

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité** : Génie des procédés des matériaux

**Laboratoire:** Eau, environnement et développement durable (EEDD)

**Laboratoire:** Absorption chimique et environnement (IAP, BOUMERDES)

Intitulé du mémoire

***Préparation et caractérisation des billes à base  
d'oxyhydroxyde de fer et de zirconium application  
pour des réactions catalytiques***

Présenté par :

- ✓ SELMANE Abdenour
- ✓ BELDJILLALI Nouredine

Encadré par :

- ❖ Docteur F.ZERMANE

Année universitaire 2018- 2019

## ملخص

العمل الحالي هو دراسة الأكسدة الحفزية لـ 4- نتروفينول ، النفتالين والخليط (4- نتروفينول ، النفتالين) في الحفز غير المتجانس ، في وجود بيروكسيد الهيدروجين.

تتمثل التقنية في تحضير المحفزات على أساس أكسي هيدروكسيد الحديد (HFO وGHO) والزركونيوم مع نسب مختلفة باستخدام طريقة التصفية.

يتم تغليف هذه المحفزات في الخرزات المبللة معد باستخدام مضخة تمعجية. كل من SEM،DRX و FTIR هي تحليلات أجريت على حبات التبليل المجففة وسحقت لتحديد البنية الهيكل والروابط بين جزيئات على التوالي.

الأكسدة التحفيزية أثبتت ان أفضل محفز لكل من 4نتروفنول و نفتالين هو HFO (75% %25) . معامل التحليل بالنسبة ل 4 نتروفنول هو 81% خلال 15 دقيقة في وسط معتدل pH=7. معامل التحليل بالنسبة ل نفتالين هو 98.71 خلال 60 دقيقة في وسط حمضي pH=3

**الكلمات المفتاح:** التغليف، الحفز، الجاوتيتو HFO، NAP و NP4

## Abstract

The present work is a catalytic oxidation study of 4-nitrophenol, naphthalene and the mixture 4NP /NAP in heterogeneous catalysis, in the presence of peroxide hydrogen.

The technique consists in preparing catalysts based on iron oxyhydroxide (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 and NAP is a HFO (HFO 75%Zr + 25%Fe). The conservation level of 4NP optimal for t=15 min is 81% in environment pH =7 and the conservation level of NAP optimal for t=60 min is 98.71% in acid environment.

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

## Résumé

Le travail présent est une étude d'oxydation catalytique du 4-nitrophénol, naphthalène et le mélange 4NP/NAP en catalyse hétérogène, en présence du peroxyde d'hydrogène.

La technique consiste à préparer des catalyseurs à base d'oxyhydroxyde 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 les deux micropolluants est le catalyseur à base d'HFO (HFO 75%Zr + 25%Fe) avec un taux de conversion optimale de 4-NP pour un temps de 15min égale à 81% dans un milieu neutre pH=7 et un taux de conversion optimale de NAP pour un temps de 60min égale à 98,71% dans un milieu acide pH=3.

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

## TABLE DES MATIERES

<b>Résumé</b> .....	1
TABLE DES MATIERES .....	3
LISTE DES FIGURES .....	6
LISTE DES TABLEAUX.....	7
LISTE DES ABREVIATIONS :.....	8
INTRODUCTION GENERALE.....	10
CHAPITRE 1 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....	12
1.1. Introduction .....	12
1.2. Généralité sur l'encapsulation.....	12
1.2.1. Méthode d'encapsulation et de synthèse de billes .....	13
1.2.3. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation.....	15
1.2.3.1. Les alginates.....	15
A. Extraction de l'acide alginique :.....	15
B. Propriétés des gels d'alginates.....	16
B.1. Propriétés physicochimiques .....	16
B.2. Propriétés mécaniques .....	19
1.2.3.2. Copolymère de renfort .....	19
1.3. Aperçu sur les (oxy) hydroxydes de fer .....	21
1.3.1. Définition .....	22
1.3.2. Les différents types d'oxyhydroxydes de fer et leurs applications .....	23
1.3.2.1 Goethite .....	23
1.3.2.2. Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO.....	24
1.4. Généralité sur la catalyse : .....	25
1.4.1. La catalyse hétérogène : .....	26
A. Mécanismes réactionnels de la catalyse hétérogène.....	26
B. Désorption : .....	27
1.5. Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique. ....	27
1.5.1. Les phénols.....	27
1.5.2. Naphtalènes .....	30
CHAPITRE 2 MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES .....	31
2.1. Introduction .....	31
2.2. Préparation des oxyhydroxydes de fer en poudre .....	31

2.2.1. Goethite .....	31
2.2.2 Hydroxyde de Fer amorphe (HFO) .....	31
2.3. Préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées .....	33
2.3.1. Matériaux utilisés .....	33
2.3.1.1. Alginate de sodium.....	33
2.3.1.2. Polyvinyle alcool et carbonate de calcium.....	33
2.3.2. Protocole expérimental de préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées.....	33
2.3.2.1. Billes gélifiées à base d’alginate de sodium seul .....	33
2.3.2.2. Billes gélifiées composite : .....	33
2.4. Caractérisation des billes gélifiées .....	35
2.4.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	36
2.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	36
2.4.3 Analyse IRTF .....	37
2.4.3.1. Préparation de l’échantillon.....	37
2.4.4. Détermination du Point Zéro Charge (PZC) .....	37
2.4.5. Mesure de la taille des billes .....	37
2.4.6. Mesure de la densité des billes (masse volumique) .....	38
2.4.7 Mesure de la porosité.....	38
2.4.8 Teneur en eaux .....	39
2.4.9. Spectrophotométrie UV-Visible.....	39
2.4.10. Chromatographie liquide haute performance (HPLC).....	40
2.5. Application à la réaction d’oxydation .....	40
A. 4-Nitrophénol (4-NP) .....	41
B. Naphtalène : .....	41
2.5.1. Protocole de la réaction d’oxydation du (4-NP – naphtalène) dans système mono compose simple .....	42
2.5.1.1. Cinétique d’oxydation .....	42
2.5.1.2 Calcul des quantités dégradé selon la réaction d’oxydation : .....	42
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION .....	43
3.1 Introduction .....	43
3.2 Caractérisation des billes HF / alginate / Pva.....	43
3.2.1 Propriétés acido-basiques de surface (pH <sub>PZC</sub> ) .....	44
3.2.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	46
3.2.3 Caractérisation par IRTF : .....	48

3.2.4. Diffraction des Rayons X.....	50
3.3. Résultats des paramètres influençant la catalyse.....	51
Effet de temps de contact : .....	51
Effet de pH .....	52
3.4. Résultats de test catalytique .....	54
3.4.1. Oxydation en systèmes mono composés simples :.....	54
CONCLUSION GENIRALE .....	59
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE : .....	60

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.2</b> : Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : Bille ; (b) : Capsule. [9]	14
<b>Figure 1.3</b> : Structure des alginates: a) monomères M et G ; b) polymère-guloniques GG et mannuronique MM ; c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate[15].	16
<b>Figure 1.5</b> : Exemple d'un (oxy) hydroxyde de fer.	22
<b>Figure 1.6</b> : Structure de la goethite selon Schwertmann et Cornell	24
<b>Figure 2.1</b> : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.	34
Figure 2.2 : Photo numérique des billes gélifiées humides	35
<b>Figure 3.8</b> : Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy) hydroxydes de fer préparés <b>a</b> : HFO ; <b>b</b> : goethite.	46
<b>Figure 3.10</b> : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a) goethite 25 Fe 75 Zr(b) : goethite 75Fe 25 Zr; (c) : HFO 75 Zr 25Fe.	48
<b>Figure.3.12</b> : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés. (a)AS ;(b) PVA	49
<b>Figure 3.13</b> : Spectre de diffraction X des billes à base goethite	50
<b>Figure 3.14</b> : Spectre de diffraction X des billes à base HFO	50
<b>Figure 3.15</b> : Effet de temps sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique.	51
<b>Figure 3.16</b> : Effet de temps sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique	52
<b>Figure 3.17</b> : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique.	53
<b>Figure 3.18</b> : Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique.	53
<b>Figure 3.19</b> : Taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3 T= 25°C; $\lambda_{Max}=267nm$	54
<b>Figure 3.20</b> : Taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3 T= 25°C; $\lambda_{Max}=276$ .	55
<b>Figure 3.21</b> : Taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7 T= 25°C; $\lambda_{Max}=318$ .	55
<b>Figure 3.22</b> : Taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7 T= 25°C; $\lambda_{Max}=396nm$ .	56
<b>Figure 3.23</b> : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH=3, T= 27°C Pendant un temps t=4h, $\lambda=276nm$	57
<b>Figure 3.24</b> : Histogramme de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH=7 T= 25°C Pendant un temps t=4h, $\lambda=318nm$	57
<b>Figure 3.25</b> : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH=7, T= 25°C Pendant un temps t=4h, $\lambda=396nm$ .	58

## LISTEDESTABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b> : Classification des alginates selon leurs viscosités .....	18
<b>Tableau 1.2</b> : Diversité de types d'oxyhydroxydes de fer .....	23
<b>Tableau 2.1</b> : Présentation des différents catalyseurs préparés .....	32
<b>Tableau 2.2</b> : différentes caractéristiques physiques et chimiques du phénol et naphthalène. ....	40
<b>Tableau 3.1</b> : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées .....	43

## LISTE DES ABREVIATIONS :

Å :angströms.

AS : alginate de sodium.

BR : billes renforcées.

Ca : calcium.

Cd : cadmium.

Co : cobalt.

C<sub>4-NP</sub> : concentration de 4-NP dans le mélange.

C<sub>NAP</sub> : concentration de 4-NP dans le mélange.

Cu : cuivre

DRX : Diffraction des rayons X.

E<sub>a</sub> : énergie d'activation.

Fe : Fer.

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

GHO : Goethite.

HFO : Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 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.

NAP : naphtalène.

pH : potentiel d'hydrogène.

PZC : le point de charge zéro.

P<sub>ka</sub> : constante de dissociation.

PVA : polyvinyle alcool.

PAM : le poly acrylamide.

PAA : le polyacide acrylique.

Pb :plomb.

Sr : strontium.

Co : cobalt.

T° : température.

( $\rho$ ) : la masse volumique.

( $\epsilon$ ) : la porosité.

X% : teneur en eau.

phi : ph initial.

pH<sub>f</sub>: ph final.

% : Pourcentage.

°C : Degrés Celsius.

Zr : Zirconium.

4-NP/NAP : mélange de 4-nitrophénole avec naphtalène.

4-NP : 4-nitrophynole.

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

%GFe%Zr : Mélange de catalyseur à base de Goethite/Zr

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis longtemps, la présence de matières organiques dans les eaux de rejets industriels constituait un problème environnemental sévère si elles sont rejetées sans traitement dans le milieu récepteur. Pour les cas des phénols (4-nitro phénol) et du naphthalène, leurs rejets sont indésirables en raison de leurs fortes actions, leurs toxicités et leurs odeurs désagréables produites particulièrement lors de la chloration de l'eau[1].

Le génie des procédés, très concerné par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, s'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois au niveau amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement d'effluents adaptés aux divers effluents industriels.

La catalyse par les (oxy) hydroxydes de fer HF est un domaine de recherche d'une importance croissante ces dernières années. Ils attirent l'attention dans le monde et dans de nombreux nouveaux développements en cours, à la fois dans le domaine de la recherche et de la technologie.

En effet, l'objectif de notre étude sera de synthétiser d'abord des catalyseurs sous forme des billes gélifiées à base de mélange d'oxyhydroxides de fer ( HFO, goethite) supporter en zirconium ensuite tester ces supports dans l'oxydation catalytique du 4-nitrophenol et de naphthalène, en système discontinu (en patch).

Les activités catalytiques d'une série des HF de type goethite et HFO supporter en zirconium ont été examinées par le suivie de la cinétique de dégradation du 4-nitro phénol et du naphthalène en fonction du temps de contact. Aussi, les effets de quelques paramètres sur l'efficacité et la cinétique de dégradation des polluants ont été étudiés à savoir la concentration initiale et le pH initial du milieu.

Notre mémoire est organisé de la manière suivante :

- La première partie de ce travail résumera des généralités sur l'encapsulation, précisément sur les billes gélifiées, les oxyhydroxides de fer et l'oxydation catalytique des polluants, ainsi qu'une revue bibliographique sur les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique.

- La deuxième partie comporte les matériels et les méthodes utilisés pour :

La synthèse et la caractérisation des billes gélifiées à base des (oxy) hydroxydes de fer (goethite et HFO) et les catalyseurs préparés par coprécipitation à base de mélanges (oxy) hydroxydes de fer/zirconium.

L'oxydation catalytique du 4-nitrophénol (4-NP) et du naphthalène.

- La troisième partie de ce mémoire est relative aux différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions et une partie relative aux perspectives.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus 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 et/ou Naphtalène 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 à base (oxy) hydroxydes de fer (goethite et HFO) et le zirconium sont les précurseurs utilisés, on parlera donc des types de AS-FeO(OH) et Zr utilisés dans l'oxydation catalytique. Nous aborderons également les principaux paramètres influents sur la réaction de catalyse, et en terminons par une vue sur les travaux réalisés dans le domaine d'oxydation catalytique de 4-NP et NAP.

### 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.

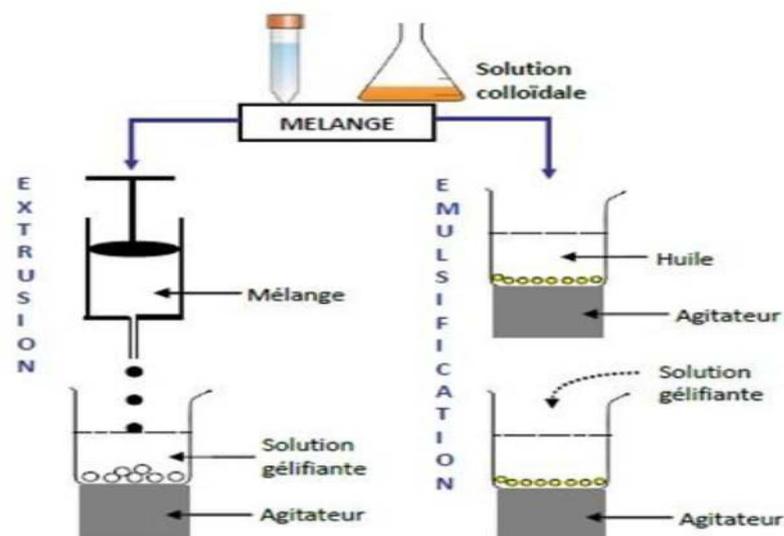
### 1.2.1. Méthode d'encapsulation et de synthèse de billes

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 de solutions colloïdales, et font appel aux méthodes d'extrusion ou d'émulsification.

Dans l'extrusion, la solution (à base de bio polymères) 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 huile est continuellement homogénéisée par agitation [8].



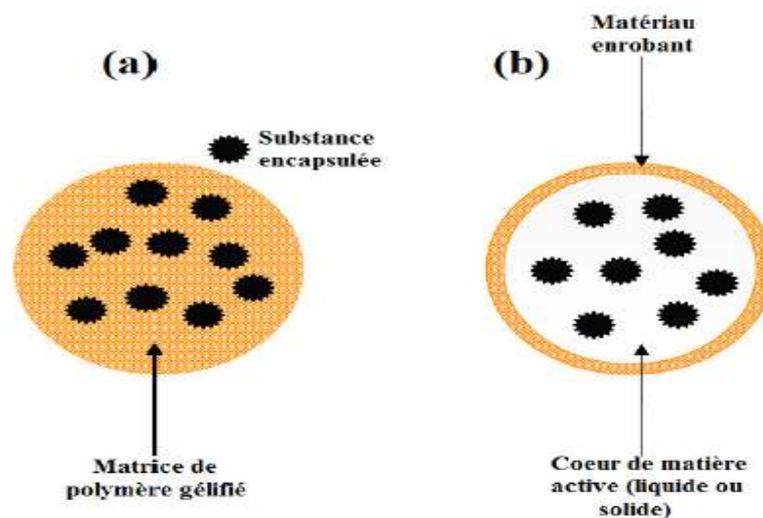
**Figure 1.1 :** Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification [7]

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 du 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-vinyls), 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.

### **1.2.3. Choix des biomatériaux pour l'encapsulation**

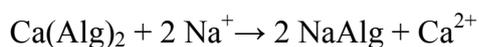
Le terme de biomatériaux est défini de plusieurs façons. Une définition proposée dans les domaines de la biologie et de la médecine est « tout matériau naturel ou non, qui est en contact direct avec une structure vivante et qui est destiné à agir avec des systèmes biologiques » [10]. L'alginate de sodium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

#### **1.2.3.1. 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.Extraction de l'acide alginique :**

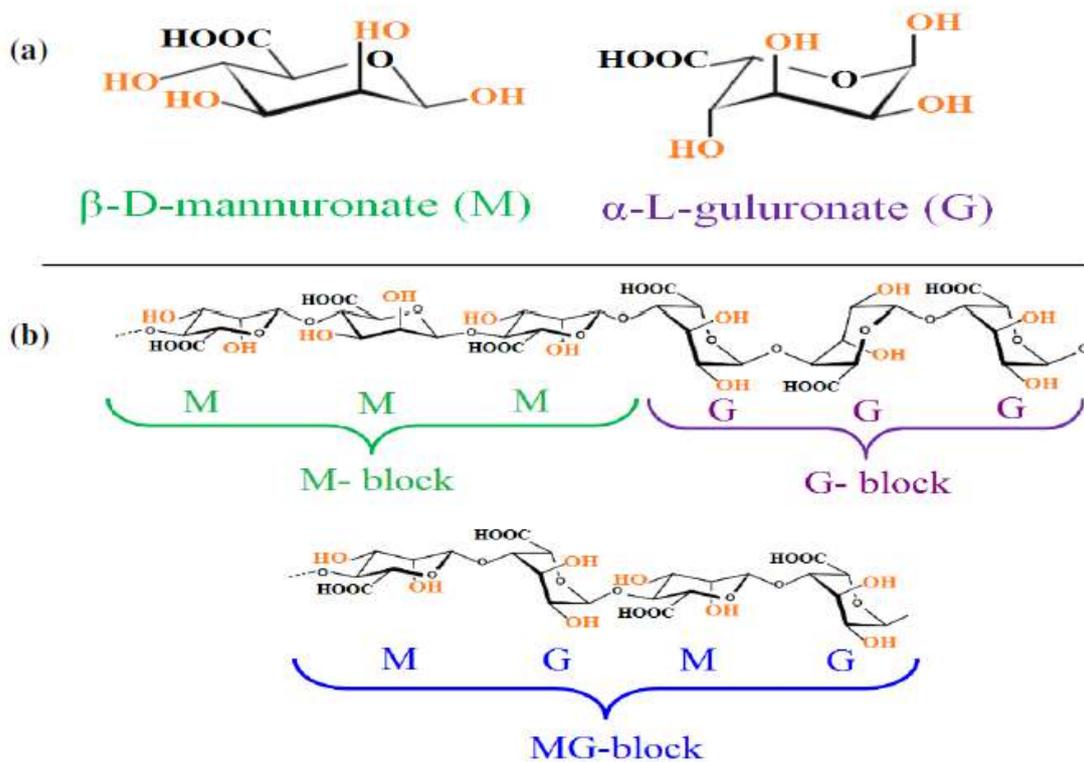
Dans les algues brunes, les alginates existent sous formes de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction consiste à convertir ces sels insolubles en sels de sodium solubles. Le processus du traitement de l'algue par une solution alcaline est un échange d'ions selon la réaction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



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

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

L'acide alginique est constitué de deux chaînes linéaires de l'acide  $\beta$ -D-mannuronique(noté M) et l'acide  $\alpha$ -L-gulonique (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 alginates: a) monomères M et G ; b) polymère-guloniques GG etmannuronique MM ; c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate[15]

## B. Propriétés des gels d'alginates

### B.1. Propriétés physicochimiques

#### B.1.a- Solubilité

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. À 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 :

### **B.1.b-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<sup>-</sup> qui repoussent le COO<sup>-</sup> 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.

### **B.1.c.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 (en quantités 1:1) 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].

### B.1.d- 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
Basses 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.

### B.1.e- 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].

## **B.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.

### **B.2.a- 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  $\text{Ca}^{2+}$ , 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].

### **1.2.3.2. 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 polyvinylealcool (PVA), le polyacrylamide (PAM), le polyacide acrylique (PAA) et le poly N-vinyl

C'est le PVA qui nous a été sélectionné 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  $-(\text{CH}_2\text{-CHOH})_n-$ . 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.

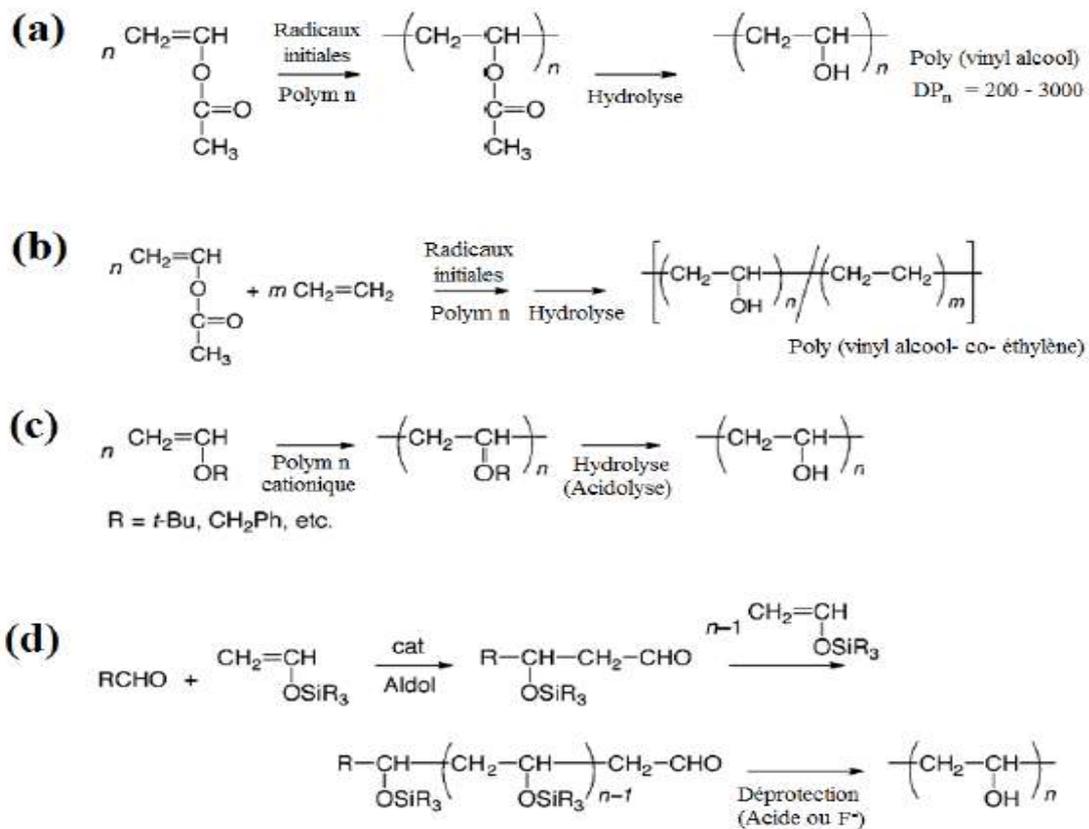
Comme ce polymère est hydrosoluble et biodégradable, on le prépare habituellement par les méthodes suivantes :

- 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 ( $\text{CH}_2=\text{CH-OCOR}$ ). Les éthers de vinyle ( $\text{CH}_2=\text{CH-OR}$ ) 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 ( $\text{CH}_2=\text{CH-OsiR}_3$ ), 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'(oxy)hydroxydes insolubles.

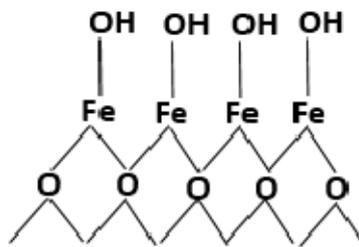
L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées dépend de la quantité de matière organique présente dans le milieu, celle-ci freinant le processus de cristallisation. Ainsi, la forme ionique  $\text{Fe}^{3+}$  évolue vers les ions hydroxylés complexes  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  voire 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,  $\text{Fe}^{2+}$  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 oxyhydroxydes de fer regroupent une grande diversité de phases oxydes, hydroxydes cristallisés ou amorphes.

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

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



**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'oxyhydroxyde 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

FeO(OH)·H<sub>2</sub>O peut également être décrit comme l'hydroxyde de fer(III) Fe(OH)<sub>3</sub>, et est également appelé oxyde de fer hydraté ou oxyde de fer jaune [23].

### 1.3.2. Les différents types d'oxyhydroxydes de fer et leurs applications

Il existe plusieurs types d'oxyhydroxydes de fer dans l'environnement. Les principaux types sont présentés dans le Tableau 1.2.

**Tableau 1.2** : Diversité de types d'oxyhydroxydes de fer [24]

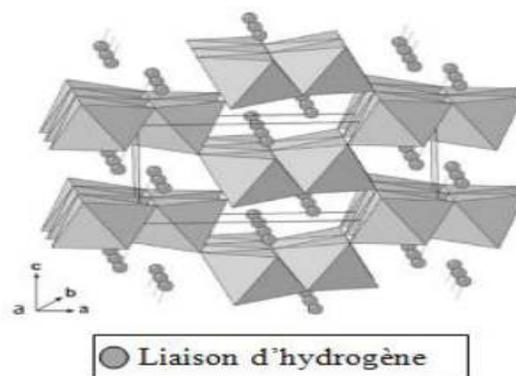
Oxyde de fer	Couleur	Structure cristalline	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	Jaune-brun	Orthorhombique	8-200
Hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Rouge	Rhomboédrique	10-90
Magnétite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Noir	Cubique	4-100
Maghémite ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Rouge-brun	Trigonal	8-130
Ferrihydrite	Rouge-brun	Amorphe	100-700
Lépidocrocite $\gamma$ -FeOOH	Orange	Orthorhombique	15-260
Akaganeite $\beta$ -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]

#### 1.3.2.1 Goethite

La goethite ( $\alpha$ -FeOOH) est le polymorphe  $\alpha$  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

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 métallique 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  $pK_{sp}$  est 41 [29].

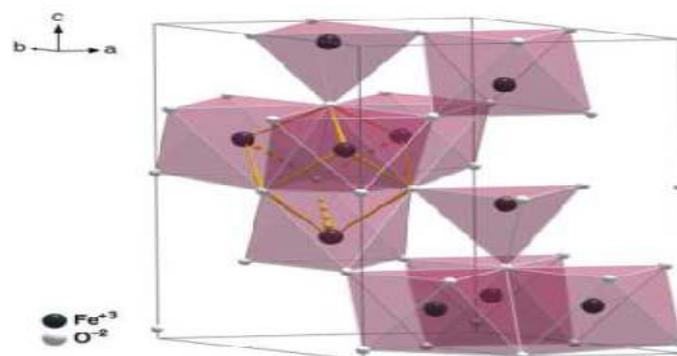
### 1.3.2.2. Hydroxyde de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III) nano particulaire (2 à 6 nm) rencontrécouramment 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 goéthite ( $\alpha$ -FeOOH) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) [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]

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<sub>2</sub>O 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.



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

La structure exacte de la ferrihydrite est encore actuellement discutée. Les principales formes déterminées sont Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O [34] ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2FeOOH<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O [35] ; Fe<sub>6</sub>(O<sub>4</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [36] ; et 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O [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 œuvre 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<sup>-1</sup>, et ce sont des forces d'interaction moléculaires regroupées 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 modélisée 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 :**

À 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 (discontinus)

## **1.5. Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique.**

### **1.5.1. Les phénols**

Cette partie consiste de présenter quelques travaux relatifs 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 al [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 al [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/dm<sup>3</sup>), et les quantités de catalyseur (0,05-0,4 g) ; la concentration initiale du phénol utilisée valant 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. 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 al [42] ont effectué une oxydation photo catalytique du phénol à l'aide d'une suspension de TiO<sub>2</sub> et de charbon actif; ils ont montré que l'addition du charbon actif sur TiO<sub>2</sub> 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 al [43], B. Tryba et al [44]. Sur des catalyseurs à base de fer : Fe-TiO<sub>2</sub> et Fe-C-TiO<sub>2</sub>, 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 al, 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 isotopes de l'hydrotalcite et de formule [Ni (2-x)-Cu(x)-Al-CO<sub>3</sub>] ont été synthétisés avec un rapport molaire (Cu+Ni)/Al=2. Les résultats ont montré que le catalyseur [Ni(2-x)-Cu(x)-Al-CO<sub>3</sub>] avec x=1 a eu une activité catalytique élevée, où le phénol pourrait être complètement oxydé par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en acide oxalique en moins de 10 min à 60°C.

Alejandre et al [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 CO<sub>2</sub>. 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 al [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 all [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 all [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 all [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.

### 1.5.2. Naphtalènes

Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique des naphtalènes qui nous ont intéressés sont :

Tomás García et al [56] ont étudié l'oxydation totale du naphtalène par des catalyseurs à base d'oxydes métalliques (CoOx, MnOx, CuO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuZnO). Une étude de la combustion du naphtalène sur une gamme d'oxydes métalliques a été réalisée. Le cérium nanocristallin CeO<sub>2</sub> est le catalyseur le plus efficace pour l'élimination du naphtalène. Le catalyseur présentait également une sélectivité élevée en CO<sub>2</sub> avec une formation négligeable de sous-produits. Le CeO<sub>2</sub> a également démontré une capacité d'adsorption élevée du naphtalène à des températures plus basses, ce qui présente l'avantage que le naphtalène peut être éliminé des flux de polluants lors d'un démarrage à froid. La stabilité du catalyseur CeO<sub>2</sub> a été testée à 200 °C, une conversion de 100% de naphtalène en CO<sub>2</sub> a été obtenue pendant 50 h sans aucune désactivation perceptible.

E. Grund, B. Denecke, et R. Eichenlaub [57], isolée d'un échantillon de sol contaminé d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, croît avec le naphtalène comme seule source de carbone et d'énergie. Le salicylate et le gentisate ont été identifiés comme intermédiaires dans le catabolisme du naphtalène. Contrairement à la voie catabolique bien étudiée codée par le plasmide NAH7 de *Pseudomonas putida*, le salicylate n'induit pas les gènes du métaboliseur dégradant le naphtalène chez *Rhodococcus* sp. souche B4. Les enzymes clés de la dégradation du naphtalène chez *Rhodococcus* sp. Souche B4 ont des exigences inhabituelles concernant les cofacteurs. L'activité de la 1,2-dihydroxynaphtalène oxygénase dépend du NADH et la salicylate 5-hydroxylase nécessite du NADPH, de l'ATP et de la coenzyme A.

## **CHAPITRE 2**

### **MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

#### **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 oxyhydroxides 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 oxyhydroxides 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 dioxyde de carbone 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 [58,59]. 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 [58]. 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 protégée contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques [58,59].

Les catalyseurs préparés sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau 2.1** : Présentation des différents catalyseurs préparés

<b>Catalyseur</b>	<b>Elément de base</b>	<b>Composition</b>	<b>Symbole</b>
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
100% Nitrate de fer	Goethite	m7(g) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 180 ml NaOH	G100Fe
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
Hydroxyde de Fer amorphe (HFO) 100% Nitrate de fer	HFO	60 g de NaOH dans 500 ml d'une solution de m5(g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	H100Fe

## **2.3. Préparation des catalyseurs sous forme billes gélifiées**

### **2.3.1. Matériaux utilisés**

#### **2.3.1.1. 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 sodium haute viscosité) produite par ACROS ORGANICS.

#### **2.3.1.2. Polyvinyle alcool et carbonate de calcium.**

L'ajout du polyvinyle alcool noté PVA (degré de polymérisation : 1600 ; degré d'hydrolyse : compris dans  $\geq 98$  ; 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**

#### **2.3.2.1. 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:

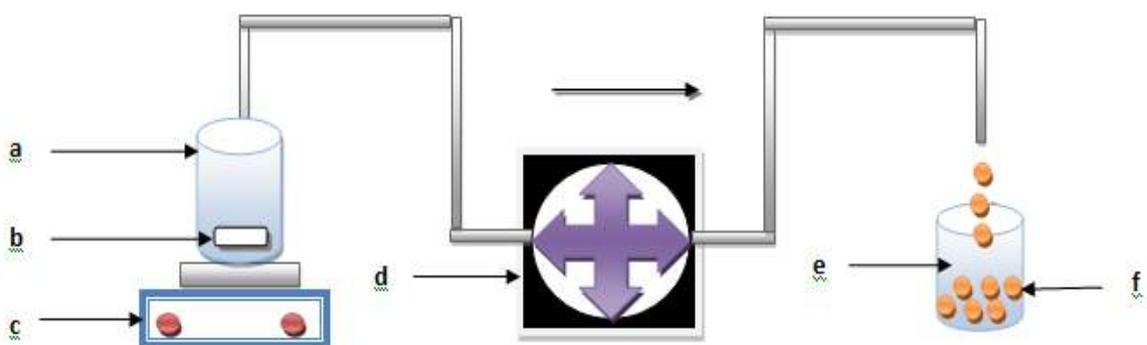
- La procédure consiste à homogénéiser une masse d'alginate de sodium (1,3 g) et volume de 100 mL d'eau distillée en utilisant des agitateurs magnétiques (800 tours/min).
- La solution de gel d'alginate est introduite goutte à goutte (5 mL.min<sup>-1</sup>) dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 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]

#### **2.3.2.2. 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  $80 \pm 2$  °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 ( $20 \pm 2$  °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 ( $20 \pm 2$  °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** : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.

Avec :

- (a) : Mélange de (CATALYSE / AS / PVA).
- (b) : Barreau magnétique.
- (c) : Agitateur magnétique.
- (d) : Pompe péristaltique.
- (e) : Solution de ( $\text{CaCl}_2$  et acide borique).
- (f) : 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 distribués dans la matière organique.

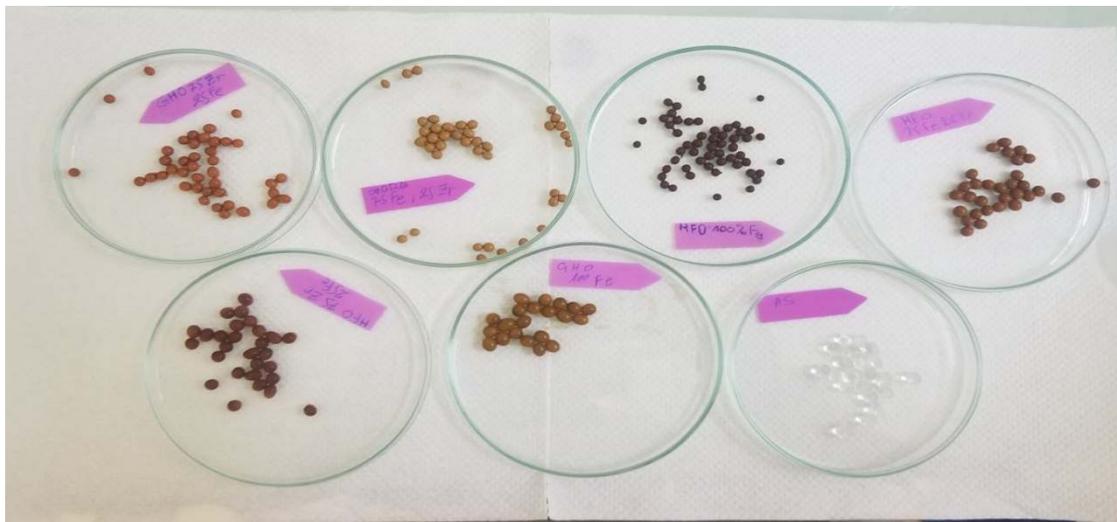


Figure 2.2 : Photo numérique des billes gélifiées humides

#### 2.4. Caractérisation des billes gélifiées

Les billes gélifiées à base d'oxyhydroxyde 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 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) 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 réalisés 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 [60].

#### 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, broyées 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 :

$\lambda$  = longueur d'onde en angströms Å ( $1\text{Å} = 10^{-8}\text{ cm}$ )

$d$  = distance réticulaire en angströms

$\theta$  = angle de diffraction en degrés.

L'analyse des billes gélifiées séchées par diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil de type **Diffractomètre PANalytical: EMPYREAN**, tube radio gène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV

Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [Å]:  $\lambda = 1,5418$

Angle de départ [ $^{\circ}2\theta$ .]: 2, 0000

Angle final [ $^{\circ}2\theta$ .]: 70, 0000

Taille du pas [ $^{\circ}2\theta$ .]: 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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).

#### **2.4.3.1. 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  $\text{pH}_i$  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  $\text{pH}_f$ - $\text{pH}_i$  en fonction de  $\text{pH}_i$ . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du  $\text{pH}_i$ . [58]

#### **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 ont été 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 ( $\rho$ ) 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 :

$$\rho = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} * \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq 2.1}$$

Ou :

$\rho$ : 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 ( $\epsilon$ ) 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 gélifiées 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 :

$$\varepsilon = \frac{1}{V_b} * [(m_1 - m_2) - (v_0 - v_a) * \rho] \text{Eq 2.2}$$

Avec :

$\varepsilon$  : 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.

$\rho$  : la densité de l'eau ( $1 \text{ g/cm}^3$ ).

#### 2.4.8 Teneur en eaux

Des échantillons de billes HF-AS humides sont pesés et mis dans l'étuve à  $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$x\% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \text{Eq 2.3}$$

$m_i$  : la masse initiale des billes humides en g.

$m_f$  : la masse finale des billes séchée à  $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  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 Beer Lambert, la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ( $\varepsilon$ ) et de la longueur du trajet optique ( $\ell$ ).

$$DO(\lambda) = -\log_{10} i_0 = \varepsilon(\lambda).L.C \dots \dots \dots \text{Eq 2.4}$$

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).

#### 2.4.10. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide haute performance (CLHP–HPLC en anglais), constitue une technique analytique très générale d'emploi. Elle dérive de la forme la plus ancienne de la chromatographie liquide sur colonne dont les performances, en termes de sélectivité et de résolution, se sont trouvées grandement améliorées par la miniaturisation et l'utilisation de phases stationnaires très élaborées. [61]. Le principe de cette technique séparative est basé sur l'interaction des solutés entre deux phases non miscibles : la phase stationnaire qui est fixe et la phase mobile. [62]

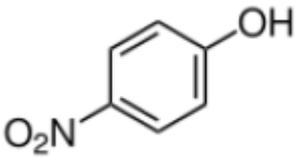
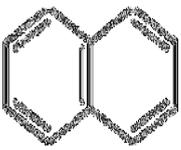
#### 2.5. Application à la réaction d'oxydation

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

Les polluants hydrosolubles utilisassent le 4-nitrophénol (4-NP) et le naphthalène. 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 et naphthalène.

**Tableau 2.2** :différentes caractéristiques physiques et chimiques du phénol et naphthalène.

<i>Polluants organiques</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i><math>\lambda_{max}</math> (nm)</i>	<i>pKa</i>	<i>S(solubilité) (mg.L-1)</i>	<i>Co (mg/L)</i>
<i>4-Nitrophenol (4-NP)</i>		139,11	317 397	7,08	14,8*10 <sup>3</sup>	11,12
<i>Naphtalène</i>		128,2	276	7,15	31.7 Karitckhof f(1981)	17

#### **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 pKa proche de la neutralité (pKa = 7,15) et une solubilité égale à 14.8 g.L<sup>-1</sup>.

La couleur de la solution dépend fortement du pH. En effet, la solution est incolore en milieu acide et devient jaune vive 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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> et sa masse molaire est de 139,11 g.mole<sup>-1</sup>. La concentration initiale utilisée dans cette étude est de 11,12 mg.L<sup>-1</sup>.

#### **B. Naphtalène :**

Le naphtalène est un composé organique et l'un des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) possédant deux noyaux benzéniques. C'est l'un des composés les plus volatils de cette famille chimique.

Le naphtalène se présente sous diverses formes solides (cristaux, poudre, aiguilles ou écailles), de couleur blanche et d'odeur caractéristique de goudron. Il se sublime à température ambiante. Le naphtalène est un constituant du goudron de houille (11 %) et du pétrole brut (1,3 %). Il peut donc être obtenu à partir de ces deux produits par distillation fractionnée. La distillation du goudron est le moyen de production le plus répandu. La fraction la plus riche en naphtalène est refroidie et le naphtalène cristallisé recueilli est raffiné par distillation, lavage ou sublimation. [63]

Le naphtalène se distingue par une constante de dissociation pKa proche de la neutralité (pKa = 7,15) et une solubilité égale à 31.7 mg.L<sup>-1</sup>.

La couleur de la solution incolore dans quel que soit la valeur de pH le Naphtalène possède une longueur d'onde d'absorption maximales :  $\lambda_{\max} = 276 \text{ nm}$ . Sa formule moléculaire est C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> et sa masse molaire est de 128.2 g.mole<sup>-1</sup>. La concentration initiale utilisée dans cette étude est de 17 mg.L<sup>-1</sup>.

## **2.5.1. Protocole de la réaction d'oxydation du (4-NP – naphthalène) dans système mono composé simple**

### **2.5.1.1. Cinétique d'oxydation**

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'oxydation des micropolluants (4-NP et NAP) sur les billes gélifiées. Le protocole de la réaction d'oxydation de 4-NP et de Naphthalène en système discontinu fermé consiste à mélanger dans un ballon tricoll. 0,2 g des différents catalyseurs séparément dans 200 ml d'une solution de 4-NP (11,12mg/L) et Naphthalène (17mg/L) en présence de 5 mL d'agent oxydant ( $H_2O_2$  0.1 M) et bullage d'azote, à la température ambiante.

Des prélèvements sont effectués chaque 5 minutes. A des intervalles de temps variant entre 5 min et 4 heures pour estimer le taux d'oxydation du 4-NP et NAP.

Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées.

### **2.5.1.2 Calcul des quantités dégradé selon la réaction d'oxydation :**

Les quantités dégradées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide catalyseur sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq 2.4})$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : la quantité de polluant par unité de masse de catalyse ( $mg.g^{-1}$ );

$C_0$  : la concentration initiale de la solution ( $mg.L^{-1}$ );

$C_e$ : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté ( $mg.L^{-1}$ );

V: le volume du polluant (L);

m : la masse du catalyseur (g) ;

## 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 mono composé en (batch) d'autre part.

#### 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 $\rho$	% en eau	Porosité %	$pH_{Pzc}$
<b>HFO 25Fe 75Zr</b>	<b>3mm±0.3</b>	<b>1,04</b>	<b>96,37</b>	<b>39,4</b>	<b>8</b>
<b>HFO 75Fe 25Zr</b>	<b>3mm±0.3</b>	<b>1,05</b>	<b>96,12</b>	<b>25</b>	<b>8 – 12</b>
<b>HFO 100%Fe</b>	<b>2,5mm±0.3</b>	<b>1,05</b>	<b>94,53</b>	<b>36,2</b>	<b>7,6</b>
<b>GHO 25Fe 75Zr</b>	<b>3mm±0.3</b>	<b>1,006</b>	<b>95,72</b>	<b>44,4</b>	<b>5,54 - 7,07</b>
<b>GHO 75Fe 25Zr</b>	<b>3mm±0.3</b>	<b>1,04</b>	<b>94,68</b>	<b>38,6</b>	<b>8</b>
<b>GHO 100%Fe</b>	<b>3mm±0.3</b>	<b>1,06</b>	<b>97,39</b>	<b>34,41</b>	<b>8</b>
<b>AS</b>	<b>3mm±0.3</b>	<b>1,04</b>	<b>98,08</b>	<b>30,52</b>	<b>7.4</b>

A la lumière des résultats rassemblés dans le Tableaux 3.1 montre, de façon globale et générale, les phénomènes suivants :

- ✓ Une bonne sphéricité de toutes les billes BR et des tailles relativement homogènes.
- ✓ Les billes de type HFO (100% Fe,  $d_{moy} = 2,5 \pm 0,3 \text{ mm}$ ) 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 ( $0,994 \text{ g.cm}^{-3}$ ) 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 poreuses que les autres billes de moins pourcentage de Zr.

### 3.2.1 Propriétés acido-basiques de surface ( $\text{pH}_{\text{Pzc}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$  ou  $\text{pH}$  du point de charge nulle, correspond à la valeur de  $\text{pH}$ , 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  $\text{pH}$  inférieur au  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$  la charge de surface du matériau est positive et à  $\text{pH}$  supérieur au  $\text{pH}_{\text{Pzc}}$ , elle est négative. Le principe de cette méthode consiste, à la fois de tracer des valeurs de  $\text{pH}_f$ - $\text{pH}_i$  en fonction de  $\text{pH}_i$ . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne des  $\text{pH}_i$ . Les résultats de cette analyse sont présentés dans les figures 3.2 jusqu'à 3.7

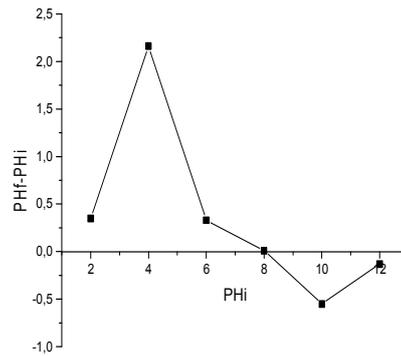
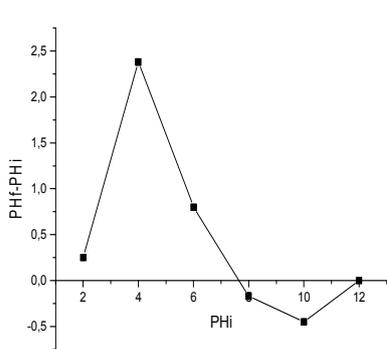


Figure 3.2 :

$pH_{Pzc}$ HFO 100% Fe

Figure 3.3 :  $pH_{Pzc}$ GHO 75fe 25 Z

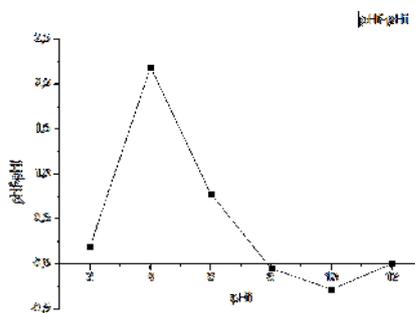
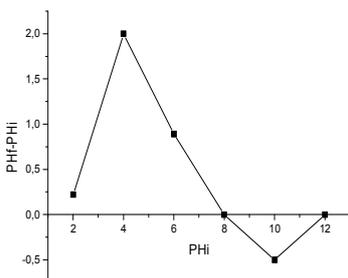


Figure 3.4 :  $pH_{Pzc}$ GHO 100 Fe Figure 3.5:  $pH_{Pzc}$ HFO 75 Zr 25Fe

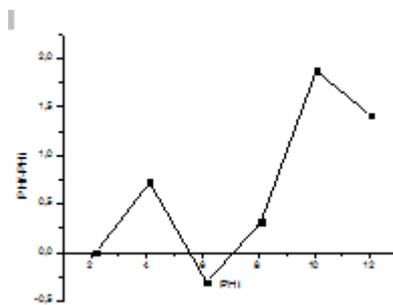
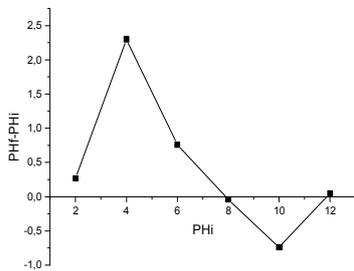


Figure 3.6 :  $pH_{Pzc}$ HFO

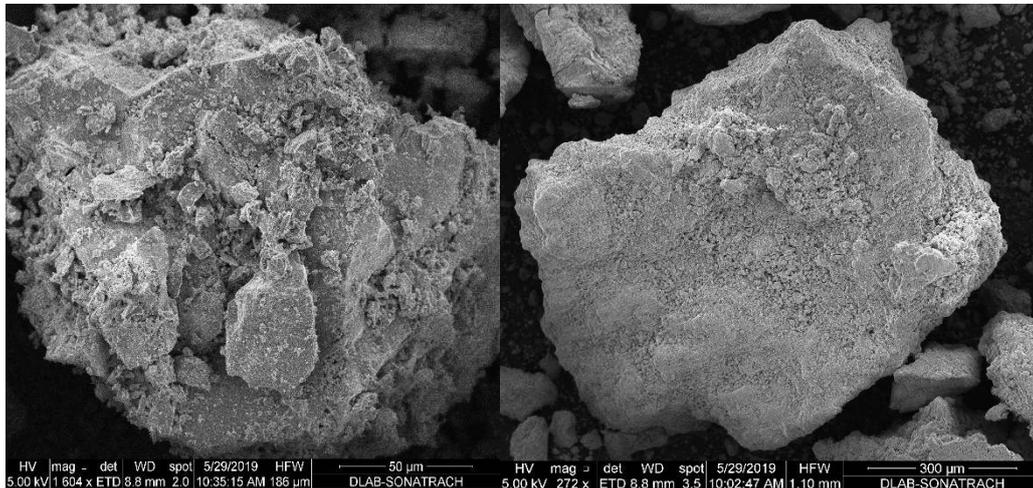
75fe 25 Zr Figure 3.7 :  $pH_{Pzc}$ GHO25fe 75zr

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

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) ce forme de poudre est d'avoir une première estimation des particules obtenues.



(a) HFO 100%Fe X50μm

(b) goethite 100%Fe X300 μm

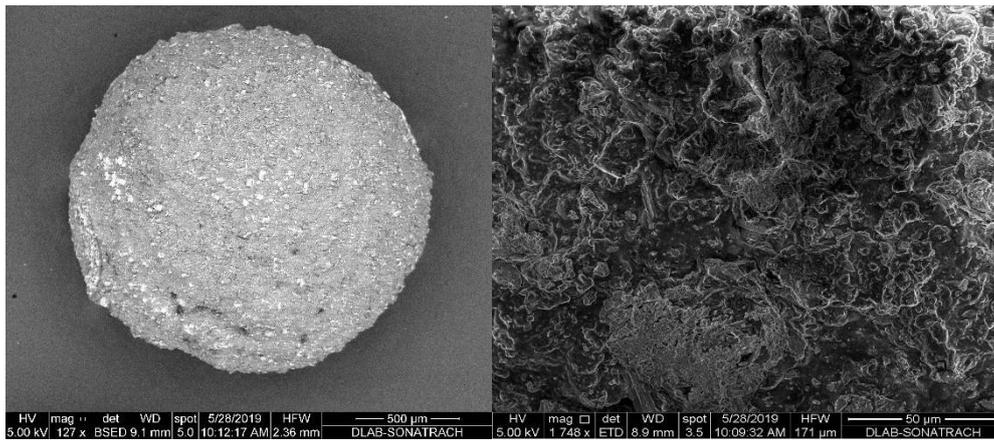
**Figure 3.8 :** Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés  
**a:** HFO ; **b:** goethite.

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 suivant :

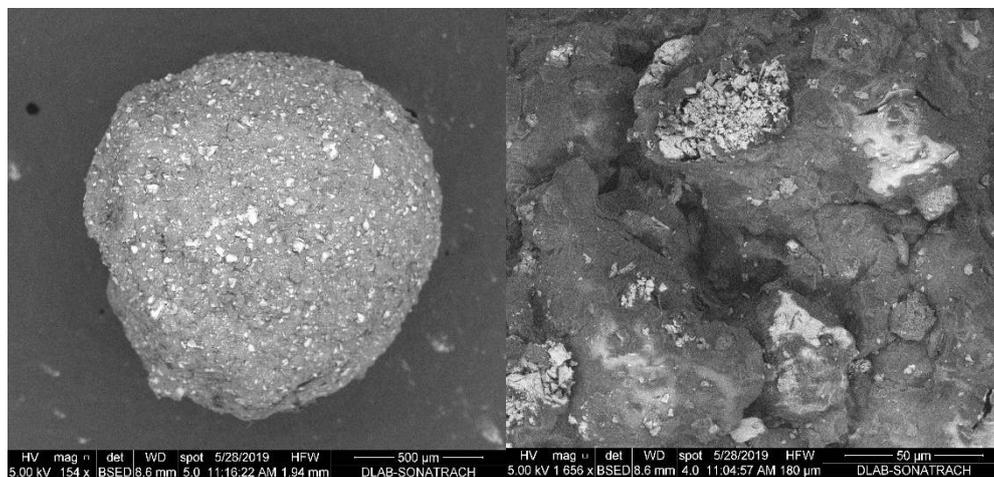
- ✓ les billes gélifiées semblent avoir une morphologie ordonnée, et ils ont une structure peut poreuse et de surfaces qui comportent de cavités,
- ✓ Bonne encapsulation des particules (HF, Zr, PVA) dans le gel AS.
- ✓ Les chaînes polymériques des constituants AS et PVA entourent parfaitement les particules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



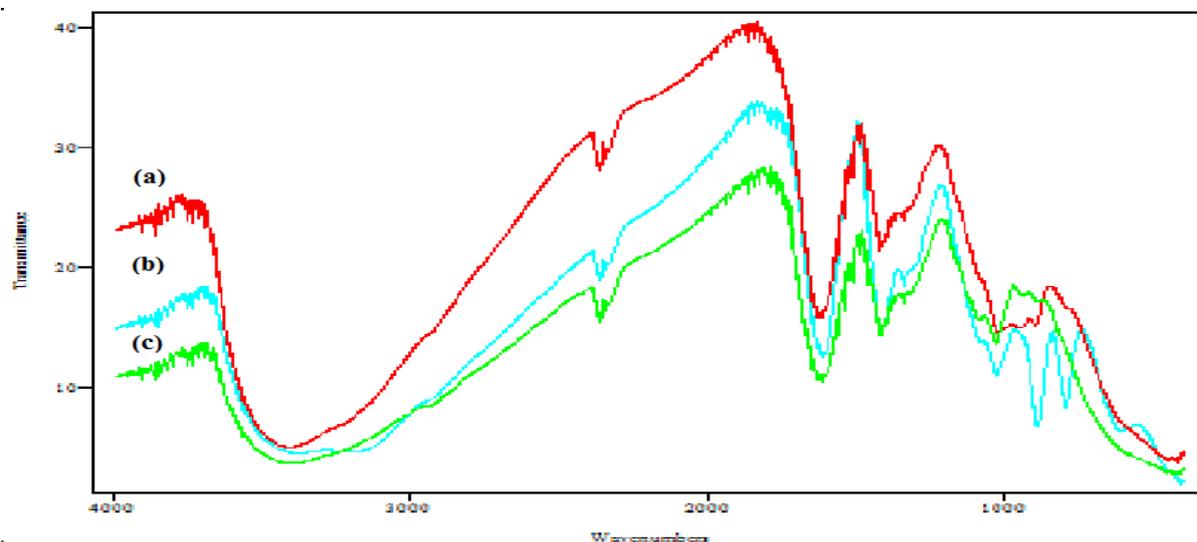
(c) HFO 100% Fe X500 μm

(d) HFO 75Fe 25Zr X50μm

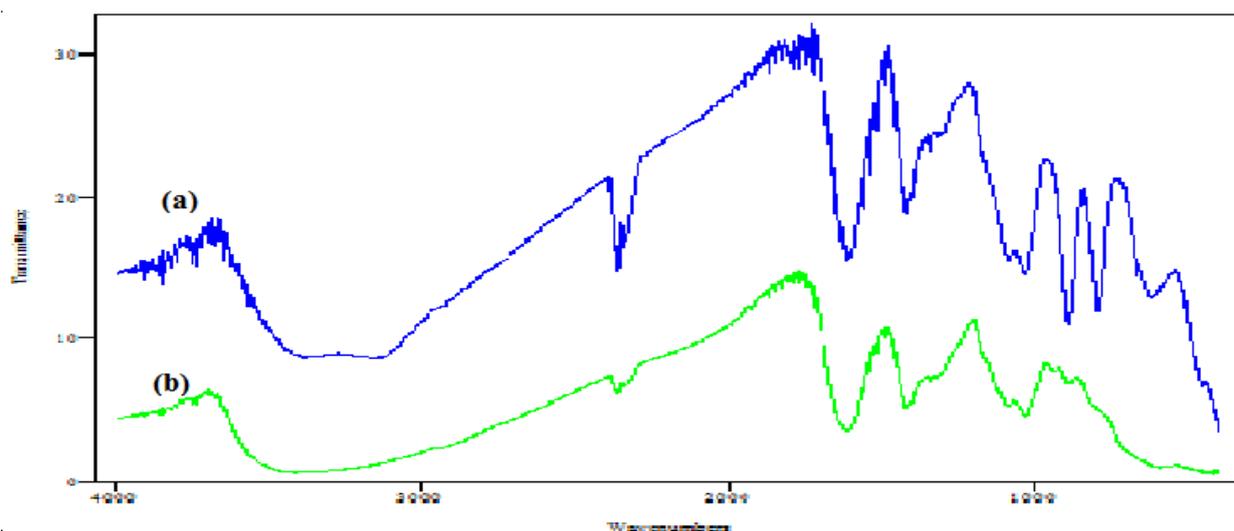
**Figure 3.9** : Images MEB montrant la morphologie des billes HF-AS préparés

### 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.

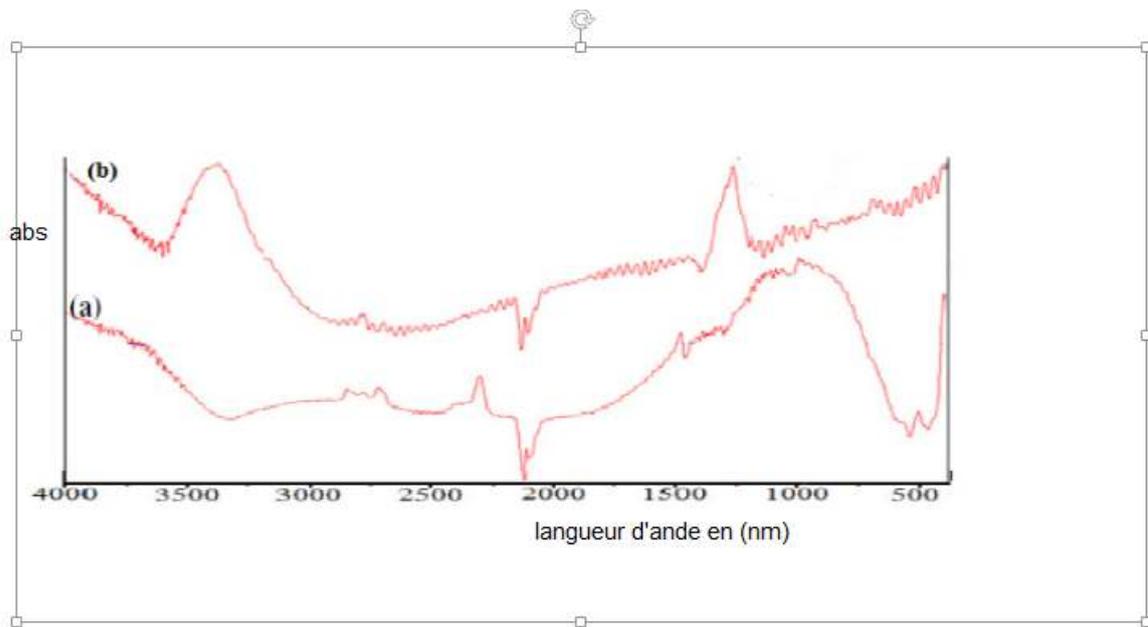


**Figure 3.10** : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés.(a) goethite 25 Fe 75 Zr(b) : goethite 75Fe 25 Zr; (c) : HFO 75 Zr 25Fe



**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  $\text{cm}^{-1}$  (large) et 1620  $\text{cm}^{-1}$  (petite) et d'autre part, contrairement à de nombreux (oxy) hydroxydes, il n'y a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700  $\text{cm}^{-1}$  et 800-850  $\text{cm}^{-1}$ . Pour la goethite, la configuration correspond à une structure cristallisée. Le pic aux alentours de (3500-3600)  $\text{cm}^{-1}$  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 (-CHCH<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> 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 PVA

L'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 sèches sont présentés sur les Figures.3.13 ; 3.14

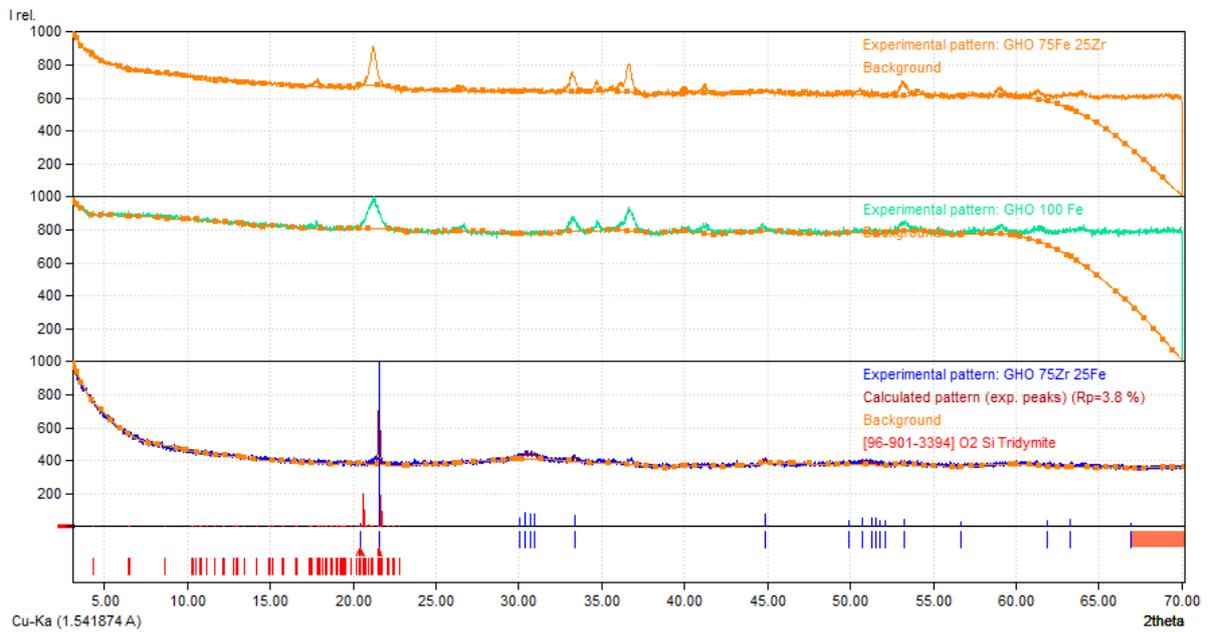


Figure 3.13 : Spectre de diffraction X des billes à base goethite

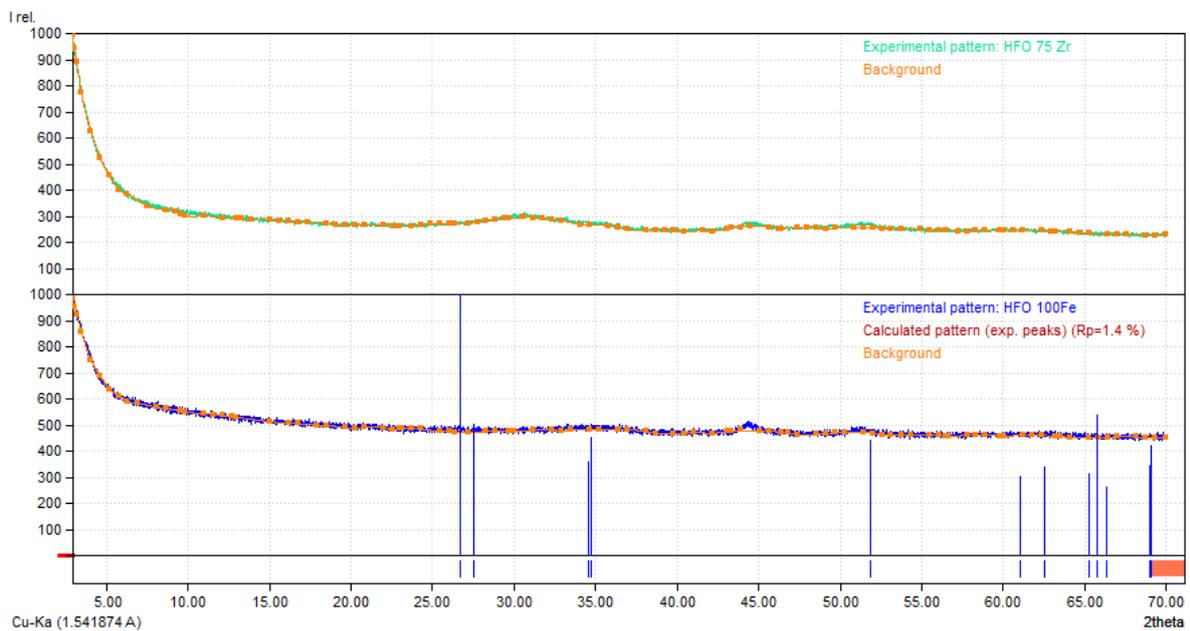


Figure 3.14 : Spectre de diffraction X des billes à base HFO

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  $37^\circ$  (Figure 3.13) relatives à la goethite.
- ✓ Présence de la goethite intercalée HF-Zr ou HF-Fe dans le spectre des billes composites à base goethite.

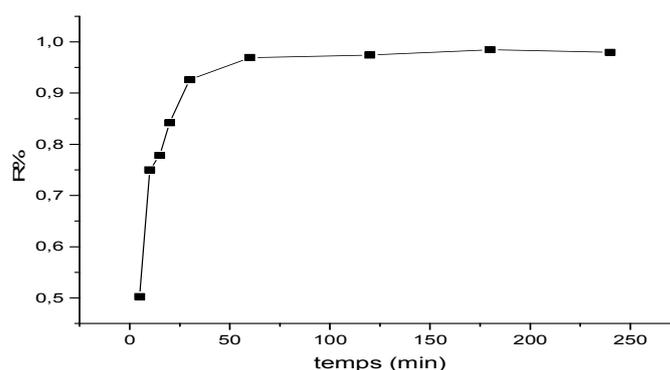
Ainsi donc, l'examen de ces diffractogrammes montre réellement la présence des interactions entre les polymères du constituant AS avec les groupements hydroxyles des oxyhydroxydes de fer HF-Zr, HF-Fe et confirment les résultats obtenus par les méthodes MEB et IRTF.

### 3.3. Résultats des paramètres influençant la catalyse

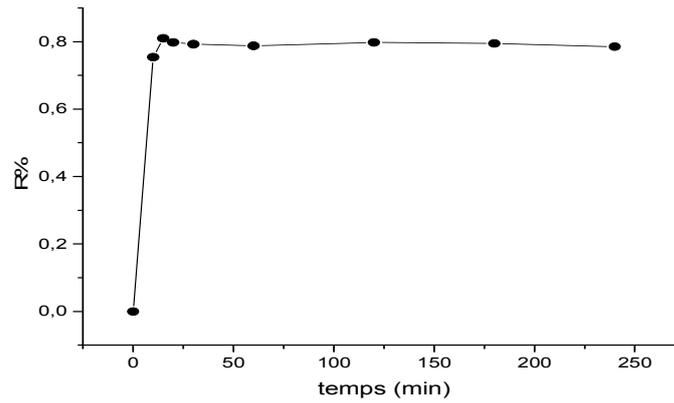
Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi un rapport (HFO 75%Zr, 25%Fe) de catalyseur et nous avons examiné l'effet de certains paramètres qui peuvent affecter l'acte catalytique à savoir : effet de temps de contact et effet de pH des polluants (4-NP ou NAP).

#### Effet de temps de contact :

Les résultats de l'effet du temps de contact sur le taux de conversion de NAP et 4-NP sont donnés dans les figures 3.15 ; 3.16 suivantes :



**Figure 3.15 :** Effet de temps sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique

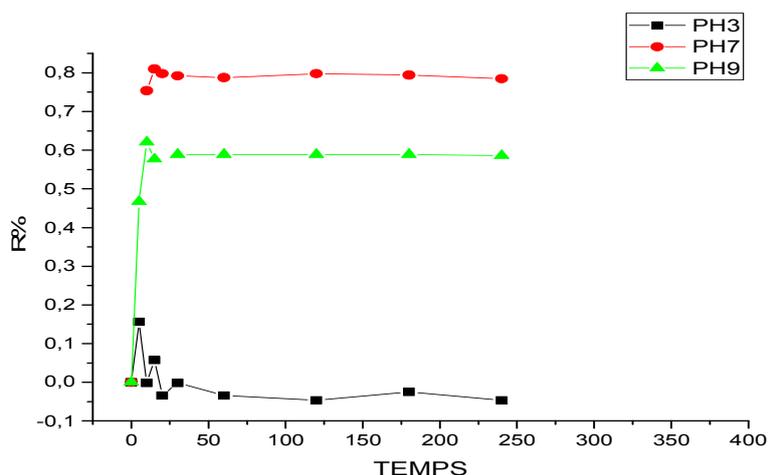


**Figure 3.16 :** Effet de temps sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique

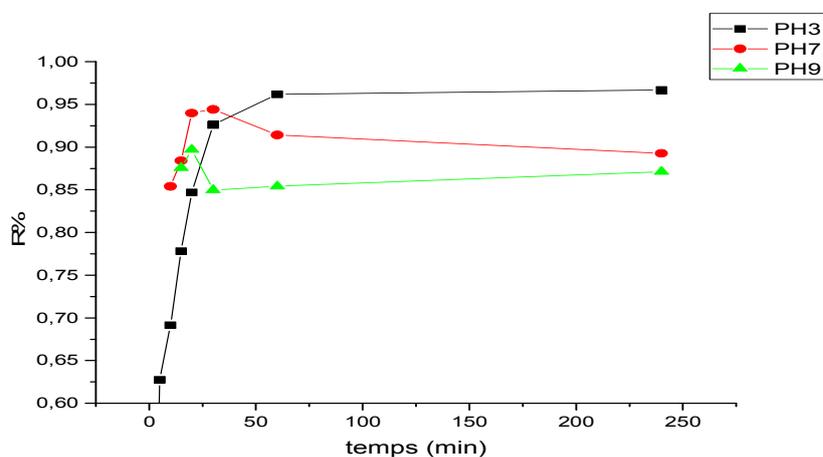
Au regard de deux courbes, nous remarquons une augmentation rapide dans les taux de conversion de NAP dans les premières minutes ( $t < 30$  minutes) et 4-NP ( $t < 20$  minutes), puis une lente augmentation entre (30 à 60 min) par rapport au NAP. Une stabilisation dans les taux d'élimination de NAP est observée à 60 minutes et de 4-NP est observée à 30 minutes. Cela peut être justifié par le fait qu'au début de la réaction le gradient de concentration entre le milieu externe et la surface est important (présence de sites actifs vierges) ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de la diffusion externe et par conséquent les taux de conversion.

### Effet de pH

L'influence de pH sur la dégradation du 4-NP ou NAP par le procédé d'oxydation catalytique a été effectuée en travaillant sous les conditions opératoires suivantes : catalyseur (HFO75 Zr + 25 Fe)=0,2g, [4-NP]=11mg/l, [NAP]=17mg/l et en variant les valeurs de pH, (milieu acide (pH=3), neutre et basique (pH=9)). Les résultats de l'effet de pH obtenus sont donnés dans les courbes de la figure 3.17 ; 3.18.



**Figure 3.17 :** Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique



**Figure 3.18 :** Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique.

Il apparaît dans les résultats présentés sur la figure 3.17 en remarque si une augmentation ou diminution de pH provoque une diminution du rendement de dégradation du 4-NP de 83% (pH=7) à 62% (pH=9) et 15% (pH=3). Ces résultats trouvés peuvent être dus à l'influence sur le degré de stabilité des billes préparées sur les milieux acide ou basique. De plus, à partir des résultats présentés sur la figure 3.18 qu'une augmentation de pH provoque une diminution du rendement de dégradation du NAP de 97,25% (pH=3) à 85% (pH=9). Ces résultats trouvés peuvent être dus à l'influence sur la charge de la surface du catalyseur ainsi que la taille des agrégats. De ce fait le catalyseur avec une Pzcégale à 8.

### 3.4. Résultats de test catalytique

Dans cette partie, nous avons testé l'activité catalytique des différents catalyseurs préparés (sous forme des billes), dans la réaction d'oxydation du 4NP et/ou NAP en présence de  $H_2O_2$  à la température ambiante sous une pression inerte.

#### 3.4.1. Oxydation en systèmes mono composés simples :

Dans un premier temps, des tests oxydation, en réacteur discontinu et en systèmes monocomposés simples seront effectués. Les résultats attendus devraient permettre de mettre en évidence le comportement des billes gélifiées envers chacun des deux micropolluants organiques (4-NP et NAP).

Les études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le pseudo-équilibre d'oxydation et déterminer le temps de contact.

Nous avons suivi l'évolution des taux de conversion en fonction du temps des deux substrats (NAP et 4-NP) à une concentration et pH est déjà optimiser. Les résultats correspondants sont représentés dans les Figures suivante :

##### ➤ Pour NAP

Les résultats de bailliage de NAP en Ph=3 montrent une absorbance dans deux  $\lambda_{max}$  égale 267nm et 276nm

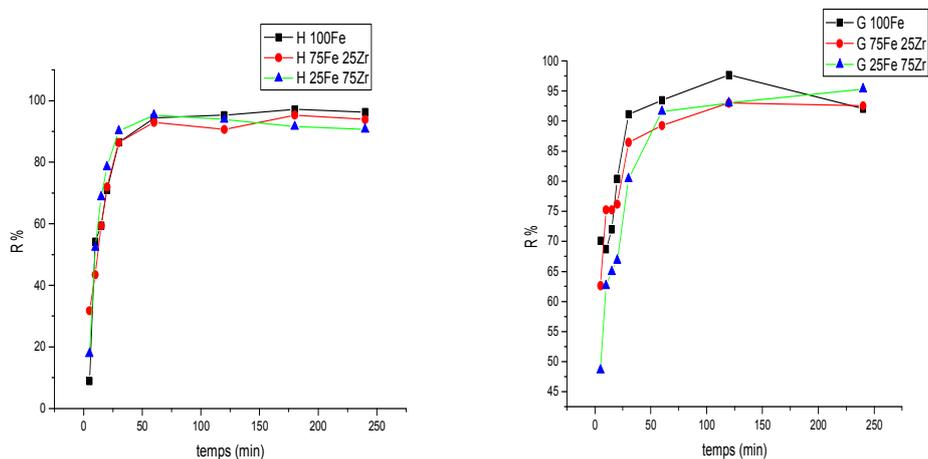
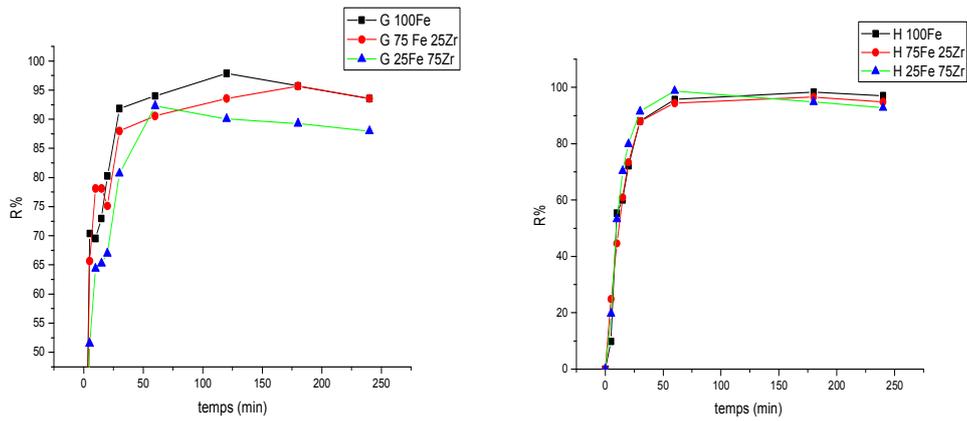


Figure 3.19 : Taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3 T= 25°C;

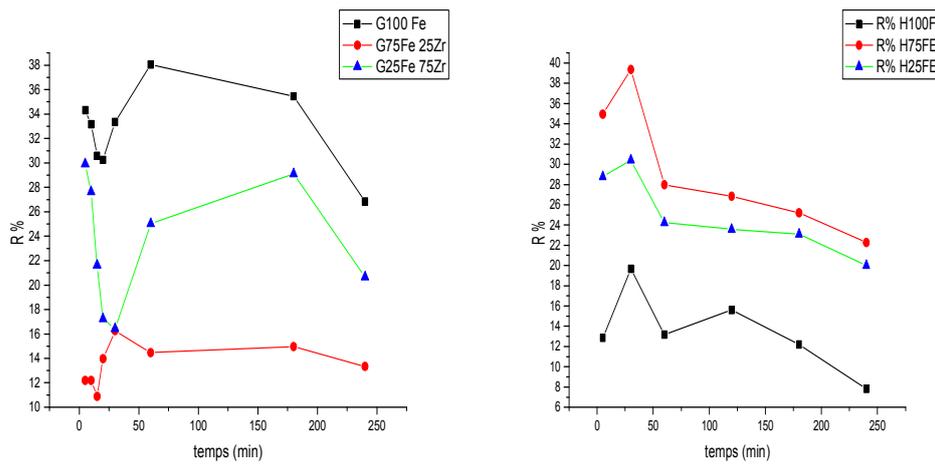
$$\lambda_{Max}=267nm$$



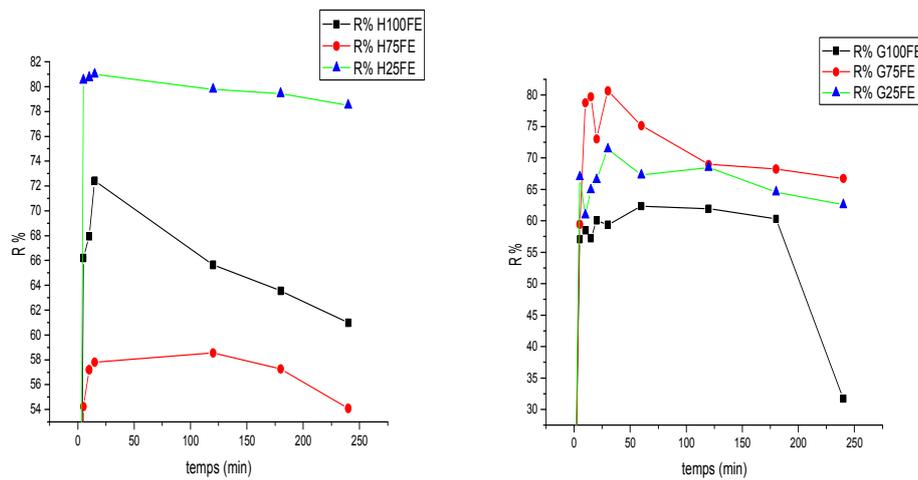
**Figure 3.20 :** Taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3 T= 25°C;  
 $\lambda_{Max}=276$ .

➤ Pour 4-NP

Les résultats de balliage de 4-NP en Ph=7 montrent une absorbance dans deux  $\lambda_{max}$  égale 318nm et 396nm

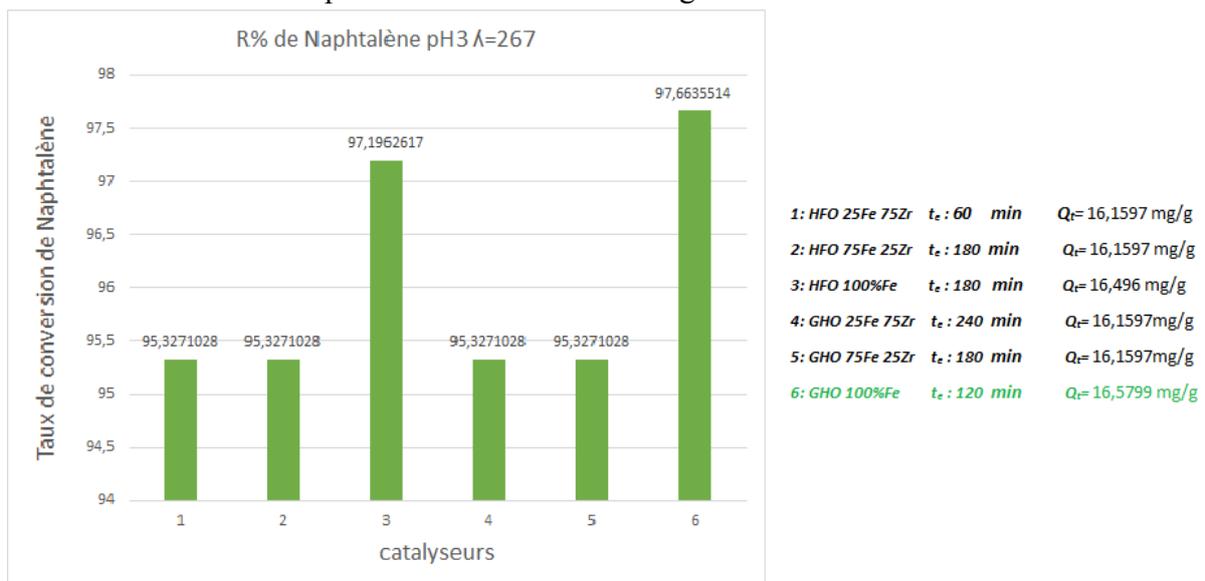


**Figure 3.21 :** Taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7 T= 25°C;  
 $\lambda_{Max}=318$ .

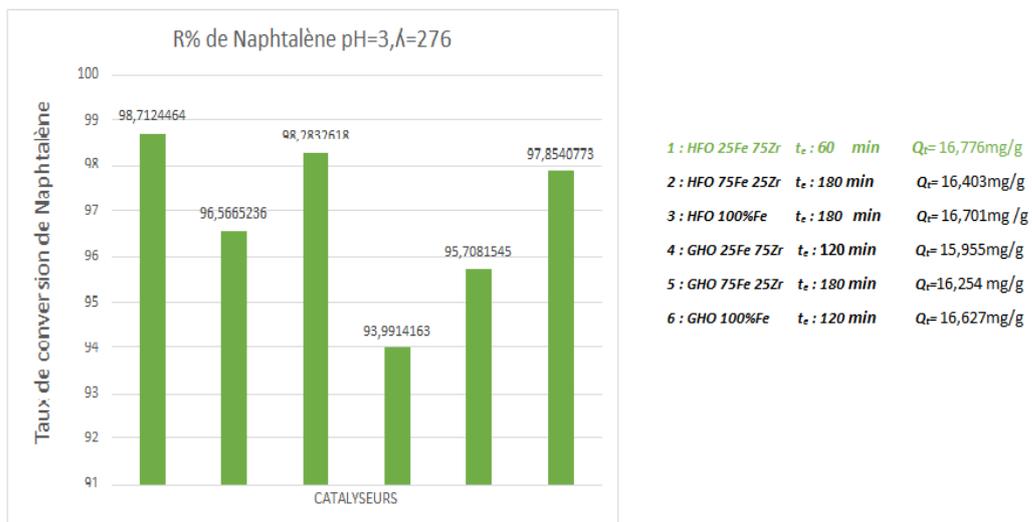


**Figure 3.22** : Taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7 T= 25°C;  $\lambda_{Max}=396nm$ .

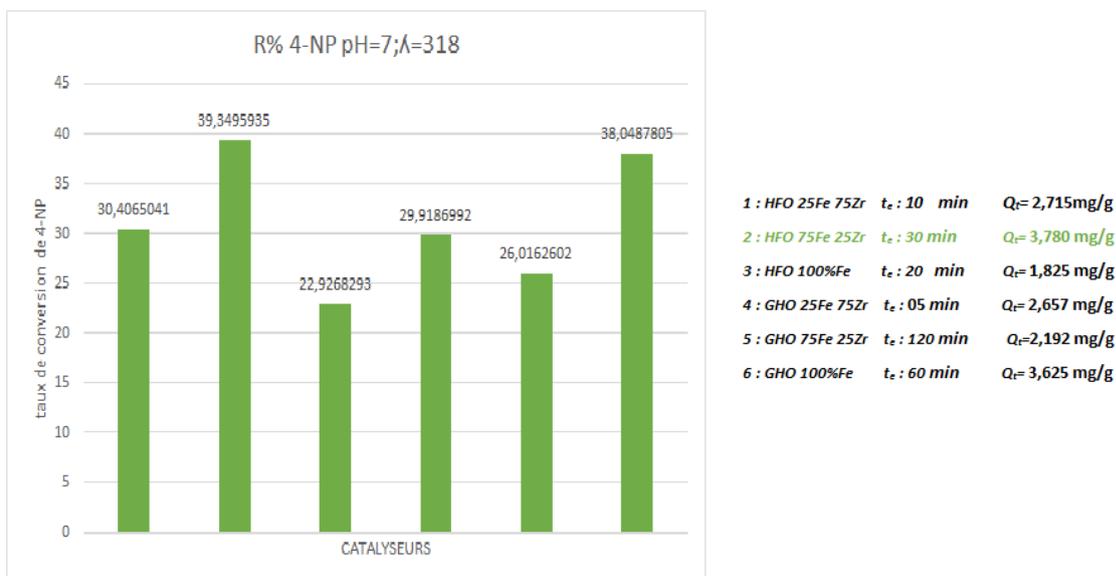
Les résultats de l'étude cinétique suivi l'évolution des taux de conversion de NAPet 4-NP en fonction du temps est résumé dans les histogrammes suivant :



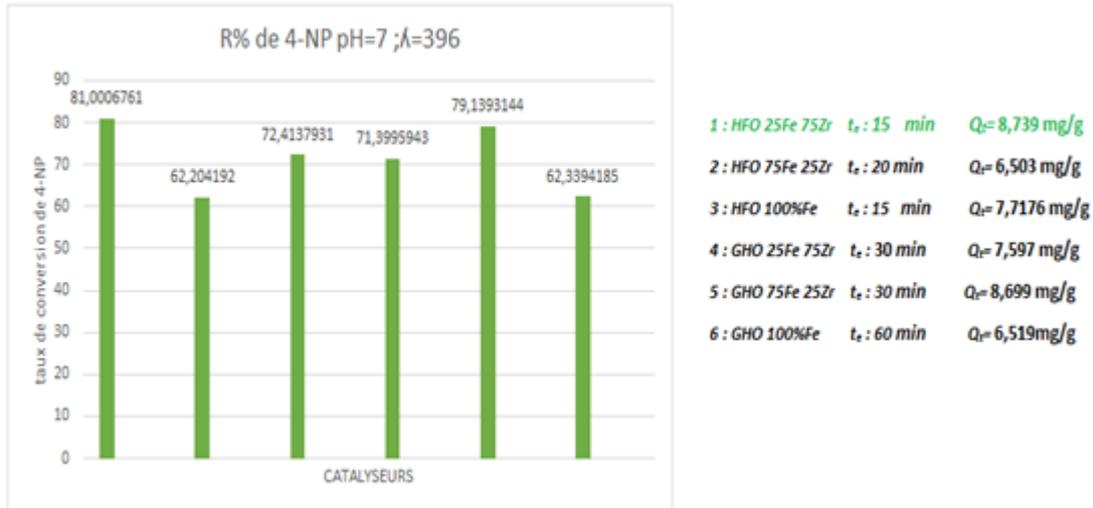
**Figure 3.22** : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3 T= 25°C Pendant un temps t=4h,  $\lambda=267nm$ .



**Figure 3.23** : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH=3, T= 27°C Pendant un temps t=4h, λ=276nm



**Figure 3.24** : Histogramme de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH=7 T= 25°C Pendant un temps t=4h, λ=318nm



**Figure 3.25 :** Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH=7, T= 25°C Pendant un temps t=4h,  $\lambda=396$ nm.

A la lumière des résultats des tests catalytiques présentés ci-dessus, nous constatons que les meilleures performances sont obtenues avec les billes à base de mélange AS-HF-Zr (HFO avec un rapport de 75% Zr + 25% Fe) pour les deux micros polluants traités avec un taux de conversion de NAP de 98.71% et  $Q=16.77$ mg/g dans un milieu acide pH=3 et  $\lambda_{\max}=276$ nm et un taux de conversion de 4-NP 81% et  $Q=8.739$ mg/g dans un milieu neutre pH=7 et  $\lambda_{\max}=396$ nm. Ceci est expliqué par la présence d'une surface spécifique de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  pour l'HFO comparé à  $38 \text{ m}^2/\text{g}$  pour l'agoethite. D'une façon générale dans la catalyse hétérogène la surface spécifique est la propriété clé puisque la réaction catalytique passe au niveau de la surface de catalyseur. Plus que la surface spécifique augmente le taux de conversion augmente.

## CONCLUSION GENIRALE

L'objectif de ce modeste travail est l'étude de l'oxydation catalytique de deux micro polluants susceptibles d'être présents dans les effluents des eaux industrielles telles que le 4-NP et le NAP en utilisant des catalyseurs sous forme des billes gélifiées à base d' (oxy) hydroxyde de fer et de zirconium.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que :

✓ les résultats des cinétiques d'oxydation en systèmes mono composés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 4 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.

✓ Les catalyseurs à base de l'HFO sont potentiellement actifs en oxydation des deux micropolluants étudiés (4-NP ; NAP). Après 15 min d'oxydation, nous avons éliminé 81% de phénol en milieu neutre pH=7 et après 60 min nous avons éliminé 98.71% de naphthalène dans un milieu acide pH=3.

✓ Le pH<sub>pzc</sub> est un paramètre très important dans l'oxydation catalytique car la charge de la surface de l'oxyde en milieu aqueux dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques et des paramètres physico-chimiques de la solution.

✓ Les résultats des tests catalytiques montrent que les billes à base d'alginate et de fer synthétisées sur l'HFO et supporté sur le zirconium sont actives dans la dégradation de NAP en milieu acide qu'a la dégradation du 4-NP.

✓ Dans les conditions de la réaction. La teneur HFO 75% zirconium + 25% fer donne les meilleurs résultats.

✓ La caractérisation au microscope électronique à balayage MEB montre que les billes gélifiées semblent avoir une morphologie ordonnée, et elles ont une structure peu poreuse et de surface qui comportent des cavités.

✓ L'étude comparative des spectres IRTF superposés indique 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.

✓ 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.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

[1] :GAFFOUR, H. (2011). "Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée."

[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(safranine) 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.

[9] : Leila Chabane 2017, these de doctorat « étude physico-mécanique des billes gélifiées Composite à base de montmorillonites ponter, d'alginate et de PVA : Application à l'adsorption dynamique de polluantes organique 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). <sup>13</sup>C-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.

- [16] : Kaas, R.P.R., Campello, F., Arbault, S. and Barbaroux, O., “La culture des algues marines 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.Atomic weights.com)”
- [24] : Barthelemy, 2012; Cornell et Schwertmann, 2003 *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition).

[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 Zhao2016).

[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.

- [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](http://www.Vanhavarbc.fr)
- [39] :Imelik, B. and J. C. Vadrine (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, *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.

- [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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du phénol en milieu aqueux dilué en présence des catalyseurs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CuO supportés sur TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, 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.

[56] Lenoble, V., "Elimination de l'arsenic pour production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants", thèse de doctorat. N°24, Université de Limoges, France, (2003).

[57] Schwertmann, U., Cornell, R.M., "Iron Oxides in the Laboratory, preparation and characterization", 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim, (1996 b).

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

[59] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique, 6ème édition, Dunod, Paris, 2004.

[60] 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.

[61] Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos – Le naphthalène, haut conseil de la santé publique (HCSP), Janvier 2012.

[62] Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts dans site web.

[63] Naphthalene Degradation via Salicylate and Gentisate by Rhodococcus sp. Strain B4Rhodococcus sp. souche B4.



**Figure 2 : pastilleuse de laboratoire pour Préparation les échantillons Analysés en Spectroscopie infrarouge (FTIR)**



**Figure : UV-visible 1700**



**Figure :Spectroscopie infrarouge (FTIR)**



**Figure 3 : La balance utilisée de type (Sartorius)**



**Figure :le pH-mètre utilisé (HANNA HI 2211)**



**Figure :Schéma illustré le dispositif de la réaction d'oxydation catalytique de polluante**



**Figure : HFO 75% nitrate de Zirconium + 25% nitrate de fer**



**Figure : HFO 100% nitrate de fer**



**Figure :Goethite 100% nitrate de fer**



**Figure : billes gélifiées à base d'alginate de sodium + PVA+ Goethite 100%Fe**



**Figure :Photo numérique des billes gélifiées humides à grossissement X1 ; mesure par le pied à coulisse**

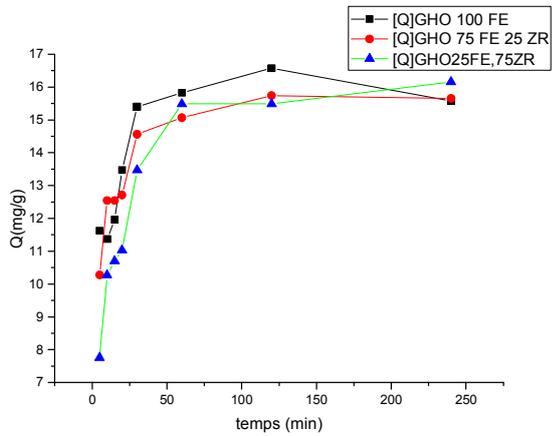


Figure :Q(t) de naphtalène pH=3 ;  $\lambda=267\text{nm}$

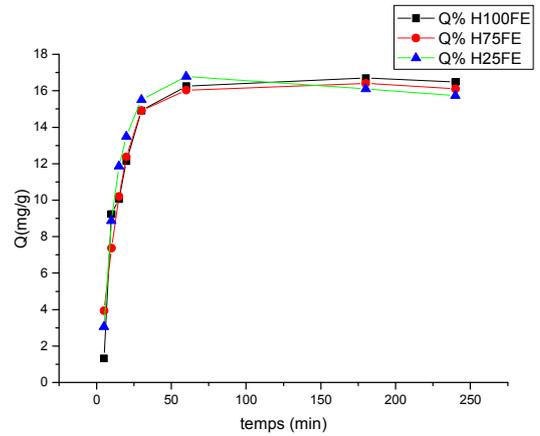


Figure :Q (t) de naphtalène pH=3 ;  $\lambda=276\text{nm}$

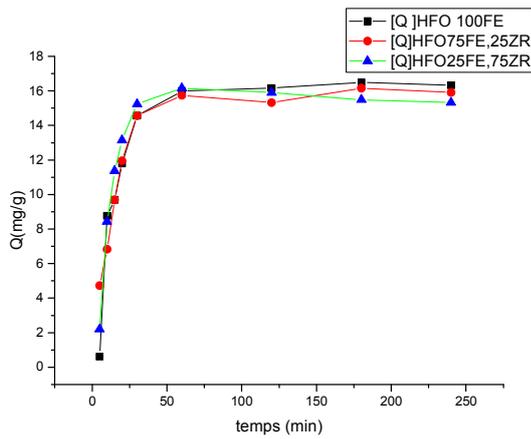


Figure :Q(t) de naphtalène pH=3 ;  $\lambda=267\text{nm}$

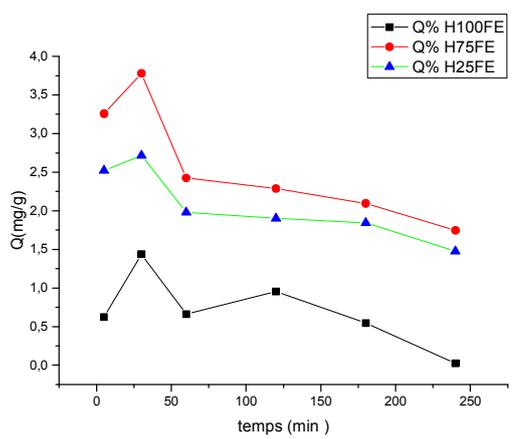


Figure :Q(t) de 4-NP pH=7 ;  $\lambda=317\text{nm}$

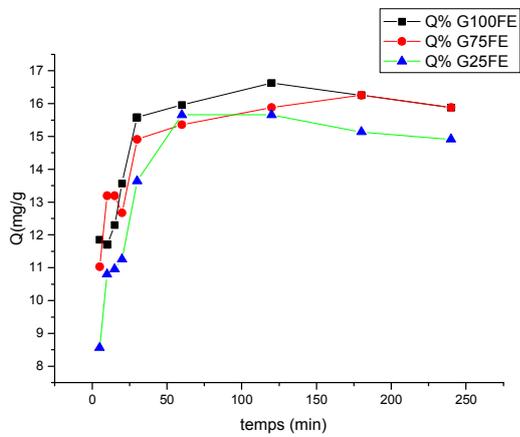


Figure :Q (t) de naphtalène pH=3 ;  $\lambda=276\text{nm}$

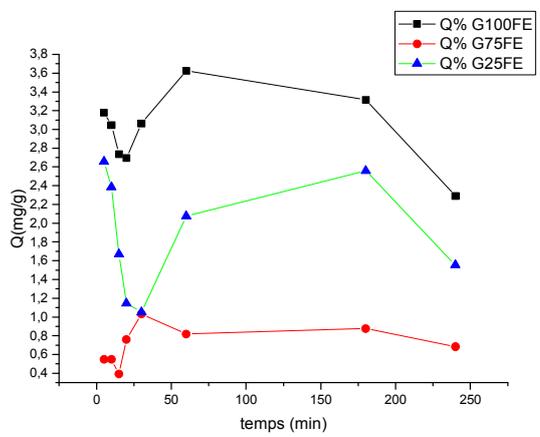


Figure :Q(t) de 4-NP pH=7 ;  $\lambda=317\text{nm}$

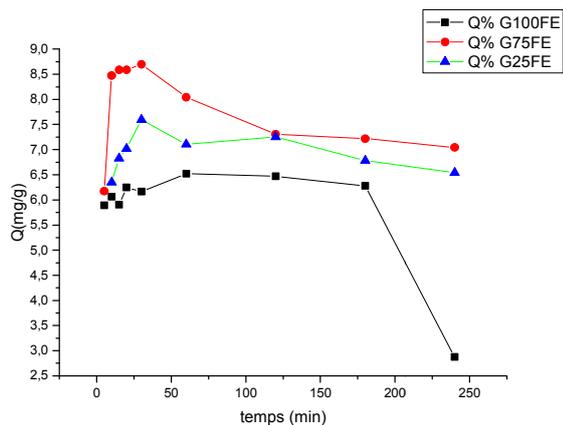


Figure :Q(t) de 4-NP pH=7 ;  $\lambda=396\text{nm}$

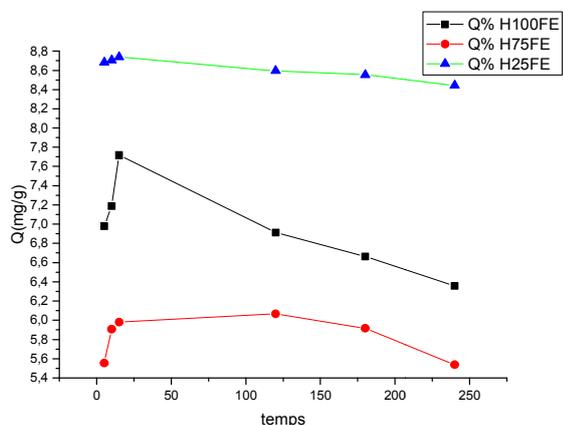


Figure :Q(t) de 4-NP pH=7 ;  $\lambda=396\text{nm}$

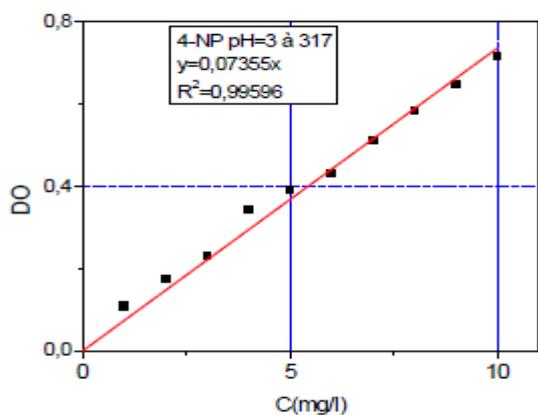


Figure : courbe d'étalonnage de 4-NP; Ph=7;  $\lambda=317\text{nm}$

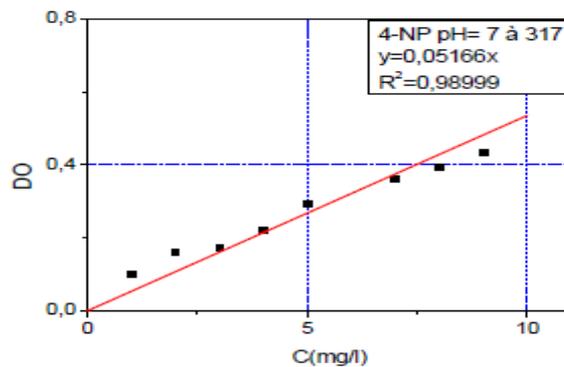


Figure : courbe d'étalonnage de 4-NP; Ph=7;  $\lambda=317\text{nm}$

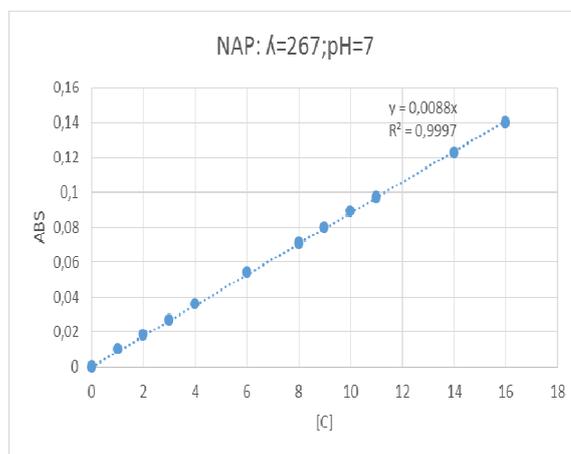


Figure : courbe d'étalonnage de 4-NP; Ph=7;  $\lambda=317\text{nm}$

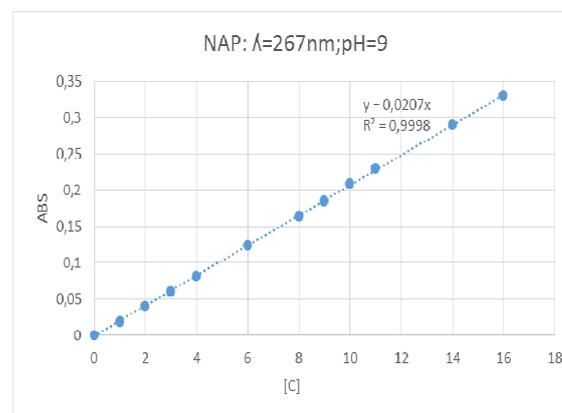
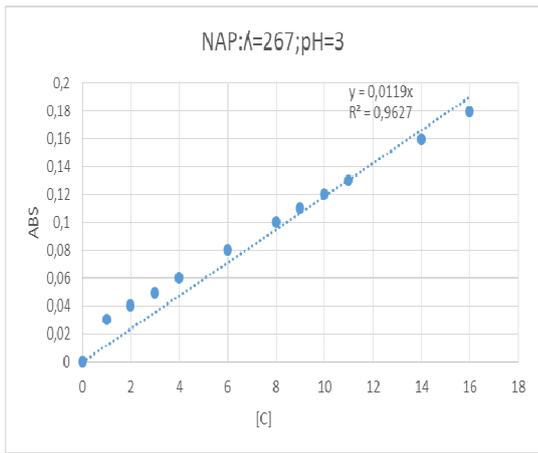


Figure : courbe d'étalonnage de 4-NP; Ph=7;  $\lambda=317\text{nm}$



**Figure : courbe d'étalonnage de 4-NP; Ph=7;  
 $\lambda=317$ nm**