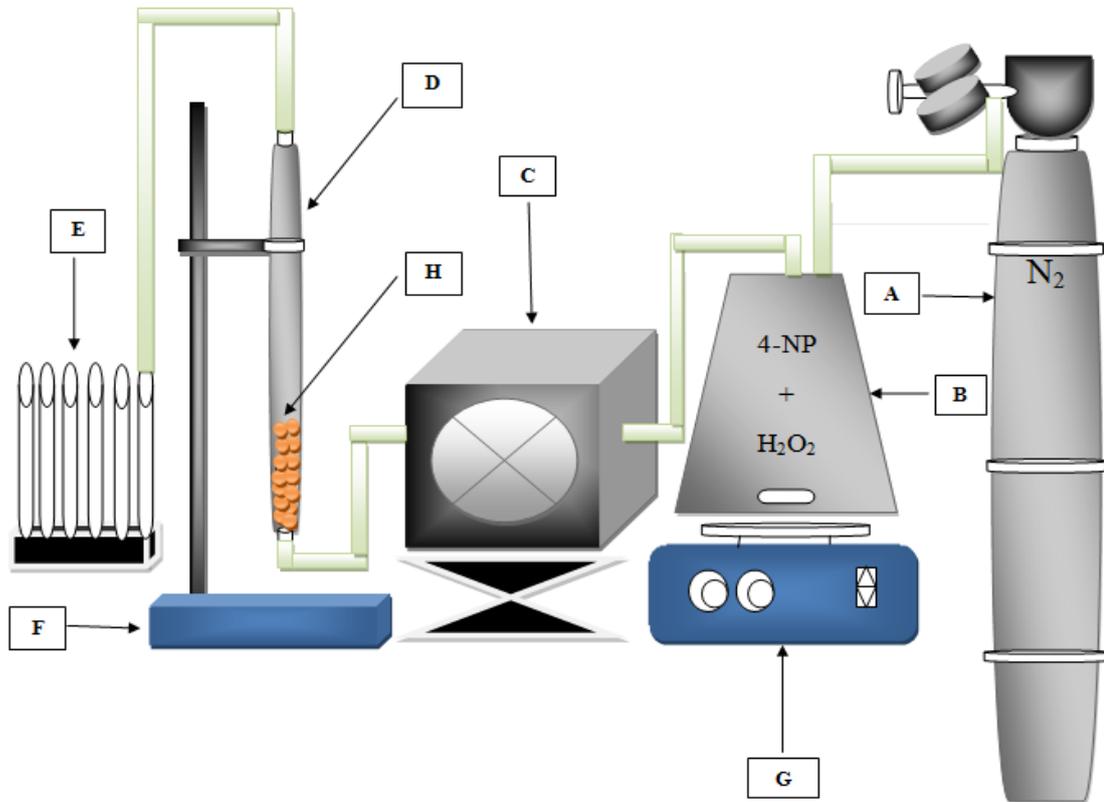


Figure 2.3 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans le test Catalytique du 4-NP sur lit fixe en système continu.

Avec :

- (A) : Bouteille d'Azote
- (B) : Erlenmeyer
- (C) : Pompe péristaltique
- (D) : Colonne
- (E) : Tubes à essais
- (F) : Support
- (G) : Agitateur magnétique
- (H) : Billes gélifiées (HFO 75% Zr/25%Fe)

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction

Les billes gélifiées à base d'HF-alginate seront utilisées dans l'oxydation catalytique vis-à-vis de certains polluants organiques. L'objectif primordial de ce chapitre est de présenter et d'interpréter les résultats expérimentaux liés à la caractérisation des catalyseurs d'une part et d'examiner et d'étudier leurs capacités d'oxydation en système continu (lit fixe).

3.2 Caractérisation des billes HF / Alginate / PVA

Le **tableau 3.1** reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des différents rapports des billes gélifiées renforcées en termes de taille, densité, teneur en eau, la porosité et pH_{Pzc} .

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.

Rapports	Taille	Densité ρ	% en eau	Porosité %	pH_{Pzc}
HFO 25Fe 75Zr	3mm \pm 0,3	1,04	96,37	39,4	8
HFO 75Fe 25Zr	3mm \pm 0,3	1,05	96,12	25	8 - 12
HFO 100%Fe	2.5mm \pm 0,3	1,05	94,53	36,2	7,6
GHO 25Fe 75Zr	3mm \pm 0,3	1,006	95,72	44,4	5,54 - 7,07
GHO 75Fe 25Zr	3mm \pm 0,3	1,04	94,68	38,6	8
GHO 100%Fe	3mm \pm 0,3	1,06	97,39	34,41	8
AS	3mm \pm 0,3	1,04	98,08	30,52	7,4

Les résultats rassemblés dans le **Tableaux3.1** montrent les phénomènes suivants :

- ✓ Une bonne sphéricité de toutes les billes BR avec des tailles relativement homogènes.
- ✓ Les billes de type HFO (100% Fe, $d_{moy} = 2,5 \pm 0,3mm$) sont plus petites que celles de toutes les autres billes gélifiées composites BR (AS/HF/PVA).
- ✓ Les densités de toutes les billes préparées sont supérieures à celle de l'eau distillée (0,994 g.cm⁻³) et leur permet de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.
- ✓ Les billes BR contenant des fractions (HF, PVA) ont des densités supérieures à celles des billes AS.
- ✓ L'étude de la teneur en eau indique clairement qu'elle dépend de la nature et du pourcentage des constituants des différentes formulations. Pour l'ensemble des billes gélifiées BR (**Tableaux 3.1**), des variations de l'ordre 94 à 98 % ont été enregistrées.
- ✓ L'étude de la porosité indique clairement qu'elle dépend du pourcentage de Zr dans les différentes formulations telle que, les billes de pourcentage de Zr élevé plus poreuse que les autres billes de moins pourcentage de Zr.

3.2.1 Propriétés acido-basiques de surface (pH_{Pzc})

Le pH_{Pzc} ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH , pour laquelle la charge nette de la surface des catalyses est nulle.

Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. à pH inférieur au pH_{Pzc} la charge de surface du matériau est positive et à pH supérieur au pH_{Pzc} , elle est négative. Le principe de cette méthode consiste, à la fois de tracer des valeurs de pH_f-pH_i en fonction de pH_i . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne de pH_i . Les résultats de cette analyse sont présentés dans les 3.2 jusqu'à 3.7.

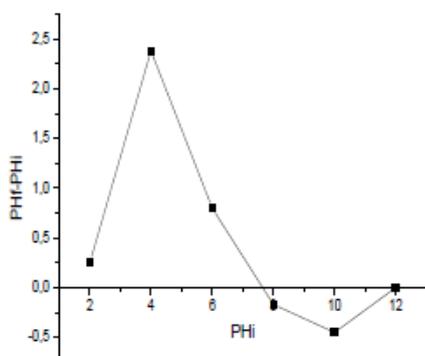


Figure 3.2: pH_{Pzc} HFO 100% Fe

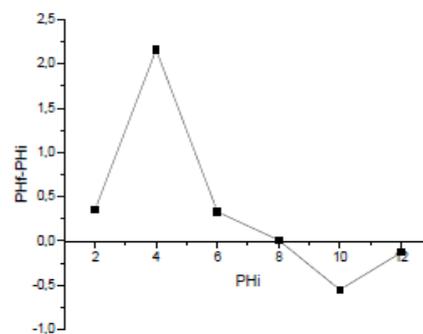


Figure 3.3: pH_{Pzc} GH0 75fe 25 Zr

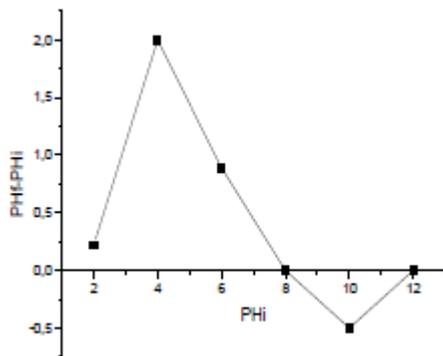


Figure 3.4: pH_{Pzc}GHO 100 Fe

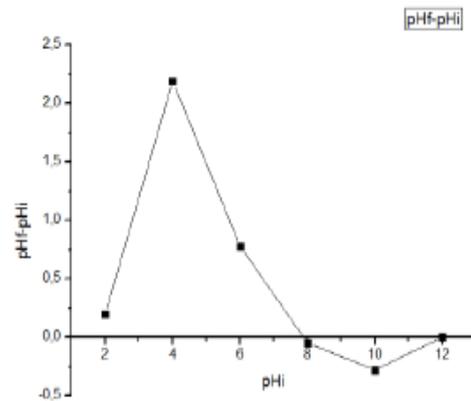


Figure 3.5: pH_{Pzc}HFO 75 Zr 25Fe

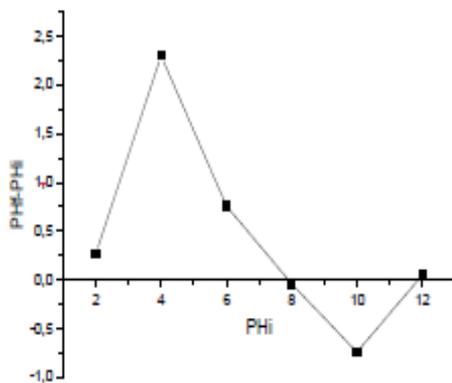


Figure 3.6: pH_{Pzc}HFO 75fe 25 Zr

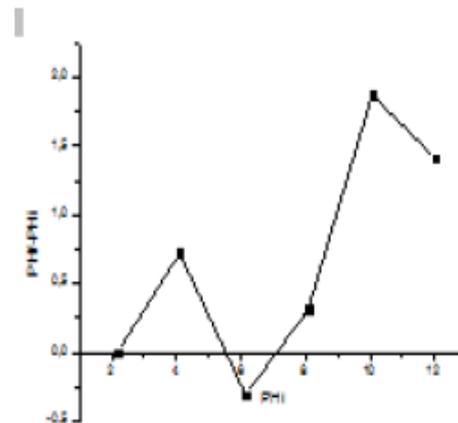


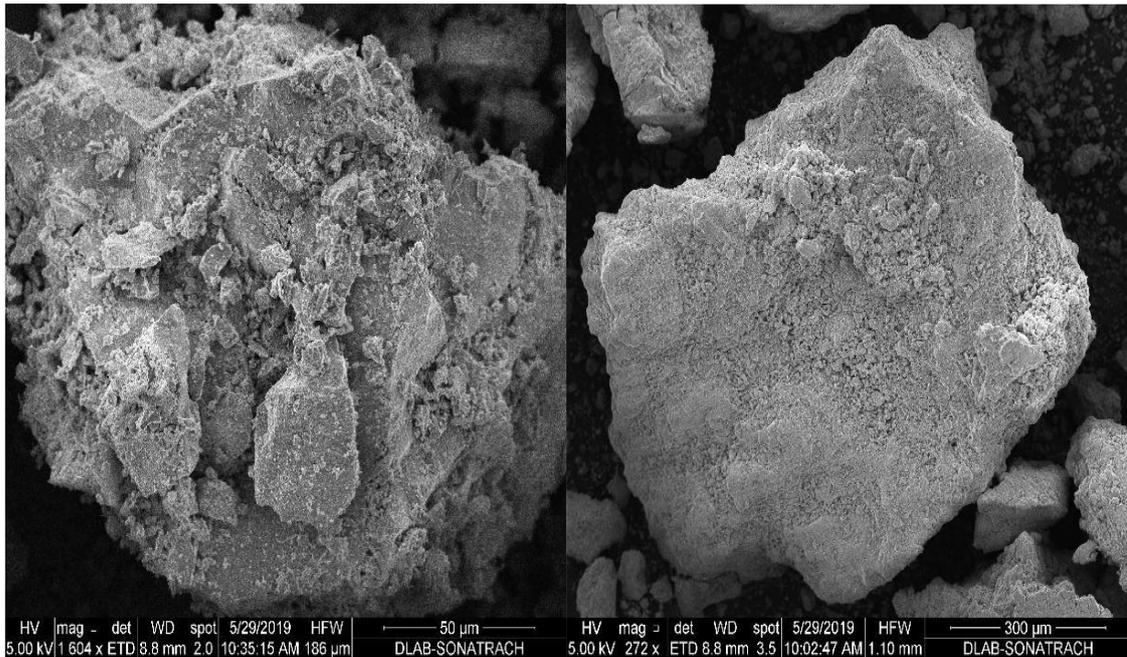
Figure 3.7: pH_{Pzc}GHO 25fe 75Zr

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de pH Pzc sont des valeurs basiques pratiquement identiques et proches de la neutralité (pH_{Pzc}= 7).

De plus on peut conclure que les billes possèdent une charge positive pour des pH inférieur à pH_{Pzc}et une charge négative pour des pH supérieure à pH_{Pzc}trouvé.

3.2.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation au microscope électronique à balayage MEB a été utilisée pour examiner la morphologie des supports étudiés, la présence des grains et leur porosité dans la GHO et HFO (100%Fe) sous forme de poudre est d'avoir une première estimation des particules obtenues.



(a) HFO 100%Fe X50 μ m

(b) goethite 100%Fe X300 μ m

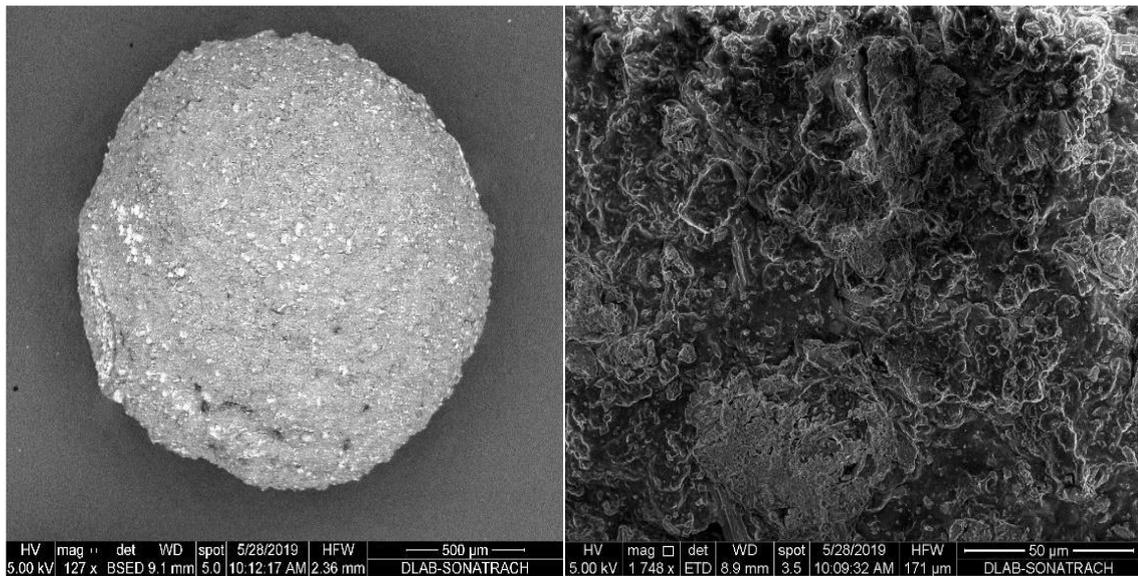
Figure 3.8 : Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy) hydroxydes de fer préparés (a): HFO ; (b): goethite.

Les images de MEB relatives à la goethite et HFO (**Figure 3.8**), montrent des structures plutôt opaques et non régulières reflétant ainsi l'existence de ces (oxy) hydroxydes sous forme de précipités.

Les micrographies de la surface des billes gélifiées sont présentées sur la (**figure 3.9**), et montrent les phénomènes suivants :

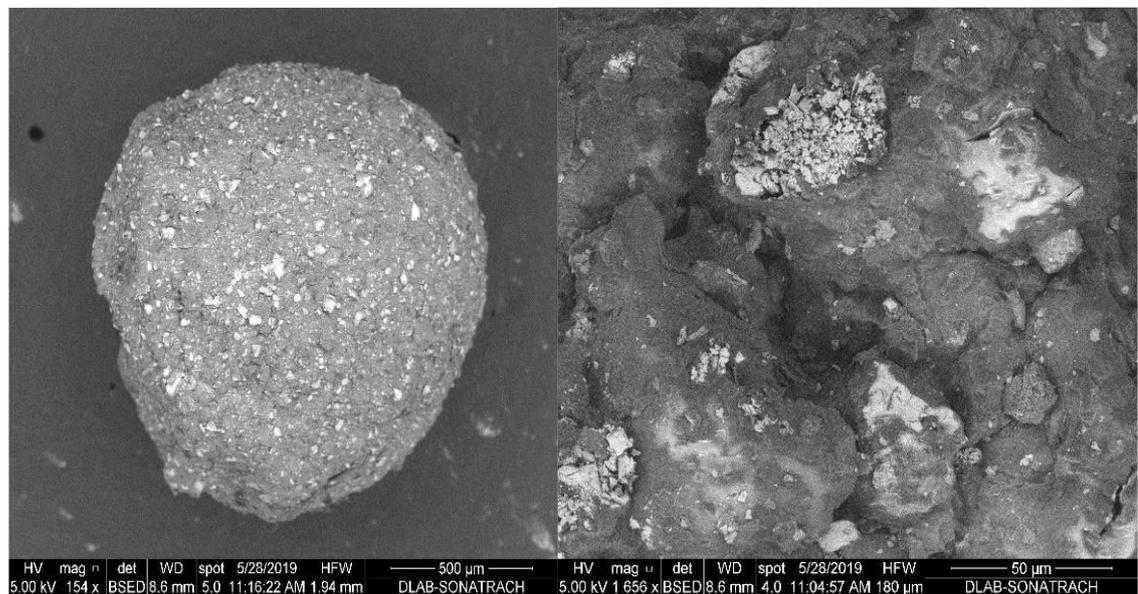
- ✓ les billes gélifiées semblent avoir une morphologie ordonnée, et ils ont une structure peut poreuse et de surfaces qui comportent de cavités,
- ✓ Bonne encapsulation des particules (HF, Zr, PVA) dans le gel AS.
- ✓ Les chaînes polymériques des constituants AS et PVA entourent parfaitement les particules HF-Zr.
- ✓ le fer apparaît également dans les billes de manière aléatoire et bien distribuée.

Les billes gélifiées ont été séchées sous vide dans une étuve spécifique puis observées au MEB à faible grossissement.



(a) Goethite 75Fe 25Zr X500μm

(b) Goethite 75Fe 25Zr X50μm



(C) HFO100% Fe X500 μm (d) HFO 75Fe 25Zr X50μm

Figure 3.9: Images MEB montrant la morphologie des billes HF-AS préparés.

3.2.3 Caractérisation par IRTF :

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée sur les différentes billes préparées avant l'oxydation catalytique afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels. Les **Figures 3.10 ; 3.11 ; 3.12** présente les spectres IRTF de différents échantillons étudiés.

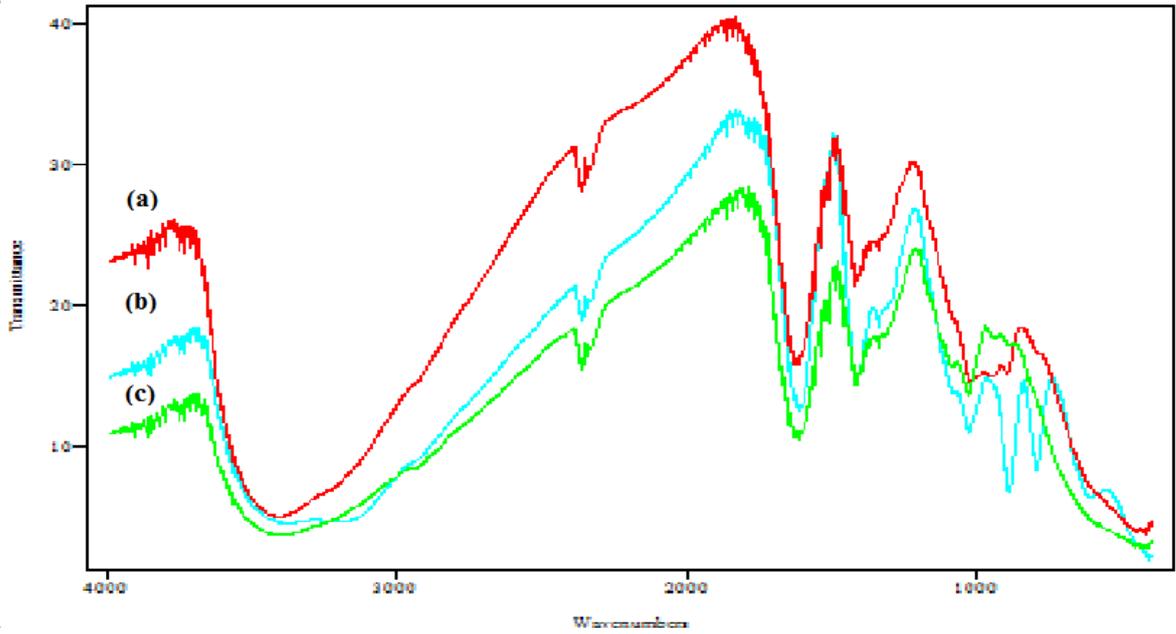


Figure 3.10: Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a) goethite 25 Fe 75 Zr (b): goethite 75Fe 25 Zr; (c): HFO 75 Zr 25Fe.

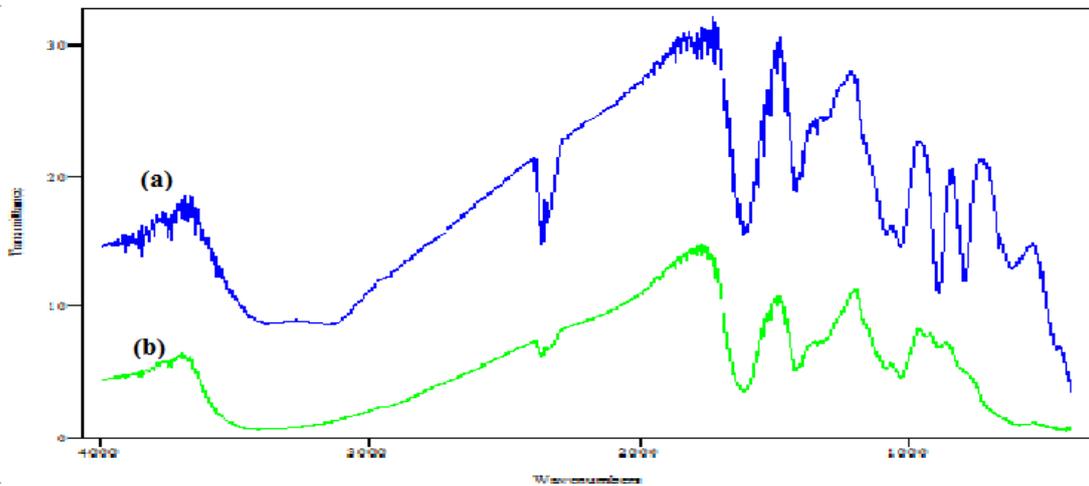


Figure 3.11 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés (a) GHO 100 Fe(b) HFO100Fe.

Les spectres IRTF sont présentés dans les **Figures 3.14 ; 3.15**. Towe et Bradley (1967) ont montré d'une part que les bandes caractéristiques du spectre IR de l'hydroxyde de fer sont à 3450 cm⁻¹ (large) et 1620 cm⁻¹ (petite) et d'autre part, contrairement à de nombreux (oxy) hydroxydes, il n'y a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700 cm⁻¹ et 800-850 cm⁻¹. Pour la goethite, la configuration correspond à une

structure cristallisée. Le pic aux alentours de (3500-3600) cm^{-1} correspond à la vibration OH.

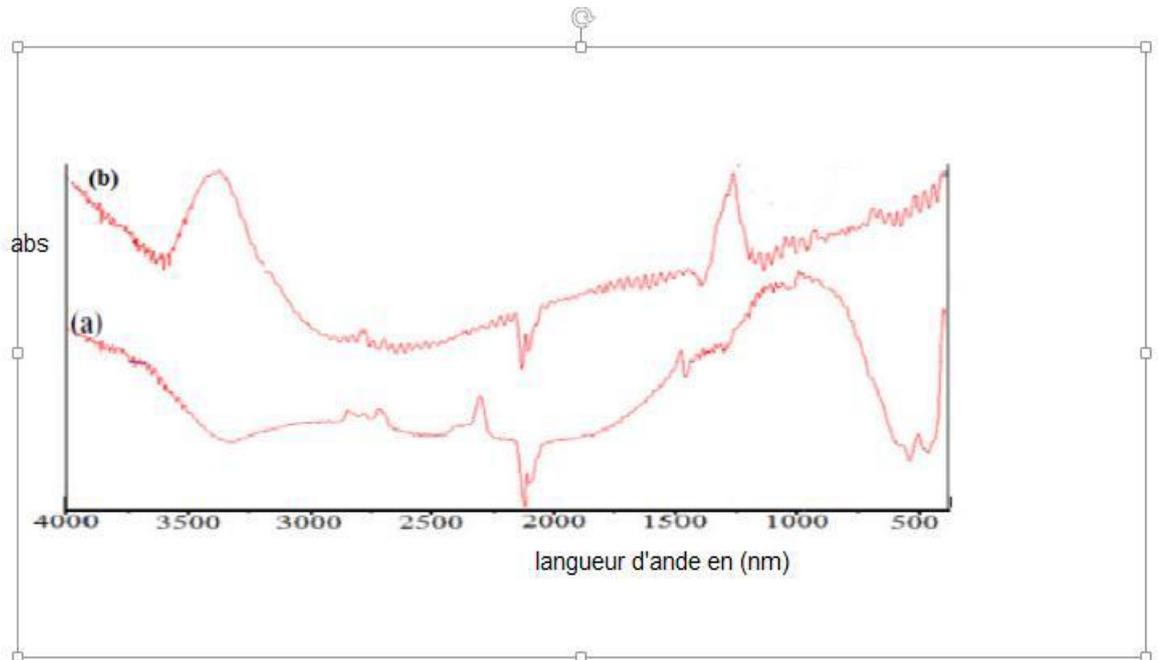


Figure.3.12 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés : (a)AS ;(b) PVA.

[3200-3650] centrée à 3600 Groupement OH [motif (-CHCH₂-OH)] Apparition dans le spectre de (b) PVA

[3200-3700] centrée à 3420 Vibrations de valence des groupements OH Apparition dans le spectre de (a) AS en poudre

[2800-3000] centrée à 2973 Vibrations d'élongation des groupements CH₂, CH₃ Apparition avec une forte intensité dans le spectre de PVA

[1730-1750] centrée à 1731 Vibrations d'élongation des groupements ester C=O Apparition avec une forte intensité dans le spectre de PVAL'étude comparative des spectres IRTF superposés indique clairement l'immobilisation des particules des poudres (HF-Zr ou HF-Fe), PVA dans les billes d'alginate AS, confirmant par-là, le caractère hétérogène de ces nouvelles billes composites BR.

3.2.4. Diffraction des Rayons X :

Les diffractogrammes de différentes billes préparées séchées sont présentés sur les **Figures.3.13 ; 3.14** :

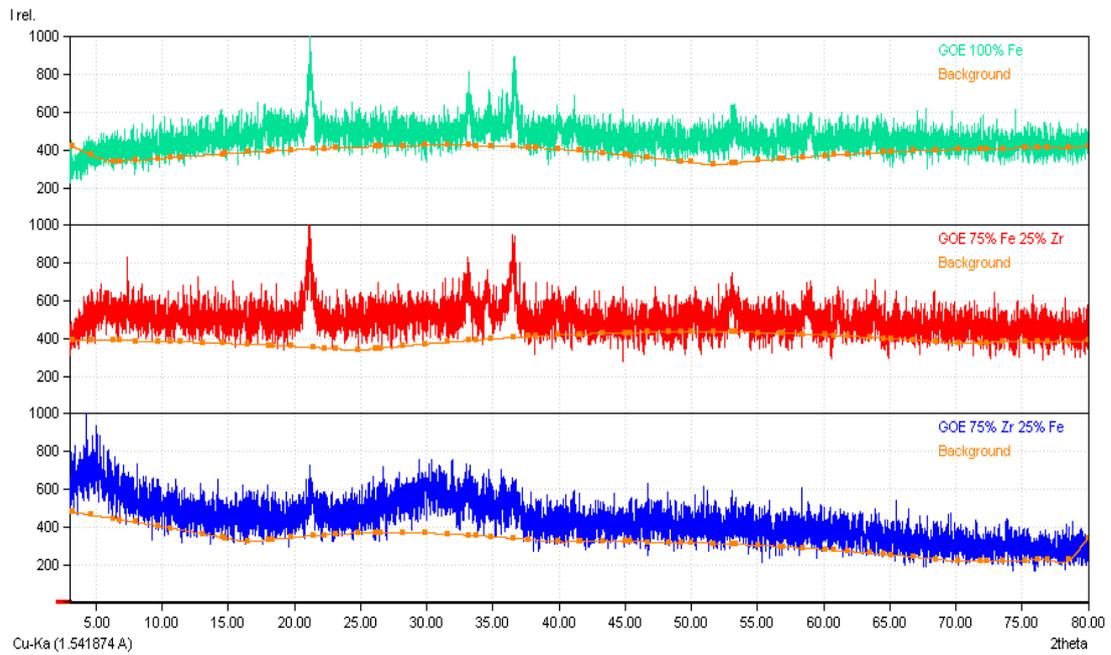


Figure 3.13 : Spectre de diffraction X des billes à base goethite.

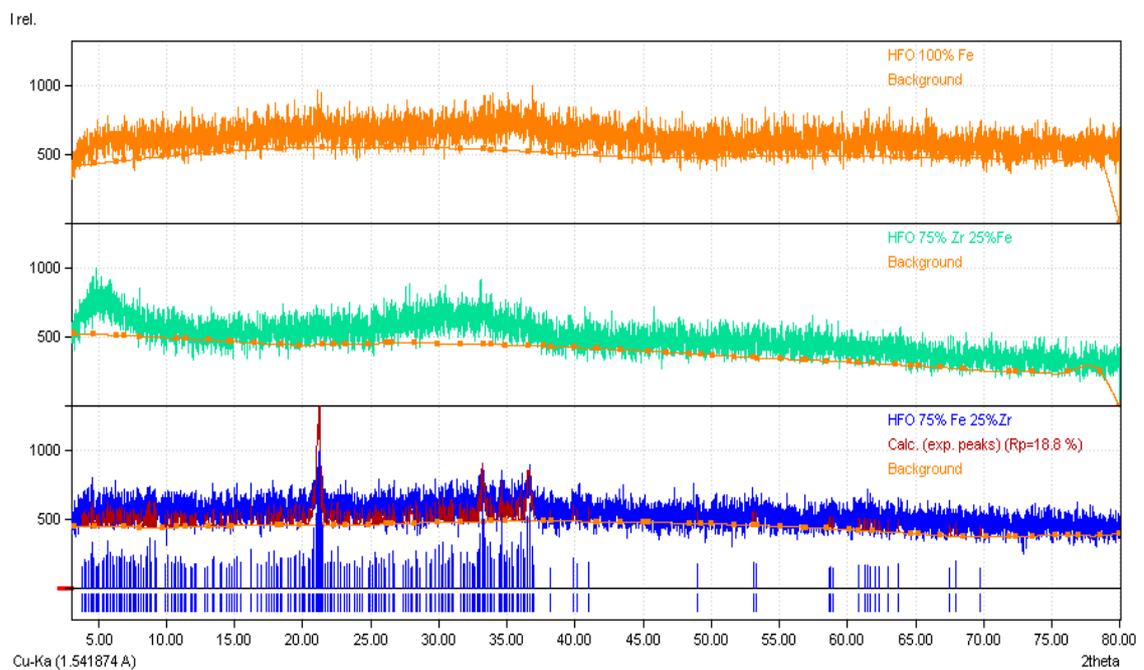


Figure 3.14 : Spectre de diffraction X des billes à base HFO.

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X ne porte que sur la partie cristallisée de l'échantillon et dans les limites de détection de cette technique d'investigation, la phase amorphe échappe donc à cette technique.

Les deux échantillons HFO 100Fe et HFO 75Zr 25Fe sont dans un état amorphe.

Le bruit de fond est causé par la fluorescence du fer présent dans les échantillons.

L'exploitation de ces spectres DRX révèle les phénomènes suivants :

- ✓ Disparition des raies dans le diffractogramme des composites BR-HF-Zr initialement présentes dans le spectre de goethite (**Figure 3.13**)
- ✓ Intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 22, 34$ et 37° (**Figure 3.13**) relatives à la goethite.
- ✓ Présence de la goethite intercalée HF-Zr ou HF-Fe dans le spectre des billes composites a base goethite.

Ainsi donc, l'examen de ces diffractogrammes montre réellement la présence des interactions entre les polymères du constituant AS avec les groupements hydroxyles des (oxy) hydroxydes de fer HF-Zr, HF-Fe et confirment les résultats obtenus par les méthodes MEB et IRTF.

3.3. Catalyse en dynamique :

Comme cité précédemment, nous avons travaillé sur l'application catalytique du 4-NP en système continue en variant les paramètres (Débit d'alimentation, hauteur du lit fixe). Les courbes de percées obtenues sont représentées dans les figures suivantes :

3.3.1. Effet du débit :

Les résultats de l'effet de débit sont montrés dans la **figure 3.15** ci-dessous :

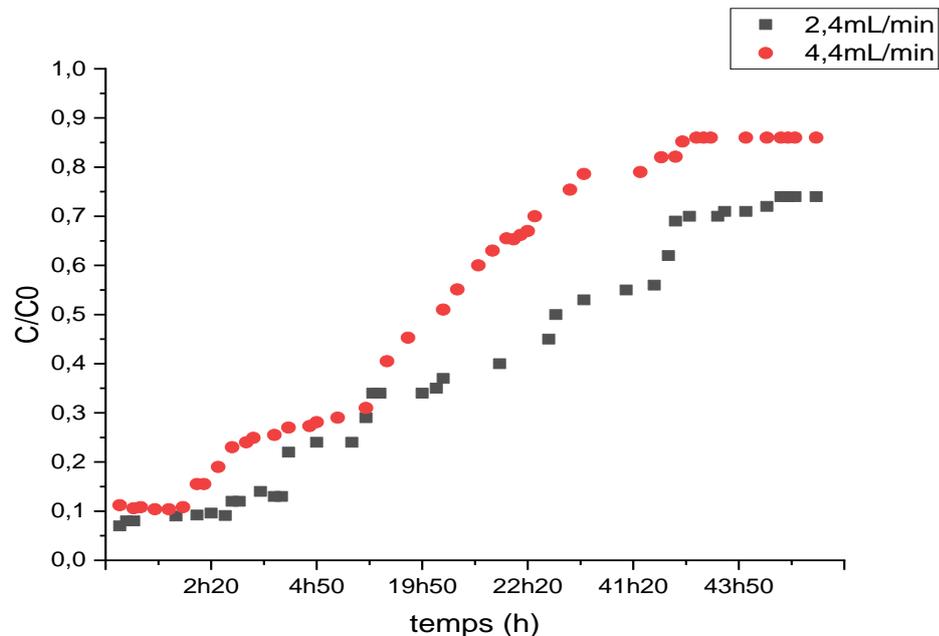


Figure 3.15 : Courbes de percée du 4-NP utilisé en dynamique ($h = 10\text{cm}$).

L'examen de ces courbes montre que le temps de percée ainsi que temps d'équilibre de la catalyse obtenu sont plus rapides pour le deuxième débit (4.4mL/min) que ceux obtenus pour le premier débit (2.5mL/min).

Cette étude comparative des ses courbes de la dégradation catalytique du 4-NP en système dynamique sur lit fixe nous montre l'intérêt du débit d'alimentation dans un tel système.

Pour le deuxième débit, nous avons constaté aussi que :

- Le temps de contact 4-NP/Billes gélifiées est plus court.
- Un temps de percée rapide.

Ces résultats peuvent être justifiés par le fait que le 4-NP possède un temps de séjour très faible à cause du fort débit utilisé (4.4mL/min). Ainsi, la solution de 4-NP n'aurait pas le temps suffisant pour réagir avec les billes gélifiées.

Et donc le premier débit (2.4mL/min) est le débit optimal pour un meilleur rendement d'élimination de 4-NP.

3.3.2. Effet de la hauteur :

Les résultats de l'effet de la hauteur sont montrés dans la **figure 3.16** ci-dessous :

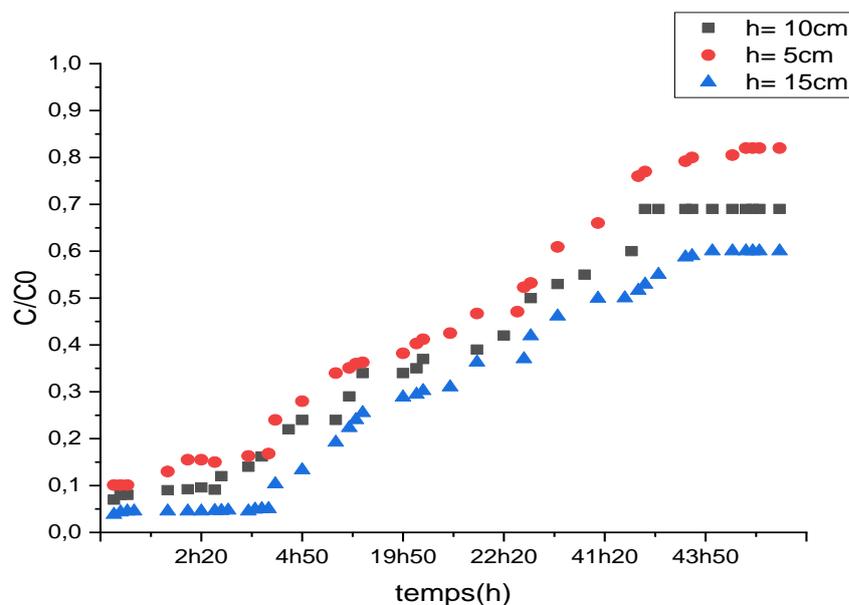


Figure 3.16 : Courbes de percée du 4-NP utilisé en dynamique (débit= 2.4mL/min).

L'examen des courbes de percée présentées dans la figure nous montre l'effet de la hauteur du lit fixe sur l'application catalytique du 4-NP en dynamique. Après optimisation du débit d'alimentation, nous avons constaté un faible rendement d'élimination pour la première hauteur (5cm), un rendement moyen est obtenu pour la deuxième hauteur (10cm) et un rendement élevé est obtenu pour la troisième hauteur (15cm).

De façon générale, les résultats obtenus sont expliqués comme suit :

Pour la troisième hauteur (15cm) on a une très grande surface de contact par rapport à la deuxième et à la première hauteur. Par conséquent, plus la hauteur du lit fixe est grande plus la surface de contact 4-NP/Billes gélifiées est grande, impliquant ainsi une meilleure dégradation catalytique du 4-NP.

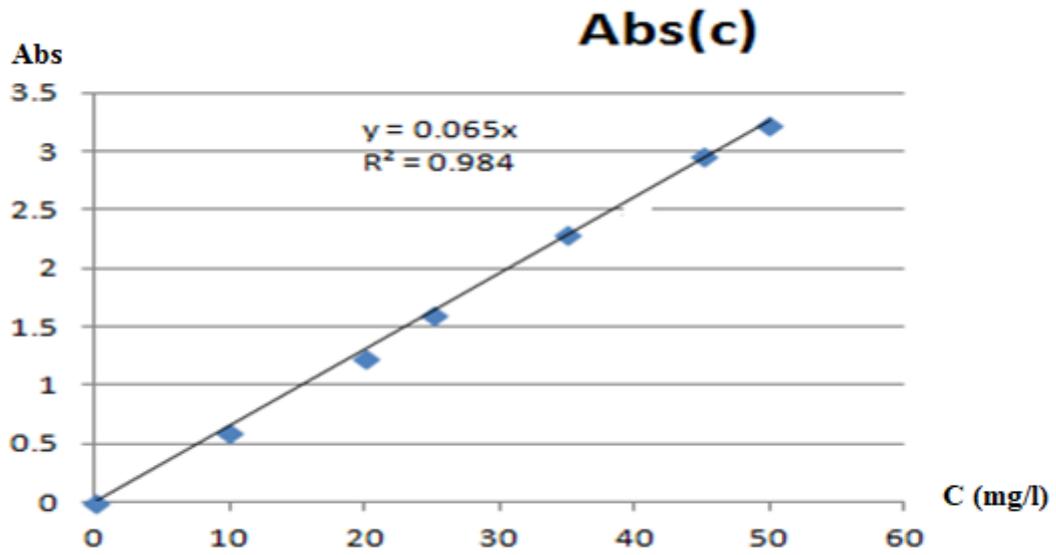
CONCLUSION GENERALE

Notre présent travail a pour objectif l'application catalytique du 4-nitrophénol qui a tendance de se trouver dans les rejets de l'industrie en utilisant des billes gélifiées à base HFO (75% Zr 25%Fe).

L'étude de l'application catalytique du 4-nitrophénol sur lit fixe (billes gélifiées) en système dynamique nous a permis de ressortir les conclusions suivantes :

- Les résultats de l'application catalytique en système dynamique ont montré que plus le débit est faible et plus le temps de séjour est long, impliquant ainsi un meilleur rendement d'élimination ($R_1=54.99\%$) avec un temps de percée $t=2h40min$ pour un débit optimal de $2.4mL/min$.
- L'application catalytique du 4-NP pour les différentes hauteurs révèle que la surface de contact 4-NP/billes gélifiées est proportionnelle à la hauteur, d'où un meilleur rendement d'élimination ($R= 66.02\%$) avec un temps de percée long $t= 4h$ pour la troisième hauteur ($h= 15cm$).

APPENDICE



Courbe d'étalonnage de 4-NP de notre oxydation



Spectrophotomètre UV visible (UV-1900)



Colonne remplie avec des billes gélifie Balance
(lit fixe)



Pompe péristaltique

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : Hafida Gaffour et Mlika Mokhtari (2016). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ - supported bentonite as heterogeneous catalysts.
- [2] : Boh B. " Développement et application industrielle des micocapsules". Edition Tec et Doc, Lavoisier, (2007), pp 9-22
- [3] : Lezehari, M. (2011). Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants à base d'argiles pontées et d'alginate: application à l'adsorption de composés organiques et métaux lourds. Thèse. University of Limoges.
- [4]: Lezehari, M., Basly, J.P, Baudu, M. and Bouras, O., "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions", Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, V. 366, (2010), 88 – 94.
- [5]: Tirtom, V.N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T. and Çelik, A., "Removal of lead (II) ions from aqueous solution by using crosslinked chitosan-clay beads", Desalination and Water Treatment, V. 39, (2012), 76 – 82.
- [6]: Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., and Abdollahi, M. (2013). Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. J. Food Eng. 117, 26–33.
- [7]: Krasaekoopt, W., Bhandari, B., and Deeth, H. (2003). Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. Int. Dairy J. 13, 3–13, in Lulu Zhao 2016 .
- [8]: Shima, M., Morita, Y., Yamashita, M., and Adachi, S. (2006). Protection of *Lactobacillus acidophilus* from the low pH of a model gastric juice by incorporation in a W/O/W emulsion. Food Hydrocoll. 20, 1164–1169.61.
- [9] : Leila Chabane 2017, these de doctorat « étude physico-mécanique des billes gélifiantes Composite à base de montmorillonites pontées, d'alginate et de PVA : Application à l'adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe ».

- [10]: Gentile, F.T., Doherty, E.J., Rein, D.H., Shoichet, M.S., and Winn, S.R. (1995). Polymer science for macroencapsulation of cells for central nervous system transplantation. *React. Polym.* 25, 207–227.
- [11]: Tuğcu-Demiröz, F., Acartürk, F., Takka, S., and Konuş-Boyunağa, Ö. (2007). Evaluation of alginate based mesalazine tablets for intestinal drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 67, 491–497.
- [12]: Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., and Darragi, F. (2012). Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 403, 69–78.; Tuğcu-Demiröz, F., Acartürk, F., Takka, S., and Konuş-Boyunağa, Ö. (2007). Evaluation of alginate based mesalazine tablets for intestinal drug delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 67, 491–497.
- [13]: Lencina, M.M.S., Andreucetti, N.A., Gómez, C.G. and Villar, M.A., “Recent Studies on Alginates Based Blends, Composites, and Nanocomposites . De, Thomas, S., et al. *Advances in Natural Polymers, Advanced Structured Materials 18*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013), 193 – 254.
- [14]: Grasdalen, H., Larsen, B., and Smisrod, O. (1981). ¹³C-n.m.r. studies of monomeric composition and sequence in alginate. *Carbohydr. Res.* 89, 179–191.; Rafiee, A., Alimohammadian, M.H., Gazori, T., Riazi-rad, F., Fatemi, S.M.R., Parizadeh, A., Haririan, I., and Havaskary, M. (2014). Comparison of chitosan, alginate and chitosan/alginate nanoparticles with respect to their size, stability, toxicity and transfection. *Asian Pac. J. Trop. Dis.* 4, 372–377.
- [15]: Draget, K.I., Moe, S.T., Skjåk-Bræk, G., and Smidsrød, O. (2006). Alginates. Stephen, A.M. (Ed), *Food Polysaccharides and Their Applications*. CRC press, Hoboken, pp 290-328.62.
- [16]: Kaas, R.P.R., Campello, F., Arbault, S. and Barbaroux, O., “La culture des algues marine dans le monde”, Editions IFREMER, (1992).

- [17]: Klimiuk, E. et Kuczajowska-Zadrożna, M., “The Effect of Poly(vinyl Alcohol) on Cadmium Adsorption and Desorption from Alginate Adsorbents”, *Polish Journal of Environmental Studies*, V. 11, n° 4, (2002), 375 – 384.
- [18] : Jolivet J.P., (1994). « L'interface oxyde-solution », chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254,).
- [19]: Jiang, X., Peng, C., Fu, D., Chen, Z., Shen, L., Li, Q., Ouyang, T., and Wang, Y. (2015). Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Appl. Surf. Sci.* 353, 1087–1094.).
- [20]: Meng, S., Wang, H., Liu, H., Yang, C., Wei, Y., and Hou, D. (2014). Evaluation of the ability of ferrihydrite to bind heavy metal ions: Based on formation environment, adsorption reversibility and ageing. *Appl. Geochem.* 45, 114–119.; Belzile, N., and Tessier, A. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 103–109.; Fortin et al., 1993), in Lulu Zhao 2016.
- [21]: Stumm, W. (1992). *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology: The solid electrolyte interface as exemplified by hydrous oxides; surface chemistry and surface reactivity.* Kluwer Acad. Publ. 443–472, in Lulu Zhao 2016).
- [22]: Liu, J., Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y., Zhu, J., and He, H. (2016). Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere* 144, 1148–1155.; Sajih et al., 2014, in lulu Zhao 2016).
- [23]: Atomic weights of the elements 2007; site web “[www. Atomic weights.com](http://www.atomicweights.com)”
- [24]: Barthelemy, 2012; Cornell et Schwertmann, 2003 *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition).63.
- [25] : Dehou, S.-C. (2011). Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique): << Application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine >>. Université Lille 1-Sciences et Technologies.).

- [26]: Rusch, B., K. Hanna, et al. (2010). "Sorption and transport of salicylate in a porous heterogeneous medium of silica quartz and goethite." *Environmental science & technology* 44(7): 2447-2453.
- [27]: Krehula, S., S. Musić, et al. (2005). "Influence of Ni-dopant on the properties of synthetic goethite." *Journal of alloys and compound* 403(1-2): 368-375.
- [28] : Torrent, J., U. Schwertmann, et al. (1980). "Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain." *Geoderma* 23(3): 191-208.
- [29] : Tao, L., F. Li, et al. (2010). "Reductive activity of adsorbed Fe (II) on iron (oxyhydr)oxides for 2-nitrophenol transformation." *Clays and Clay Minerals* 58(5): 682-690.
- [30] : Adra, A. (2014). Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.).
- [31]: Cornell, R. M. and U. Schwertmann (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons.
- [32]: (Jambor, J.L., and Dutrizac, J.E. (1998). Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 98, 2549–2586. in lulu Zhao 2016).
- [33]: (Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L., and Parise, J.B. (2007). The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* 316, 1726–1729.).
- [34]: Towe, K.M., and Bradley, W.F. (1967). Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides." *J. Colloid Interface Sci.* 24, 384–392.64.
- [35]: Russell, J.D. (1979). Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Miner.* 14, 109–114.
- [36]: Chukhrov, F.V. (1973). On mineralogical and geochemical criteria in the genesis of red beds. *Chem. Geol.* 12, 67–75.

- [37]:Schwertmann, U., and Cornell, R.M. (1991). Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization (VCH).
- [38]: Article vanhavarbc ; site web : www.Vanhavarbc.fr.
- [39]:Imelik, B. and J. C. Vedrine (2013). Catalyst characterization: physical techniques for solid materials, Springer Science & Business Media.
- [40] : Afrique SCIENCE 05(3) (2009) 14 – 24 ISSN 1813-548X ; Oxydation du phenol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine ; Noura LAHBABI 1*, Zakia RAIS 2, M. HAJJAJI 3 et S. KACIM 3.
- [41]:Zrncevic S. and Z. Gomzi ; « CWPO : An environmental solution for pollutant removal from wastewater » ; Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 6110–6114.
- [42] : J. Matos, J. Laine, J. Marie Hermann, AppliedCatalysis B : Environmental,1 18 (1998) 281-291.
- [43] : M. Rodriguez, N. Ben.Abderrakik, S. Contreras, E. Chamarro, J. Gimenez, et S. Splugas, Catalysis B : Environmental 37 (2002) 131-137.
- [44] : B.Tryba, W. Antoni, M. Inagakiet M. Toyoda, Appliedcatalysis B : Environmental,63 (2006) 215-221.
- [45] : A. Alejandre, F. Medina, A. Fortuny, P. Salagre, J.E. Sueiras, Appliedcatalysis B:Environmental 16 (1998) 53-67.65.
- [46] : - A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat J.E. Sueiras, Appliedcatalysis B:Environmental 18 (1998) 307-315.
- [47] : M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B.Burgina, AppliedCatalysis B : Environmental,59, (2005) 243-248.
- [48] : N. Crowther, F. Larachi; AppliedCatalysis B. Environmental. 46, (2003) 293-305.
- [49] :- J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra; Appliedcatalysis B : Environmental, 15 (1998) 269-274.

- [50] : - K. Fajerweg, J.N. Foussard, A. Perrard, et H. Debellefontaine, *Wat. Sci. Technol.*, 4(1997) 103-110.
- [51] :Zerrouq, F., A. Kherbeche, et al. (2001). "Oxydation catalytique par H₂O₂ du phénol en milieu aqueux dilué en présence des catalyseurs Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅ et CuO supportés sur TiO₂ Ann. Chim." *Sci. Mat* 26: S203-S210.
- [52] : Lahbabi, N., M. Hajjaji, et al. (2009). "Oxydation du phenol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine." *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 5(3).
- [53] : Espinosa de los Monteros Reyna, A. E. (2013). Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO₂-CeO₂, Poitiers.
- [54] :Idrissi, M., Y. Miyah, et al. (2014). "CWPO du phenol, utilisant des catalyseurs à base de manganese (CWPO of phenol Using manganese-based catalysts)." *J. Mater. Environ. Sci.* 5: 2309-2313.
- [55] : Abdellaoui, M., J. Barrault, et al. (1999). "Oxydation catalytique du Phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'argiles pontées par des espèces mixtes [Al-Cu]." *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 96(3): 419-429.66.
- [56] :Shailesh S. Sable, Kinjal J. Shaha, Pen-Chi Chianga, Shang-Lien Lo et al. Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2008) 1-7.
- [57]:M. Al-Dossary, M. Ojeda, J. L. G. Fierro et al. Syngas Conversion to Hydrocarbons on Zirconia-Supported Iron Catalysts.
- [58] :Tarek T. Ali, Katabathini Narasimharaoa, Nesreen S. Ahmed, Sulaiman Basahel, Shaeel Al-Thabaiti, Mohamed Mokhtar et al. Nanosized iron and nickel oxide zirconia supported catalysts for benzylolation of benzene: Role of metal oxide support interaction. *Applied Catalysis A: General* 486(2014) 19-31.

[59]: L. A. Boot, A. J. van Dillen, J. W. Geus, F. R. van Buren et al. Iron-Based Dehydrogenation Catalysts Supported on Zirconia. *JOURNAL OF CATALYSIS* 163, 195–203 (1996).

[60]: Mohammad Sadiq, GulZamin, Razia, Mohammad Ilyas et al. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Supported on Zirconia and Its Application in the Gas-Phase Oxidation of Cyclohexanol to Cyclohexanone. *Modern Research in Catalysis*, 2014, 3, 12-17.

[61]: Takuya Yoshikawa, Teruoki Tago, Ayaka Nakamura, Aya Konaka, Mitsushi Mukaida, Takao Masuda et al. Investigation of reaction routes for direct conversion of glycerol over zirconia–iron oxide catalyst. *Res Chem Intermed* (2011) 37:1247–1256.

[62]: Ayral, C., « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. (2009).

[63]: F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique*, 6ème édition, Dunod, Paris, 2004.

[64]: G. G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.* (1982) 397-410.