

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 de MASTER

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

**DEGRADATION CATALYTIQUE DU 4-NITROPHENOL
PAR DES GRAINS OXYHYDROXYDE DE FER ET
ZIRCONIUM AU LIT FIX.**

Réalisé par :

M^{elle} BELGHAZI ROUFAIDA.

M^{elle} HAROUN ZOUBIDA.

Encadré par :

M^{me} F. ZERMEN.

Co-promoteur :

M^{elle} H. LOUMI.

Année universitaire 2020/2021

Résumé

L'objectif essentiel de ce travail est l'étude de l'oxydation catalytique du 4-nitrophénol en catalyse hétérogène, en présence de H_2O_2 . Les catalyseurs choisis sont à base des (oxy)hydroxyde de fer et de zirconium en poudre puis transformé en grain à partir de procédé de la granulation humide à haut taux de cisaillement.

Les grains à base de fer supportés sur Zr ont été caractérisés par plusieurs méthodes (IR/TF, DRX, MEB, BET et pH_{pzc}).

L'amélioration de la performance de la colonne de test catalytique sur lit fixe exige de pouvoir prédire les courbes de percée en fonction des divers paramètres du système (la hauteur, la vitesse d'écoulement). Par ailleurs, les résultats de test catalytique en mode continu (en réacteur à lit fixe) montrent globalement que la durée de vie du lit de catalyseur dépend essentiellement de comportement des grains catalytiques préparé dans la réaction d'oxydation. Aussi que pour un faible débit, le temps de percée et de saturation augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة الأكسدة التحفيزية لـ 4-نيتروفينول في التحفيز غير المتجانس، في وجود بيروكسيد الهيدروجين.. تعتمد المحفزات المختارة على مسحوق الحديد وهيدروكسيد الزركونيوم (أوكسي) ثم تتحول إلى حبيبات من عملية التحبيب الرطب بمعدل القص العالي.

تتميز الحبوب التي أساسها الحديد والمدعومة بـ Zr بعدة طرق (BET, MEB, pH_{pzc} , IFTR) يتطلب تحسين أداء عمود الاختبار التحفيزي ذو القاعدة الثابتة القدرة على التنبؤ بمنحنيات الاختراق بناءً على معاملات النظام المختلفة (الارتفاع وسرعة التدفق). علاوة على ذلك، تُظهر نتائج الاختبار التحفيزي في الوضع المستمر (في مفاعل الطبقة الثابتة) بشكل عام أن عمر طبقة المحفز يعتمد بشكل أساسي على سلوك الحبوب المحفزة المحضرة في تفاعل الأكسدة. كما هو الحال مع التدفق المنخفض، يزداد وقت الاختراق والتشبع مع زيادة ارتفاع السرير.

ABSTRACT

The main objective of this work is the study of the catalytic oxidation of 4-nitrophenol in heterogeneous catalysis, in the presence of H_2O_2 . The catalysts chosen are based on powdered iron and zirconium (oxy) hydroxide and then transformed into grain from the wet granulation process at high shear rate.

The iron-based grains supported on Zr have been characterized by several methods (BET, MEB IFTR, pHpzc).

Improving the performance of the fixed bed catalytic test column requires the ability to predict breakthrough curves based on various system parameters (height, flow velocity). Furthermore, the results of catalytic test in continuous mode (infix bed reactor) show overall that the lifetime of the catalyst bed depends essentially on the behavior of the catalytic grains prepared in the oxidation reaction. As with low flow, the breakthrough and saturation time increases with increasing bed height.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions ALLAH, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire 126 au niveau de Département de génie des procédés 22 et aussi une partie des caractérisations au niveau de laboratoire de 13 de l'Université de Saad DAHLAB à BJLD.

Nous adressons le grand remerciement à notre directrice de mémoire Madame Faiza ZERMANE pour avoir accepté la responsabilité d'encadrer dans la réalisation ce travail, pour sa encadrement de très grande qualité, pour sa dévouement, sa patience, sa générosité et sa disponibilité. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de notre plus profonde reconnaissance et de notre plus profond respect.

Nous tenons à témoigner notre profonde gratitude et sincères remerciement à Monsieur Benamar CHEKANE et BOURAS OMAR pour leurs aides précieuses, leurs encouragements, et leurs suggestions qu'elles nous faites pour l'amélioration de ce travail, à Melle LOUMI Hafsa et qui nous énormément aidé et soutenu seconde après seconde dans cette étape très importante et pour les encouragements et la confiance qu'elles nous témoignés tout au long de cette recherche. C'est un plaisir devoir d'exprimer notre gratitudes à tous les personnes ayant contribué, chacun à sa manière, pour le bon déroulement de notre formation

. Nous adressons nos vifs remerciements aux membres du jury qui nous ont faites l'honneur et d'accepté de juger ce travail. Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail en plus particulier à: Mme Zahira, Mr Mourad et Mr TAHAR

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma chère maman que dieu l'accueille dans son vaste paradis

A mon cher papa, décédé trop tôt, qui m'a toujours souvent à ma cotés

A ma sœur : Louiza

*A ma sœur :Djalila et son mari :Nabil et coucous
Akrem,Israa,Marya*

A tout la famille Belghazi, El Melali qui m'a soutenu de prés et de loin.

A très chère binôme<<Zoubida>> et sa famille.

Tous mes amis les plus proches de moi :

Sarah, Wafa, Khadidja.

A tous mes collègues de GC.

A tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

ROUFAIDA

Dédicaces

A l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master, Ce travail est dédié à mon père Ahmed décédé trop tôt, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde

Il est naturel que ma pensée la plus forte aille vers ma mère, à qui je dois la vie et une part essentielle de ma personnalité. Qu'elle sache que l'amour qu'elle me donne continue à m'animer et me permet d'envisager l'avenir comme un défi.

A mes beaux-frères Abd El Kader et Hachemi, vous trouvez dans ce travail l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude, et que dieu vous préserve bonne santé et longue vie

A ma chère sœur: Siham et son mari: Ishak et le coucou Yasser.

À toute la famille

A ma chère binôme Roufaïda Belghazi, qui a eu la patience de me supporter durant ce mémoire.

À tous mes amies: Baya, Nesrine, Ibtissem, Wafa, Sarah, Madjid.

A ma soeur Hafsa

A Tous la promotion 2021

À tous ceux qui connue Haroun Zoubida

TABLE DES MATIERS

RESUME

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.1. Généralités sur les oxyhydroxydes de fer.....	3
1.1.1. Origine.....	3
1.1.2. Définition.....	4
1.1.3. Importance et intérêt des oxydes de fer.....	5
1.1.4. Classification des oxyhydroxydes de fer.....	6
1.2. Aperçu sur le procédé de granulation.....	9
1.2.1. Procédés de la granulation humide.....	9
1.3. Notions de base sur la catalyse hétérogène.....	12
1.3.1. Définition.....	12
1.3.2. Mécanismes réactionnels de la catalyse hétérogène.....	13
1.3.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	14
1.3.4. Classification des réactions catalysées.....	15
1.4. Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique des phénols	15
1.5. Utilisation des oxyhydroxydes de fer et zirconium dans le domaine de catalyse.....	17

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Introduction.....	21
2.2. Préparation des oxyhydroxydes de fer en poudre.....	21
2.2.1. Goethite.....	21
2.2.2. Hydroxyde de Fer amorphe (HFO).....	21
2.3. Préparation des catalyseurs.....	22
2.3.1. Protocole de préparation des catalyseurs à base de goethite en poudre.....	22
2.3.2. Protocole de préparation des catalyseurs à base de HFO en poudre.....	22
2.4. Préparation des catalyseurs à base d'HFO et goethite et de zirconium sous forme grains.....	23
2.4.1. Méthode de préparation.....	24

2.5. Méthodes de caractérisation de différents supports préparés (en poudre et en grains).....	25
2.5.1. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
2.5.2. Analyse minéralogique L'analyse.....	26
2.5.3. Mesure de la surface spécifique (BET).....	26
2.5.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	27
2.5.5. Test de friabilité.....	27
2.5.6. Test de tassement.....	27
2.5.7. Détermination du Point Zéro Charge (PZC).....	28
2.5.8. Spectrophotométrie UV-Visible.....	29
2.6. Test catalytique sur lit fixe en système dynamique.....	29
2.6.1. Aperçu sur le polluant utilisé.....	29
2.6.2. Protocole expérimental.....	30
2.6.3. Influence des conditions opératoires.....	31
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSI.....	33
3.1. Introduction.....	33
3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	33
3.2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	33
3.2.2. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	35
3.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	37
3.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
3.2.5. pH du point de charge zéro (pHpZC).....	42
3.2.6. Caractérisation des grains.....	43
3.3. Résultats de test catalytique.....	44
3.3.1. Effet de débit d'alimentation.....	45
3.3.2. Effet de la hauteur du lit.....	47

CONCLUSION..... 48

REFERENCES

Liste des figures

Liste des figures

Figure 1.1 : Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer.....	4
Figure 1.2: Représentation schématique du l'octaèdre Fe (O, OH) ₆	5
Figure 1.3 : Diagramme (E-pH) du système fer-eau.....	6
Figure 1.4 : Structure de la goethite α -FeO(OH).....	7
Figure 1.5 : Procédé de granulation humide en lit fluidisé.....	10
Figure 1.6 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement.....	11
Figure 1.7 : Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonnée de réaction.....	13
Figure 2.1: Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.....	23
Figure 2.2: Les étapes de la granulation humide des différents catalyseurs.....	25
Figure 2.3 : Formule chimique de 4-nitrphénol.....	30
Figure 2.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans le test catalytique sur lit fixe en système dynamique.....	31
Figure 3.1 : Spectres IRTF des (oxy) hydroxydes préparées.....	31
Figure 3.2 : Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour goethite.....	34
Figure 3.3 : Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour HFO.....	34
Figure 3.4 : Spectre de diffraction X des solides à base goethite.....	37
Figure 3.5 : Spectre de diffraction X des solides à base HFO.....	37
Figure 3.6: Images MEB montrant la morphologie des deux oxyhydroxydes de fer Préparés A : Goethite ; B : HFO.....	39
Figure 3.7: Images MEB montrant la morphologie des quatre supports A: 25GFe75Zr, B: 75GFe25Zr, C: 25HFe75Zr, D: 75HFe25Zr.....	39

Figure 3.8: Spectres MEB de différents supports sous forme grains A: 25GFe75Zr, B: 75GFe25Zr, C: 25HFe75Zr, D: 75HFe25Zr.....	40
Figure 3.9 : pHpzc pour 75HFe25Zr.....	42
Figure 3.10 : pHpzc pour 25HFe75Zr.....	42
Figure 3. 11: pHpzc pour Goethite.....	42
Figure 3.12: pHpzc pour HFO.....	42
Figure 3.13 : pHpzc pour 75GFe25Zr.....	43
Figure 3.14 : pHpzc pour 25GFe75Zr.....	43
Figure 3.15: Effet du débit d'écoulement du 4-NP sur la courbe de percée pour le HFO.....	45
Figure 3.16 : Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée pour le HFO.....	47

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer.....	8
Tableau 2.1 : Présentation des différents catalyseurs préparés.....	23
Tableau 2.2 : Conditions opératoires utilisées dans la granulation.....	24
Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées dans le test catalytique en système dynamique	32
Tableau 3.1: Valeurs de surface spécifique des catalyseurs préparés sous forme grains.....	36
Tableau 3.2 : Valeurs de la surface spécifique de HFO et Goethite dans la littérature.....	36
Tableau 3.3: Compositions minéralogiques des quatre catalyseurs obtenues par MEB/EDS.....	41
Tableau 3.4: Valeurs des points isoélectriques de catalyseurs.....	43
Tableau 3.5: Résultats pharmaco-techniques.....	44

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

BET: Brunauer Emmett et Teller

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Fe: Fer

HFO: Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite)

H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène.

KBr: Bromure de potassium.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

pH: potentiel d'hydrogène.

pK_a: constante de dissociation

PZC: le point de charge zéro.

Zr: Zirconium

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

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

°C: Degrés Celsius.

4-NP: 4-nitrophénol

CaO : oxyde de calcium

FeO : oxyde de fer.

α - FeOOH : la goethite

FTIR: Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

X (DRX): Analyse par diffraction des rayons

IC: Indice de Carr

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants. A long terme tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, sera une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents industriels.

Ces produits rejetés dans l'environnement par voie directe ou indirecte peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. Ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et toxiques parce qu'ils sont principalement des composés organiques phénoliques, des organochlorés, des organoazotés, des hydrocarbures, etc. Le 4-nitrophénol (4-NP), est un exemple de polluant organique qui se trouve dans les eaux usées et les sols contaminés. Ce polluant rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur coloré et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthyl-parathion). [1]

L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le 4-nitrophénol dans la première classe des produits dangereux, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Le 4-NP a un effet nuisible sur la santé publique ; il est mutagène, cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire. [2]

Du point de vue traitement, de nombreuses techniques sont utilisées aujourd'hui pour la décontamination des eaux polluées. Ces techniques sont l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption et le test catalytique qui est considérée comme étant l'une des technologies les plus attractives.

L'objectif de notre étude est de synthétiser d'abord des catalyseurs sous forme des grains à base de mélange d'oxyhydroxydes de fer (particulièrement l'HFO et la goethite) et le zirconium ensuite d'étudier le test catalytique de 4-nitrophenol en système dynamique sur un lit fixe.

Ce mémoire est dévissé en 3 chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les catalyseurs à base d'oxyhydroxydes de fer et la technique de granulation.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Le mode opératoire, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, le catalyseur et réacteur catalytique utilisé y seront présentés :
 - Synthèse des catalyseurs à base d'HFO et goethite et de zirconium sous forme grains à différents rapports.
 - Caractérisation des supports solides élaborés par (DRX,IRTF, BET, MEB, pHpzc, friabilité, test de tassement).
 - Application sur le test catalytique sur lit fixe en système dynamique.
- ✓ Le troisième Chapitre est consacrée à la présentation des discussions des différents résultats obtenus relatifs à :
 - Caractérisation des supports solides par DRX, BET, IR/TF, MEB avec analyse chimique, friabilité, le test de tassement des grains préparés.
 - Du point de vue application, ces grains ont été utilisés dans les tests catalytiques en système dynamique et des courbes de percée obtenus en mode dynamique.

Enfin nous avons terminé par une conclusion générale achève ce travail de recherche.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités sur les oxyhydroxydes de fer

1.1.1. Origine des oxyhydroxydes de fer

Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [3.4].

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'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [3].

Les oxyhydroxydes de fer sont très répandus dans les sols, ils contribuent à leur coloration. A température ambiante, la goethite et l'hématite sont stables, l'une ou l'autre de ces formes apparaissant suivant le degré d'humidité, alors que l'épidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés, ou il y a présence des ions Fe(II) dissous [5].

En milieu marin, les oxyhydroxydes de fer sont principalement identifiés dans les nodules ou couches de ferromanganèse se formant à l'interface sédiment/eau, généralement suite à des processus diagénétiques. Dans les milieux fluviaux, les oxyhydroxydes de fer sont amorphes ou peu ordonnés, comme la ferrihydrite et la ferroxihite [6].

Il existe plusieurs modes de synthèse sont répertoriés dans la littérature, la Figure 1.1 résume les principales méthodes de synthèse et des oxydes et oxyhydroxydes de fer.

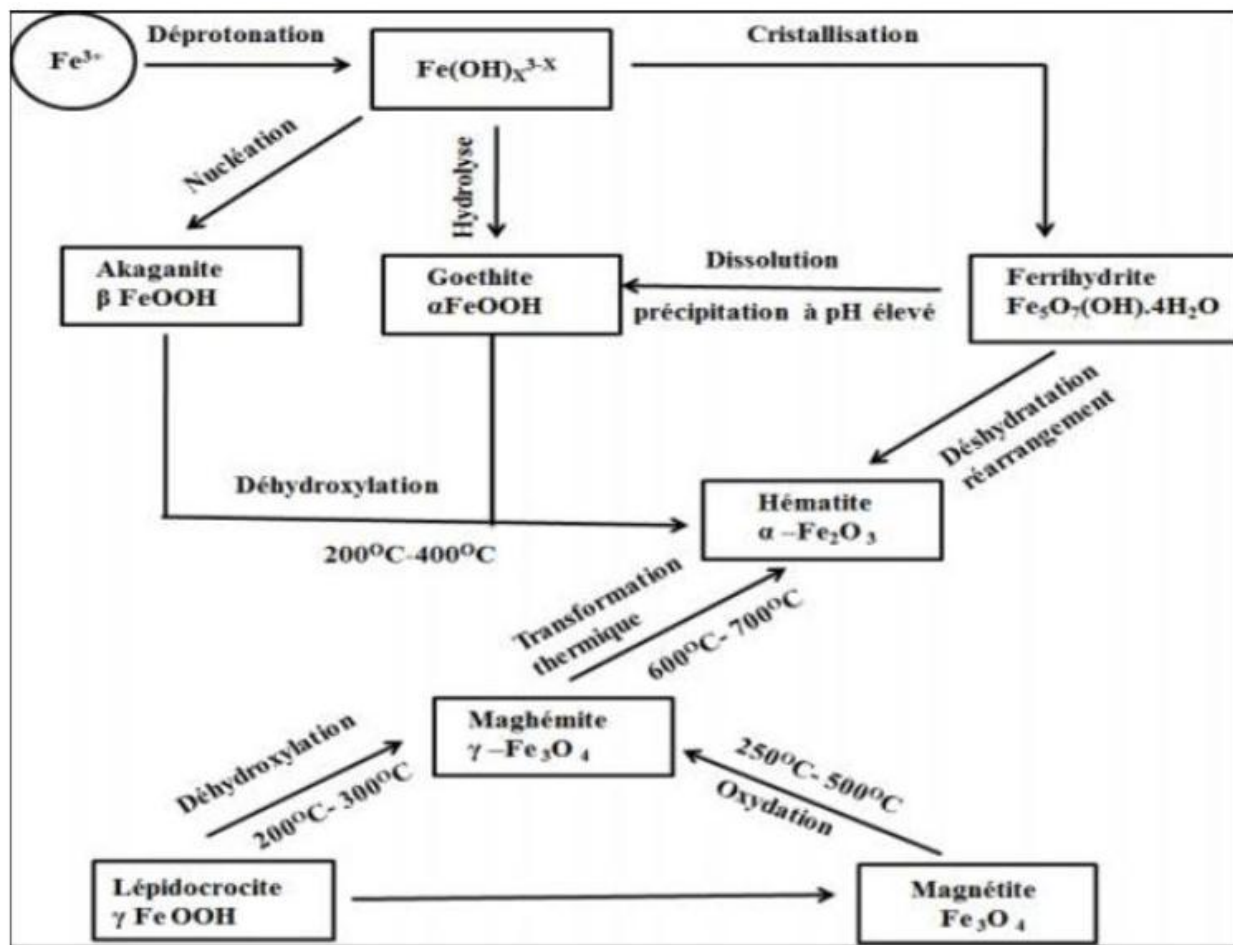


Figure 1.1 : Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer [7]

1.1.2. Définition des oxyhydroxydes:

De manière générale, un oxyde est un composé chimique constitué d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif. Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire (eau, dioxyde de carbone) ou cristallin avec une structure qui va d'une forte ionicité (CaO, ONa₂) à des solides semi-conducteurs (FeO) [8].

L'Oxyhydroxyde de fer (III) est un composé chimique de formule FeO(OH) sous forme anhydre. Il s'agit d'un oxyde hydroxyde de fer à l'état d'oxydation +3.

L'unité structurale des oxydes et oxyhydroxydes de fer est l'octaèdre Fe (O, OH)₆ (Figure 1.2). Ces octaèdres peuvent être liés par leurs sommets, leurs arêtes ou leurs faces [9.10]. Les différences entre les oxydes et les oxyhydroxydes, résident

dans le mode d'assemblage des unités octaédriques et dans le degré d'oxydation du fer.

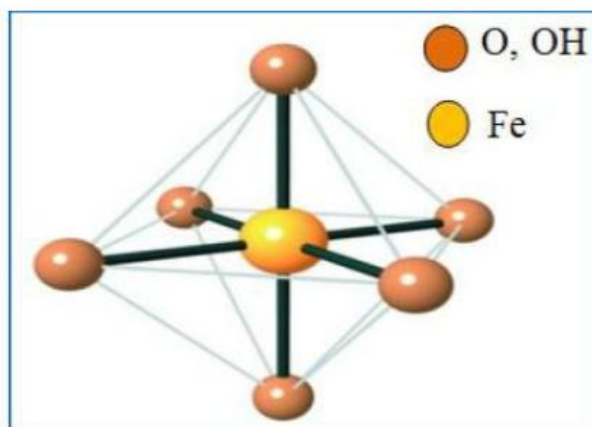


Figure 1.2: Représentation schématique du l'octaèdre Fe (O, OH)₆.

1.1.3. Importance et intérêt des oxydes de fer :

Près de 80 % des éléments chimiques sont en effet des métaux (sauf l'or) et tous se combinent de façons variées à l'oxygène. L'oxygène et les métaux, réunis, constituent près de 75 % de la masse de la croûte terrestre où le fer représente 5.9 % [11].

Les oxydes de fer tiennent une place très particulière dans l'environnement par leur abondance et leur capacité à limiter la migration des polluants dans de nombreux écosystèmes ainsi qu'à réguler la distribution des nutriments aux plantes (Phosphore, nitrates, sélénium) [12].

Ce sont des matériaux extrêmement importants pour de nombreuses industries, du fait de leur non-toxicité et leur bas coût de production : pigments inorganiques naturels (utilisés dès la préhistoire), minerais pour la sidérurgie, matériaux de base pour la constitution d'aimants permanents.

Les hydroxydes de fer font l'objet de recherches appliquées dans quatre grands secteurs compte tenu de leurs caractéristiques qui ont entre autre un fort pouvoir de coloration des matériaux ,de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à vis de nombreux éléments.

1.1.4. Classification des oxyhydroxydes de fer :

Selon Guo et Barnard (2013), il existe 14 espèces d'oxydes de fer, dont 10 présentes dans la nature. Les plus abondantes sont la goethite (α -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄), suivies du ferrihydrite (Fe₁₀O₁₄(OH)₂), la maghémite (γ -Fe₂O₃) et la lépidocrocite (γ -FeOOH) [13].

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer sont stables en milieu alcalin et se produisent par précipitation des ions Fe²⁺ et Fe³⁺. La Figure (1.3) représente le diagramme potentiel-pH du système fer-eau. Il traduit l'existence de deux composés solides stables dans l'eau, la magnétite (Fe₃O₄) et la goethite (α -FeOOH) qui sont couramment observées sur les matériaux ferreux. Généralement, à température ambiante, la goethite et l'hématite sont stables, alors que la lépidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés, où il y a présence des ions Fe(II) dissous

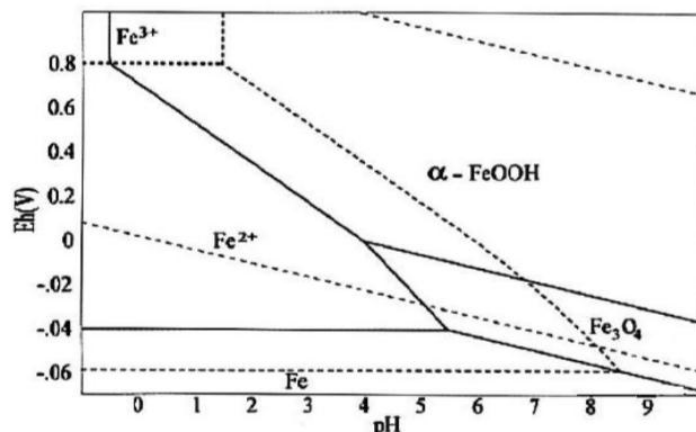


Figure 1.3 : Diagramme (E-pH) du système fer-eau

A. La goethite

La goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science du sol et dans la science de l'environnement et la technologie.

La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un oxyhydroxydes de formule α -FeO(OH) appelé Goethite. Dans les

anciens textes de minéralogie, la goethite était aussi appelée « fer aciculaire », car elle se présente souvent en agrégats de fins cristaux [8].

La goethite appartient à la classe des hydroxydes elle est chimiquement constituée de fer, d'oxygène et d'hydrogène. Elle contient en général plus de 63% de fer. Elle cristallise dans le système orthorhombique le plus souvent en prismes, parfois très allongés, moins fréquemment en formes aplaties, constituées de fines tablettes. [15]

La goethite se présente plus communément en masses compactes, à la structure radiée ou terreuse. Sa couleur est normalement brun noirâtre dans les cristaux, rougeâtre ou jaune-brun dans les masses compactes, de brun jaunâtre à jaune-ocre dans les variétés terreuses. La couleur de la poudre et de la traînée sur porcelaine poreuse est jaune-brun [15].

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

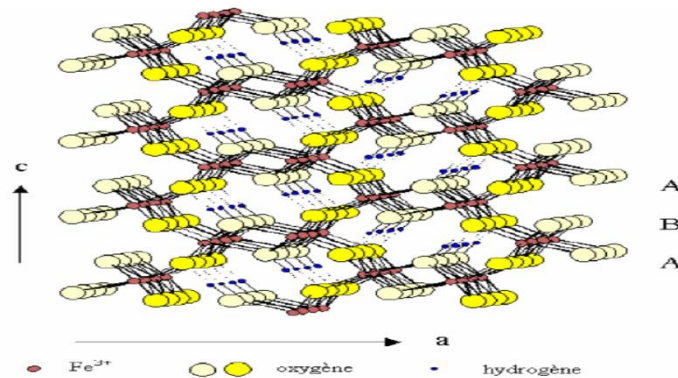

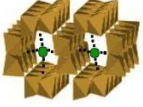
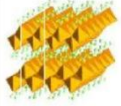

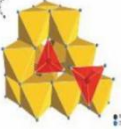

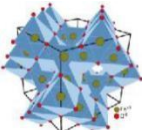
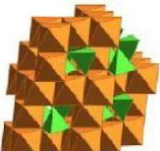


Figure 1.4 : Structure de la goethite α -FeO(OH).

Le tableau ci-dessous représente les types des oxydes/oxyhydroxydes et leurs caractéristiques.

Tableau 1.1 : Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

Nom	Formule	Structure	Degré d'oxydation	Couleur
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	 Orthorhombique	III	Marron-rouge jaune
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	 Orthorhombique	III	Marron jaune
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	 Orthorhombique	III	Rouge jaune
Feroxhyte	$\delta\text{-FeOOH}$	 Hexagonal	III	Rouge marron foncé
Ferrihydrite	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	 Désorganisée	III	Rouge marron foncé
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	 Rhomboédrique	III	Rouge
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	 Tétraédrique	III	Rouge-marron
Magnétite	Fe_3O_4	 Cubique	II/III	Noir

B. Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO :

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III), de structure désordonnée, rencontré couramment dans le milieu naturel (eaux, sols, sédiments). Elle précipite en milieu aqueux lorsqu'il y a une oxydation rapide de Fe^{2+} (soluble) et en Fe^{3+} (insoluble) ou par neutralisation rapide d'un milieu acide contenant du Fe^{3+} dissous. C'est un matériau nanocristallin intrinsèque [16].

Elle est souvent un précurseur important pour la formation des oxyhydroxydes comme la goethite (α - FeOOH) et l'hématite (α - Fe_2O_3) [17]. Les valeurs de la solubilité de la ferrihydrite sont dans le domaine de 37~39 g/l [17].

La ferrihydrite est considérée comme une phase métastable par rapport à la goethite et l'hématite qui sont plus cristallines. Sa transformation en ces oxyhydroxydes plus stables est généralement associée à un relargage des éléments toxiques piégés à sa surface [18, 19].

1.2. Aperçu sur le procédé de granulation

Selon l'encyclopédie de la technologie pharmaceutique, la granulation est un procédé d'agrandissement de taille par lequel de petites particules s'agglomèrent dans de plus grands

agrégats solides plus ou moins résistants et plus ou moins poreux appelés granulés ou grains[20]. Le procédé de la granulation des particules solides sous forme de poudre peut être divisé en deux principales catégories à savoir :

- Granulation humide : on utilise généralement un liquide comme phase liante pour faciliter l'agglomération des particules primaires de la poudre.
- Granulation sèche : est une opération effectuée d'une action mécanique.

1.2.1. Procédés de la granulation humide

Dans le domaine de la granulation humide, on retrouve quatre types de granulation ; le mélangeur-granulateur, le granulateur à lit fluidisé, le granulateur de tambour et le granulateur de casserole. Les granulateur, les plus communément utilisés dans les industries pharmaceutiques, alimentaires et agricoles sont le granulateur à lit fluidisé et le mélangeur granulateur [21].

A. Granulateur à lit fluidisé

La fluidisation est un procédé qui est utilisé depuis les années 1940. Elle est largement utilisée dans de nombreuses applications industrielles notamment dans l'industrie pharmaceutique grâce aux travaux de wurster en 1960 [21]

La granulation des particules en lit fluidisé est un procédé de mise en contact de trois phases : solide, liquide et gaz. C'est un procédé complexe qui rassemble des étapes simultanées et compétitives telles que le mélange, la pulvérisation, le mouillage, le séchage, etc. Le principe de l'opération est relativement simple ; les particules solides sont mises en suspension dans le lit par un courant d'air chaud et une solution contenant le liant est injectée au sein de celui-ci (figure 1.5). La chaleur nécessaire pour évaporer le solvant est apportée par l'air de fluidisation. Cette technique a l'avantage de réaliser plusieurs opérations telles que le mouillage, le mélange et le séchage dans le même appareil.

La solution liante généralement sous forme d'une suspension ou d'un soluté dissout dans un solvant, est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes au sein du lit fluidisé.

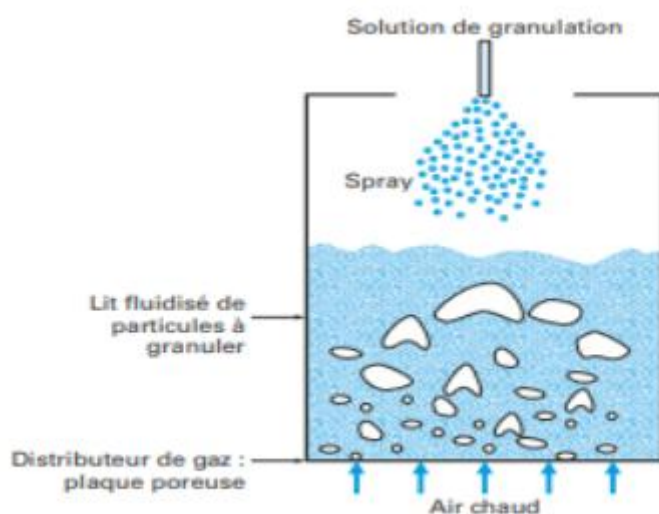


Figure 1.5 : Procédé de granulation humide en lit fluidisé

B. Mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement

Le premier mélangeur-granulateur utilisé dans l'industrie pharmaceutique, au début des années 1970, est celui de l'odige. Ce mélangeur (figure 1.6) est constitué d'un cylindre horizontal équipé d'un axe central et une charrue contenant des lames tournant à des vitesses relativement élevée [3].

Les granulateurs à fort taux de cisaillement utilisent une action mécanique pour assurer le mélange de la poudre par un effet de cisaillement. Dans la majorité des cas, cette action

est induite par le mouvement d'un mobile d'agitation composé d'un ensemble de pales rotatives à axe horizontal ou vertical.

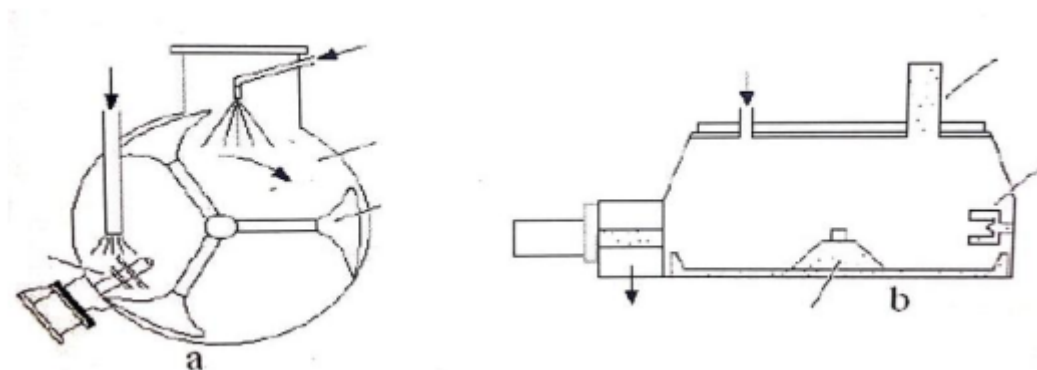


Figure 1.6 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement ;
(a) : horizontal et (b) : verticale [24]

Le cisaillement permet d'obtenir des particules plus denses et sphériques que la granulation en lit fluidisé, l'utilisation de ce procédé s'est considérablement développée ces dernières années avec une technicité accrue.

➤ Avantages et inconvénients du mélangeur granulateur

Le mélangeur-granulateur à taux de cisaillement élevé offre de nombreux avantages tels que [22]:

- Faible consommation de la solution liante comparée à la granulation en lit fluidisé

- Possibilité de granuler des poudres cohésives, pratiquement difficiles à fluidiser et à agglomérer en lit fluidisé
- Opération de courte durée
- Possibilité de contrôler la porosité des agglomérats en faisant varier la vitesse de rotation ainsi que le temps de mélange,

Par ailleurs, ce procédé reste confronté à certains inconvénients notamment :

- Dégradation mécanique des granulés et des particules fragiles sous l'effet de l'agitation,
- Difficulté de contrôler le processus de granulation telle que la quantité de liquide critique. Ce phénomène peut conduire au sur-mouillage (prise en masse) et par conséquent à une granulation non contrôlée.

1.3. Notions de base sur la catalyse hétérogène

1.3.1. Définition

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est solide alors que les réactifs et produits sont liquides ou gazeux. Ce type de réaction est essentiellement régi par la surface spécifique du catalyseur. Ainsi le but recherché est d'avoir des matériaux poreux avec une surface de pores la plus grande possible ou des métaux finement divisés. Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, notamment pour la facilité de séparation des produits et du catalyseur.

Les grands procédés industriels en catalyse hétérogène sont le craquage, les oxydations et les polymérisations d'alcènes, les hydrogénations.

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 [22].

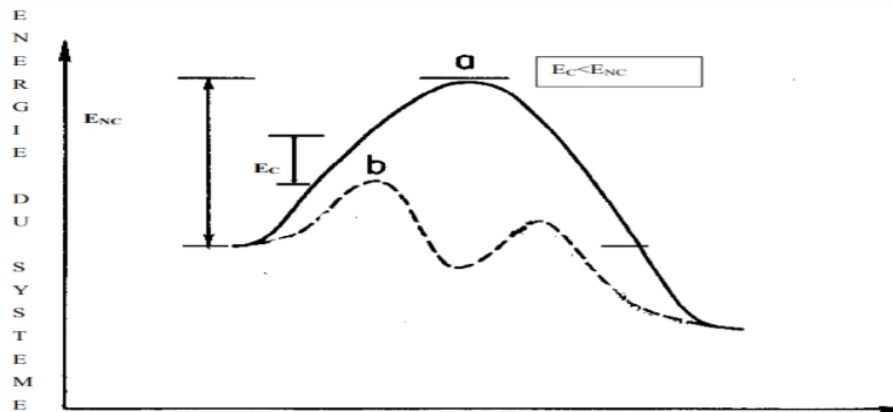


Figure 1.7 : Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonnée de réaction

a : réaction non catalysée.

b : réaction catalysée.

1.3.2. 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. 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 des forces d'interactions moléculaires regroupées sous l'appellation force de van der Waals. Ce mode de liaison n'est pas suffisant pour la catalyse [23].

B. 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 [23].

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

- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood : l'interaction se fait entre deux molécules ou atomes à l'état adsorbé.

- Mécanisme de Rideal-Eley : l'interaction se produit entre une molécule de phase gazeuse et une à l'état adsorbé.

C. l'étape de la désorption :

Tout comme la première étape qui consiste 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 [23].

1.3.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs :

Les catalyseurs présentent les caractéristiques suivantes :

A. Activité :

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction [24]. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

B. Sélectivité :

Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réaction différents selon la façon de les utiliser. Aussi, si l'on souhaite fabriquer un produit déterminé dans un état assez pur, on a intérêt à mettre en œuvre un catalyseur spécifique de la réaction qui conduit au produit cherché. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés.

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On

définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

C. Stabilité :

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif.

1.3.4. Classification des réactions catalysées :

Les différents types de catalyse sont couramment identifiés selon trois classifications :

- Catalyse homogène, si le catalyseur est dans la même phase que le milieu réactionnel.
- Catalyse hétérogène, si le catalyseur n'est pas dans la même phase que le milieu réactionnel.
- Catalyse enzymatique, si le catalyseur est une enzyme.

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

Les différents travaux relatifs à l'oxydation de phénol en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène, ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme le débit et la hauteur, la nature de des différents catalyseurs utilisés. Nous citons dans ce qui suit certains travaux :

Lahbabi, N., M. Hajjaji, et al, [25] ont étudié l'oxydation du phénol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine, En utilisant des catalyseurs à base de fer et de cuivre dont l'oxydation a été 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 le phénol a été totalement éliminé avec un taux d'élimination de 80% et un abattement en de 60%.

L'Élimination du 4-Nitrophenol a été étudiée par Gaffour, H., [26] par des procédés d'oxydation avancée dans le but de contribuer à l'étude de la dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. En travaillant à une température ambiante. Les résultats trouvés montrent d'un que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour la minéralisation du 4-Nitrophénol, d'un autre coté le procédé Fenton montre que le rendement de dégradation et le taux d'abattement augmentent avec l'augmentation du rapport R et du temps du traitement, et que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est celui d'UV/H₂O₂/Fe²⁺.

Aryal, C., [27] a effectué l'élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif en étudiant l'interaction oxydation-adsorption. Divers charbons commerciaux, mais aussi issus de boues activées, ont été caractérisés avant et après oxydation. L'étude comparative en oxydation catalytique de 4 CA commerciaux en grains montre une désactivation intense sur les premières utilisations, puis une stabilisation. Enfin, les essais de faisabilité du procédé de régénération oxydante ont été effectués sur des effluents industriels. La régénération du charbon actif comme adsorbant est moins limitée qu'avec des mélanges de phénols substitués.

La réaction de photo-Fenton en phase hétérogène a été étudiée par F. Martinez et al [28]. L'élimination du phénol en solution aqueuse est effectuée à température ambiante, sous irradiation UV-vis (313 nm) à un pH neutre. La concentration en peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans la stabilité du catalyseur. A 0.5g/L du catalyseur, un abattement total du phénol, ainsi qu'une remarquable minéralisation organique sont observés.

Idrissi, M., Y. Miyah, et al, [29] 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.

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 al. [30] A 90°C et sous pression atmosphérique, une élimination totale du phénol et une diminution significative du taux abattement ont été obtenues.

Zerrouq, F., A. Kherbeche, et al. [31] 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.

1.5. Utilisation des oxyhydroxides de fer et zirconium dans le domaine de la catalyse

Takuya Yoshikawa et al ont étudié la conversion de glycérol en produit chimique utile qui a été examinée en utilisant un catalyseur zircone-oxyde de fer. Une solution aqueuse de glycérol a été utilisée comme charge d'alimentation, et la réaction catalytique a été effectuée dans un réacteur à flux fixe à 623K sous pression atmosphérique. Des produits chimiques utiles par exemple du propylène, de l'alcool allylique, des acides carboxyliques et des cétones, ont été obtenus à partir de la solution aqueuse de glycérol. La réaction s'est avérée impliquer une série de réaction consécutive, avec de l'alcool allylique et des acides carboxyliques comme intermédiaires de réaction qui ont été convertie en propylène et cétones, respectivement. De plus le catalyseur avait une activité élevée et stable dans la réaction d'une solution de glycérol à 50% en poids.[32]

Les réseaux de nanotubes ZrO_2 a été obtenue par Xixin Wang et al, qui ont été préparé par la méthode d'anodisation dans un mélange de formamide et de glycérol (contient 1% en poids NH_4F et 1% en poids de H_2O). Les catalyseurs ont été obtenus par imprégnation de nanotube de zircone avec une solution aqueuse de sulfate de zirconium suivi d'une calcination sous air à haut température. La morphologie et la structure des nanotubes et des catalyseurs ont été caractérisé par microscopie

électronique à balayage, des fractions des rayons X et analyse spectrale infrarouge. Divers facteurs qui affectent l'activité catalytique ont été étudiés en détails. Un pourcentage de conversion d'estérification de 97.6% a été atteint pour catalyseur préparé avec des supports de zircone qui ont été prétraités à 500 °C, suivi d'un chargement de 65% de $Zr(SO_4)_2$ et d'une calcination à 400 °C.[33]

Ch. Srilakshmi et al, ont également synthétisé le ZrP_2O_7 à partir de chlorure de zirconyle et acide phosphorique. Une série de catalyseurs V_2O_5 supportés par ZrP_2O_7 , avec une charge en oxyde allant de 2 à 8 % en poids, a été préparée par un procédé d'imprégnation humide. Ces catalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques telles que les fractions des rayons X, la surface BET, la distribution de la taille des pores, la spectroscopie FI-IR, les mesures d'acidités et la spectroscopie photo électronique aux rayons X. La fonctionnalité de ces catalyseurs a été évaluée dans l'oxydation de la 2-méthyl-pyrazine (MP) en 2-cyano-pyrazine (CP). On constate que les catalyseurs V_2O_5/ZrP_2O_7 sont hautement actifs et sélectifs. Les profils FI-IR des catalyseurs indiquent l'interaction de l'ammoniac avec vanadia. Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs sont corrélées à leur activité et à leur sélectivité en nitrile.[34]

ZHANG Hao-jian et al, ont décrit que le promoteur Zr a une influence significative sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs, telles que la surface, la réduction et la carburation des catalyseurs, ainsi que l'activité, la stabilité et la sélectivité du FTS. L'interaction entre Fe et Zr inhibe la réduction et la carburation du catalyseur Fe. Au cours du processus FTS, la formation de phases actives est supprimée en raison de l'existence du promoteur Zr. Ainsi, une faible activité FT est observée sur les catalyseurs Zr promus. Dans le même temps, Zr diminue la sélectivité aux hydrocarbures $C_2\sim C_4$, mais C^{5+} améliore la sélectivité C.

Pendant la longue réaction, le catalyseur $FeZr(I)/SiO_2$, en dont le Zr a été ajouté par imprégnation, montre la meilleure stabilité.[35]

ZOU XiaoChuan et al, ont résumé que le poly (styrène-isopropénylphosphonate) -phosphate de zirconium modifié organique-inorganique de matière-diamine (ZPS-IPPA) avec des structures spéciales a été conçu pour immobiliser le catalyseur homogène du chiral Jacobsen par coordination axiale. Les résultats de FT-IR, UV-VIS spectra, XPS, SEM, TEM et AFM pour les catalyseurs immobilisés ont indiqué que le catalyseur de Jacobsen a été ancré avec succès sur

ZPS-IPPA. La comparaison des catalyseurs immobilisés du titre avec le catalyseur homogène correspondant et d'autres catalyseurs immobilisés connus de la littérature connexe dans des conditions similaires montre que les catalyseurs immobilisés tels que synthétisés avaient une énantio sélectivité comparable ou même supérieure, qui a été principalement attribuée à la structure spéciale de ZPS-IPPA. En particulier, dans l'époxydation de l'indène, à la fois la conversion était de 99%. De plus, les catalyseurs immobilisés pourraient être commodément séparés du système réactionnel et pourraient être réutilisés huit fois, ce qui indique que le ZPS-IPPA est un matériau prometteur utilisé comme support pour la catalyse immobilisée. L'étude de plusieurs substrats et supports pour l'immobilisation sur d'autres homologues homogènes (tels que la L-proline et ses dérivés) est actuellement en cours.[36]

Tarek T. Ali et al, ont décrit une nouvelle voie de synthèse des catalyseurs de ZrO₂ à base d'oxyde de nickel et de fer mésoporeux nanométriques avec succès en utilisant de l'éthylènediamine comme agent de précipitation dans des conditions isothermes. Les catalyseurs ZrO₄ à oxyde de fer ont offert une activité catalytique élevée par rapport aux catalyseurs ZrO₂ à oxyde de nickel lors de la benzylation de la réaction de benzène dans des conditions de réaction identiques. Le ZrO₂ pur est constitué d'un mélange de phases tétragonale et monoclinique, mais les phases de ZrO₂ ont été transformées en cubique après imprégnation d'oxydes de fer et de nickel. Les résultats XPS des catalyseurs ZrO₂ supportés par l'oxyde de fer indiquent clairement que les espèces Fe⁺³ hautement dispersées sont formées de manière préférée sur le support ZrO₂ et la dispersion des espèces Fe⁺³ dépend de la charge d'oxyde de fer qui était en accord avec les observations DRX. Les résultats de TPR suggèrent que ces espèces Fe⁺³ interagissaient fortement avec ZrO₂, entraînant la formation de liaisons Fe⁺³_O_Zr⁺⁴ stables, en revanche, l'oxyde de nickel était aggloméré en particules en vrac en raison de sa faible interaction avec le support ZrO₂. L'activité catalytique supérieure du catalyseur 2O_FeZr (20% en poids d'oxyde de fer) pourrait être due à sa teneur en fer et à sa structure poreuse, qui a fourni un actif plus gros avec une acidité de Lewis accessible.[37]

Le craquage oxydatif d'huiles résiduelles telles que AR et VR avec de la vapeur a été étudié par EriFumoto et al pour tenter de convertir l'huile en hydrocarbures plus légers utiles. Les catalyseurs Zr / FeOx et Zr / Al-FeOx se sont révélés actifs pour décomposer l'huile résiduelle sans aucun résidu carboné. Cependant, le catalyseur Zr / FeOx a été désactivé pendant une séquence répétée de

réaction et de régénération en raison du transfert de phase de FeOx et du pelage ultérieur des particules de ZrO2 supportées.

D'autre part, l'activité du catalyseur Zr / Al-FeOx augmentait au fur et à mesure que la séquence était répétée. On a considéré que la petite taille de domaine de FeOx dans le catalyseur Zr / Al-FeOx réduisait l'influence du transfert de phase, empêchant ainsi les particules de ZrO2 supportées de se détacher du catalyseur Al-FeOx.[38]

M. Al-Dossary et al, conclure que l'hydrogénation du CO en hydrocarbures est étudiée sur des catalyseurs à base de fer zirconium préparés par coprécipitation. Ces catalyseurs, dont la teneur en Fe variait entre 0 et 100%, ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du CO dans des conditions réactionnelles fixes ($H_2 / CO = 2$, $T = 250\text{ C}$, $P = 20\text{ bar}$, $GHSV = 0,0083\text{ L / gs}$). Les données d'activité résultantes indiquent que la conversion du CO dépend fortement de la teneur en fer des catalyseurs. La conversion de CO la plus faible (5%) a été obtenue en utilisant des catalyseurs riches en Zr (15Fe et 5Fe), et la conversion de CO la plus élevée a été obtenue en utilisant des catalyseurs sans Zr (100Fe). Pour ce catalyseur, le taux de conversion du CO atteint 38,5%, avec des sélectivités pour les C2 – C4 et C5⁺ hydrocarbures de 49,7 et 27,7%, respectivement. Cependant, le profil d'activité de ce catalyseur diminue légèrement avec le temps en marche, indiquant qu'il est progressivement désactivé. Si l'activité est normalisée à la teneur en fer, les catalyseurs 95Fe et 85Fe présentent des performances légèrement meilleures et sont relativement stables pendant des périodes de fonctionnement d'au moins 48 h.[39]

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisées. Nous présentons le protocole de préparation des catalyseurs (en poudre et en grain) et les techniques de caractérisation de ces derniers tels que, DRX, MEB, IRTF, BET, pHpzc et par la suite nous décrivons le protocole expérimental de notre test catalytique en système dynamique.

2.2. Préparation des oxyhydroxydes de fer en poudre (HFO, goethite)

Les deux oxyhydroxydes préparés dans cette étude c'est la goethite et l'HFO et ils sont préparés selon le protocole qui est le suivant :

2.2.1. Goethite

La synthèse de la goethite α -FeO(OH) a été réalisée par précipitation d'un sel ferrique en milieu basique selon le protocole Schwertmann et Cornell [3]. Le procédé consiste à mélanger rapidement 100 mL de Fe(NO₃)₃·9H₂O (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 2 L 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. 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 Fe(OH)₃, désigné par HFO, a été synthétisé selon le protocole de Schwertmann et Cornell[3]. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution de Fe(NO₃)₃·9H₂O 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.[40.41]

2.3. Préparation des catalyseurs

2.3.1. Protocole de préparation des catalyseurs à base de goethite en poudre

Le procédé de préparation consiste à mélanger m (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ plus une masse (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ avec 180 mL de $\text{NaOH}(5\text{M})$ (> 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 2 L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 70°C pendant une durée de 72 heures. Le précipité a été lavé à plusieurs reprises dans 500 mL d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [40.41]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures. Le solide obtenu est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

2.3.2. Protocole de préparation des catalyseurs à base de HFO en poudre

Le procédé de préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution contenant une masse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) plus une masse en g de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. 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 72 heures. 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 la présente étude nous avons préparés quatre catalyseurs à base de la goethite et de l'HFO. Le protocole suivi pour la préparation des différents catalyseurs a été déjà optimisé puisque ce travail rentre dans le cadre d'une thèse de doctorat. Les catalyseurs préparés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Présentation des différents catalyseurs préparés

Catalyseur	Elément de base	Composition	Abréviation
75% Nitrate de fer + 25% Nitrate de zirconium	Goethite	m_1 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m_2 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ + 180 ml NaOH	75GFe 25Zr
25% Nitrate de fer + 75% Nitrate de zirconium	Goethite	m_5 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m_6 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ + 180 ml NaOH	25GFe75Zr
75% Nitrate de fer + 25% Nitrate de Zirconium	HFO	60g de NaOH dans 500 ml d'une solution de m_1 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5M) + m_2 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	75HFe 25Zr
25% Nitrate de fer + 75% Nitrate de Zirconium	HFO	60g de NaOH dans 500 ml d'une solution de m_5 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5M) + m_6 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	25HFe75Zr

2.4. Préparation des catalyseurs à base d'HFO et goethite et de zirconium sous forme grains

Nous avons granulé les catalyseurs en poudre, la préparation des grains uniformes et consistants à base des différents catalyseurs préparés a été réalisée à l'aide d'un mélangeur granulateur à fort taux de cisaillement représenté sur la Figure 2.3 conçu dans notre laboratoire. Le protocole de granulation utilisé a été optimisé par CHEKNANE [42].

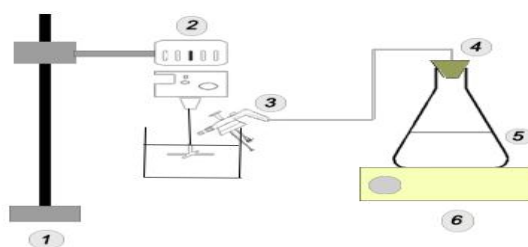


Figure 2.1 : Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.

Avec :

1 : Potence

4 : Bouchon

2 : Agitateur mécanique

5 : Erlenmeyer

3 : Pulvérisateur

6 : Agitateur magnétique

Cette installation se compose essentiellement d'une cuve soumise à des vitesses d'agitation allant de 0 à 1000 tr/min. L'injection de liant dans le système est assurée à l'aide d'un pulvérisateur manuel placé au-dessus de la cuve d'agitation. Ce procédé est également appelé « one-step granulator » ou bien « one-top granulator » car il a la possibilité de pouvoir réaliser dans un même appareil le mélange à sec de poudres et la granulation humide.

La procédure suivie dans la synthèse des grains catalytiques à base d'oxyhydroxydes et de zirconium repose sur les conditions opératoires suivantes optimisées antérieurement [42] (voir le Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Conditions opératoires utilisées dans la granulation

Masse de la poudre (g)	20
Vitesse de rotation du mélangeur étudié (tr/min)	100 à 1000
Concentration de la solution liante (%)	40
Durée du processus (min)	6

2.4.1. Méthode de préparation

Dans un premier temps, une masse de 20 g de catalyseur préparé est introduit dans le mélangeur-granulateur puis soumise à une homogénéisation par mélange à sec pendant une minute avec une vitesse de rotation de mélangeur de 600 tr/min.

Cette étape est suivie par la granulation humide qui consiste à pulvériser la solution liante sur le lit de poudre en variant la vitesse du mélangeur de 100 jusqu'à 1000 tr/min pendant une durée de 6 min. La durée de l'opération est prise en compte

dès le début de l'addition de la solution liante [42]. A la fin de la granulation, les grains obtenus sont recueillis avec soin et mis sur une plaque et séchés dans une étuve à plateau à une température de 60 °C. Cette température a été choisie pour permettre l'évaporation de l'agent mouillant (eau) tout en gardant les caractéristiques de l'agent liant (silicone de grade industrielle) et de catalyseur [42].

Le même produit est ensuite calciné, la température de calcination choisie est de 500°C pour une durée de 3 heures avec une montée en température de 5°C/min.

Les différentes étapes de la granulation humide sont reportées sur le schéma suivant

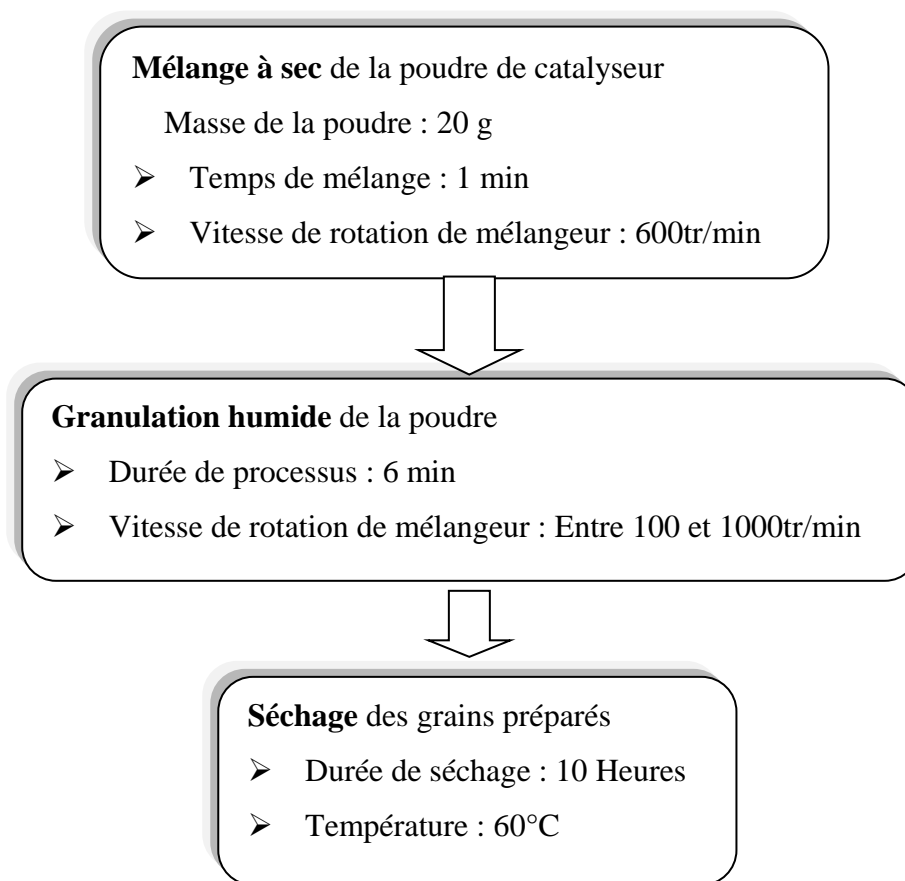


Figure2.2 : Les étapes de la granulation humide des différents catalyseurs

2.5. Caractérisation des solides

La caractérisation des matériaux utilisés dans cette étude est faite par l'utilisation de plusieurs techniques décrites ci-dessous.

2.5.1. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30000 fois. L'appareil utilisé est un microscope de type Philips XL30 équipé d'un canon à émission de champ. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés au carbone [42].

2.5.2. Diffraction des rayons X

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite « diffraction X sur poudre ») est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées [43].

L'appareil utilisé est un diffractomètre XRD RIGAKU (rayonnement λ Cu $K\alpha$, monochromateur arrière en graphite) couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA.

2.5.3. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption de gaz (isothermes en multicouches) qui a été développée par Brunauer Emmett et Teller en 1939. La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrométriques de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C.

2.5.4. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310". Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

A. 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.

2.5.5. Friabilité

La friabilité est une propriété qui décrit la résistance mécanique des grains soumis à des chocs et/ou à l'abrasion. Elle peut être caractérisée par différents tests : tamisage, tambour rotatif, fluidisation ; ..., etc. Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de 1g (p_1) dans un friabilimètre de type (Roche ERWEKA TA3R, Allemagne) pendant 10 min à une vitesse de rotation de 25 tr/min. Après une rotation de 250 tours, les grains sont pesés (p_2) et l'indice de friabilité est calculé selon l'équation suivante :

$$F(\%) = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1}\right)100 \quad \dots\dots\dots\text{Eq 2.1}$$

2.5.6. Test de tassement

Le tassement des poudres traduit la capacité des particules à se réarranger spontanément (sous l'effet de la gravité) puis sous l'effet de sollicitations mécaniques (sous l'effet de chutes successives). Pour cela, le test décrit à la Pharmacopée

Européenne consiste à étudier le comportement des poudres, placées dans une éprouvette, et soumises à des « chutes » successives et normalisées. L'essai du volume apparent est destiné à déterminer, dans des conditions définies, les volumes apparents d'une masse connue des grains avant et après tassement, et puis de déterminer l'aptitude au tassement. L'essai est réalisé selon la Pharmacopée Européenne.

Dans une éprouvette sèche de 250 ml gradué à 2 ml, nous avons introduit (en vrac) sans tasser une masse (g) de grain, et nous avons lit le volume apparent (V0) [mais nous devons prendre une moyenne, car le niveau de grain dans l'éprouvette n'est pas uniforme], puis nous avons fait subir à l'éprouvette 50 et 100 coup, et nous avons noté les volumes apparents correspondants (moyennes) $V_{50\text{moy}}$, $V_{100\text{moy}}$.

L'aptitude au tassement se calcule comme suit :

$$V = V_{50} - V_{100} \dots \dots \dots \text{Eq 2.2}$$

La mesure de l'aptitude au tassement est liée à la détermination de l'indice de Carr donné par la relation 2.3 :

$$\text{IC} = \left(\frac{V_{50} - V_{100}}{V_{50}} \right) * 100 \dots \dots \dots \text{Eq2.3}$$

2.5.7. Détermination du Point Zéro Charge (pH_{PZC})

Le point de charge zéro correspond au pH pour lequel la charge électrique de surface devient nulle, c'est à dire lorsque la concentration des sites positifs est égale à celle des sites négatifs. Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH_i initial de chlorure de sodium NaCl de concentration de 0.1 N est ajusté de 2 à 12 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0.1N). On ajoute à chaque 30 ml de NaCl dans des flacons, une masse de 0.03 g de poudre à base des catalyseurs préparés puis les solutions obtenues soumises à une agitation pendant 24h à une vitesse de 225 tour/ mn, après le pH final sera mesuré. La détermination expérimentale du PZC ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de pH_f-pH_i en fonction de pH_i. C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du pH_i [44].

2.5.8. Spectrophotométrie UV-Visible

La détermination des concentrations de polluant organique (4-NP) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "Shimadzu 1900 Pharmaspec".

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.

2.6. Test catalytique sur lit fixe en système dynamique

Dans cette partie de notre travail, nous avons réalisé d'abord une étude sur l'élimination de 4NP. Le 4NP micropolluant est hydrosoluble et susceptible de polluer les eaux notamment celles de surface.

2.6.1. Aperçu sur le polluant utilisé

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 nitrobenzene. 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 4nitrophénol existe sous un mélange de ces deux formes. En solution aqueuse, le 4-NP se distingue par une constante de dissociation pK_a proche de la neutralité ($pK_a = 7,15$) et une solubilité égale à 16 g.L^{-1} .

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 : $\lambda_{\text{max}} = 317 \text{ nm}$ à pH acide et $\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$ à pH basique. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH. Sa formule moléculaire est $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ et sa masse molaire est de 139 g/mol [45].

Sa formule chimique est :

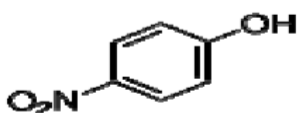


Figure 2.3 : Formule chimique de 4-nitrophénol

2.6.2. Protocole expérimental

Les essais de la dégradation de 4-nitrophénol en système dynamique en lit fixe ont été réalisés sur une colonne en verre (diamètre intérieur = 1cm ; longueur = 5 cm) avec un filtre en bas de la colonne pour fixer les grains. La procédure suivie consiste à effectuer successivement les opérations suivantes comme la montre la Figure 2.4 ci-dessous. La colonne sera remplie par les grains avec un diamètre ($0.4\text{mm} < d < 1\text{mm}$) composites de type 75 HFe25Zr. Nous avons commencé notre réaction avec un barbotage d'azote dans la colonne à faible débit pour neutraliser l'oxygène de l'air. L'alimentation de la colonne (lit fixe) est faite à partir d'un réservoir situé en bas de système et qui contient la solution de 4-NP à une concentration de 11 mg/L et pH=7. Afin de travailler dans un milieu oxygéné qui est injecté en continu avec H_2O_2 (0.1 M) avec un débit 10ml/min.

Des prises d'échantillon sont effectuées à la sortie de la colonne pour effectuer des mesures de l'absorbance à longueur d'onde fixée. Le tracé C/C_0 en fonction du temps de prélèvement donne une courbe de percée du 4-NP.

La Figure 2.4 montre le montage expérimental utilisé :

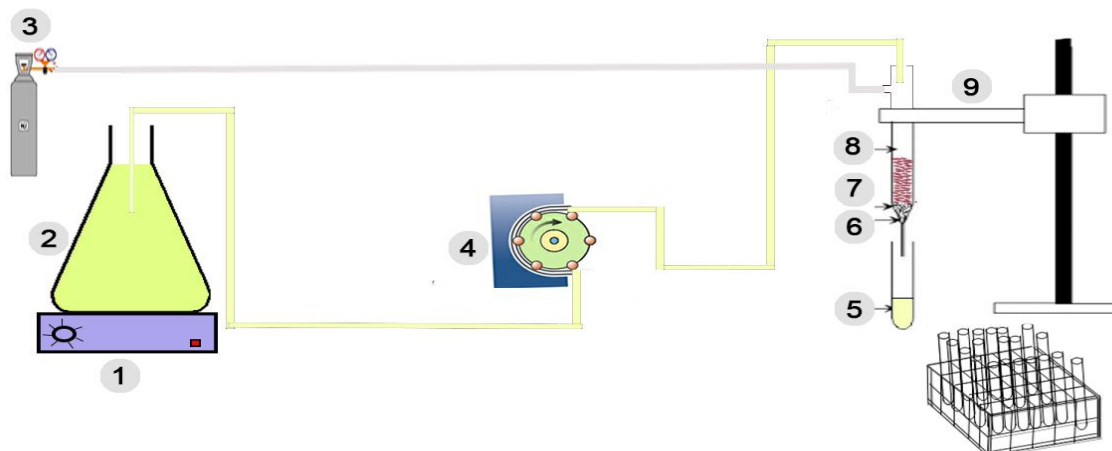


Figure 2.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans le test catalytique sur lit fixe en système dynamique

Avec :

- 1 : Agitateur magnétique.
- 2 : Réservoir contenant le 4-NP.
- 3 : Bouteille d'azote.
- 4 : Pompe péristaltique.
- 5 : Tube à essai.

- 6 : Filtre.
- 7 : Grains.
- 8 : Colonne.
- 9 : Potence.

2.6.3. Influence des conditions opératoires

A. Influence de débit d'alimentation

Dans cette étude dynamique en système continu, les grains utilisés sont initialement pesés en fonction de la hauteur choisie. Pour tous nos essais catalytiques, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (1.6 ; 2.8 et 8.2 mL.min⁻¹).

B. Influence de la hauteur du lit

Cette expérience a été réalisée avec la même procédure décrite auparavant mais en faisant varier la hauteur du lit de grain à différentes hauteurs (1.5, 3 et 5 cm).

Toutes les conditions opératoires utilisées sont présentées dans le Tableau ci-dessous :

Tableau 2.3 : Conditions opératoires utilisées dans le test catalytique en système dynamique.

Paramètres	Conditions	
	Influence de débit d'alimentation	Influence de la hauteur du lit
mgrains (g)	3.62 ± 0.2	1.8, 3.62, 6.09
Hauteur (cm)	3	1.5, 3, 5
Débit (ml/min)	1.6 ,2.8 ,8.2	8.2
Concentration (mg/l)	11	11
Diamètre des grains (mm)	0.4 < d < 1	0.4 < d < 1
Diamètre de lit (mm)	1	1
pH	7	7
[H ₂ O ₂] (mol/l)	0.1	0.1

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Cette partie sera consacrée à l'illustration et la présentation des résultats expérimentaux liés à la caractérisation des catalyseurs et les résultats du test catalytique en système dynamique.

3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface des solides catalytiques ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des catalyseurs. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que : diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

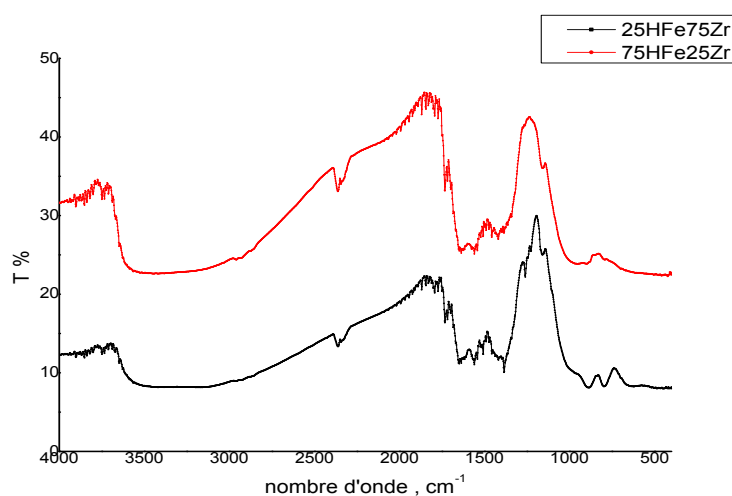


Figure 3.1 : Spectres IRTF des (oxy)hydroxydes préparés pour HFO.

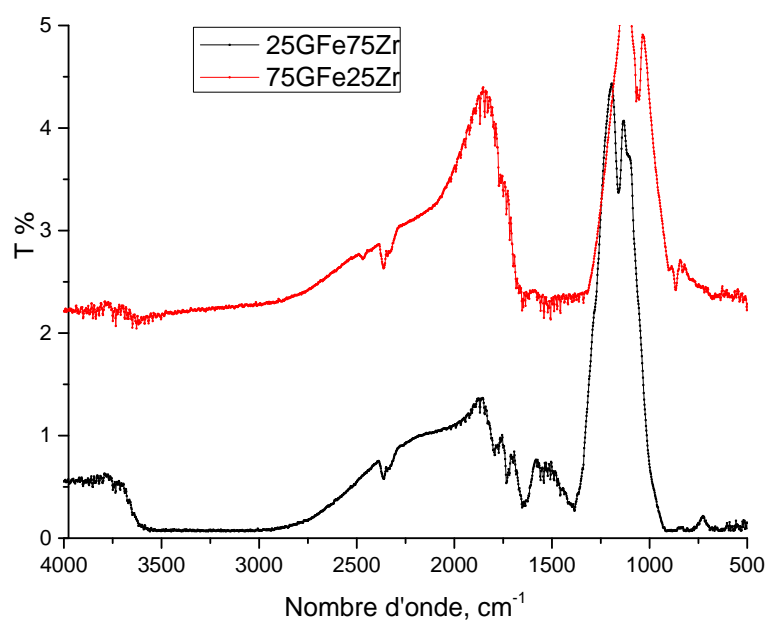


Figure 3.2 : Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour goethite.

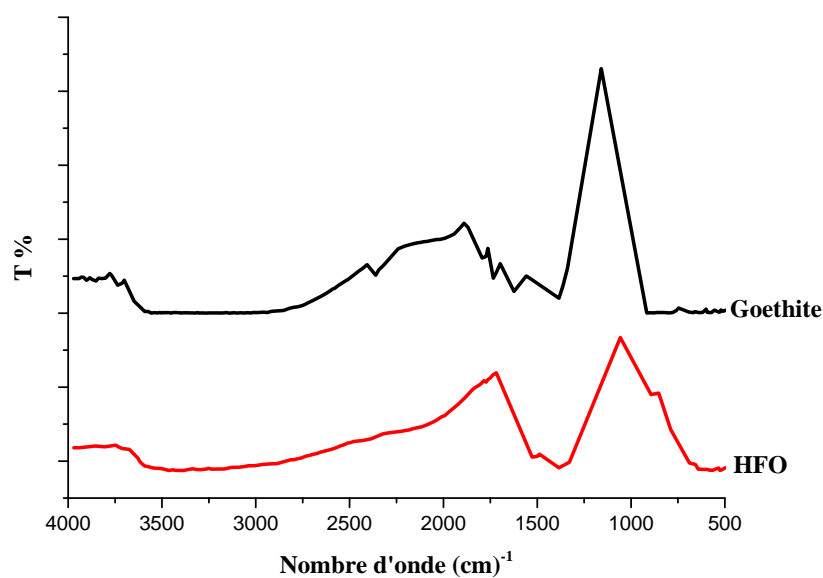


Figure 3.3 : Spectres IRTF pour goethite et HFO.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$). Les Figure ci-dessous présente les différents spectres relatifs aux quatre catalyseurs étudiés. Les échantillons sont analysés à l'état

solide sous forme de pastilles fines. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption.

Au terme de cette analyse, nous pouvons déjà avancer les conclusions suivantes :

- Les (oxy) hydroxydes ferriques sont mises en évidence, par les spectres IRTF à travers la bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O
- La bande située entre $850\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ est centrée vers 1049 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Contrairement à de nombreux (oxy) hydroxydes, il n'a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. Pour les rapports 75HFe25Zr et 25HFe75Zr.
- Le pic situé à 3625 cm^{-1} apparaissant dans le spectre de la goethite correspond à la vibration de la liaison OH.

Pour les rapports 75GFe25Zr et 25GFe75Zr on trouve les résultats suivants :

- La bande située entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ est centrée vers 3419 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison NH.
- Le situé à 2368 cm^{-1} caractérise la vibration de la liaison NH.
- Le situé à 1731.9 cm^{-1} caractérise la vibration de la liaison CO.

3.2.2. Mesures texturales (BET)

De nombreuses méthodes sont généralement utilisées pour quantifier la surface spécifique, qui est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un support solide.

Nous citons en particulier celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux. Les valeurs de surface spécifique utilisées dans cette étude sont compilées au tableau 3.1 :

Tableau 3.1 : Valeurs de surface spécifique des catalyseurs préparés sous forme grains

Catalyseur	Surface spécifique m ² /g
Goethite	38
HFO	200
75GFe25Zr	114.809
25GFe75Zr	188.496
75HF25Zr	213.911
25HFe75Zr	267.66

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les catalyseurs à base d'HFO présente une surface spécifique meilleure que celle de la goethite, cela justifié les bons résultats obtenus lors de la réaction d'oxydation.

Les valeurs de surface spécifique rapportées dans la littérature sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 : Valeurs de la surface spécifique de HFO et Goethite dans la littérature

Oxyhydroxides de fer	Surface spécifique m ² /g	Référence
HFO	176-313	Weidler et al., 1997 [46]
	215-301	Clausen et al., 2000 [47]
	245	Scheinost et al., 2001 [48]
Goethite	70	Cornell et Schindler.,1980 [49]
	96.4	Geelhoed et al., 1997 [50]
	104	Lin et al., 2004 [51]
	77.8	Pucciaa et al., 2009 [52]
	63	Kim et al., 2011 [53]
	45	Wang et al., 2013 [54]

Ces variations de la valeur de A reflètent probablement des différences dans les dimensions, la morphologie et la composition des particules des catalyseurs et des variations dans les conditions de dégazage qui précède la mesure BET.

3.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

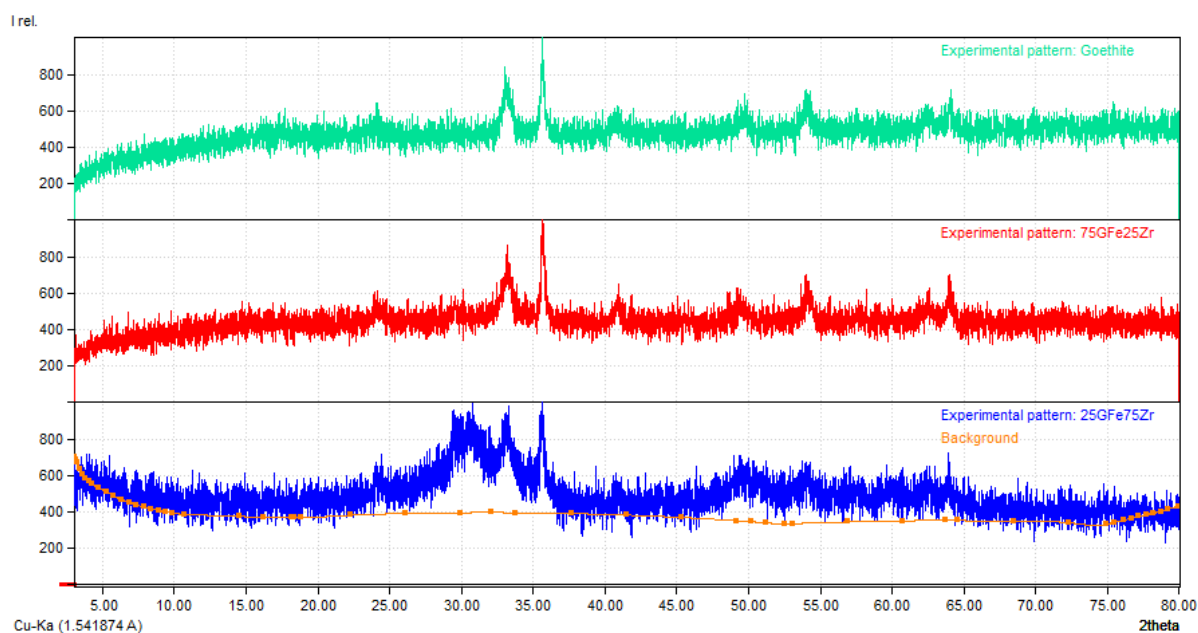


Figure 3.4 : Spectre de diffraction X des solides à base goethite

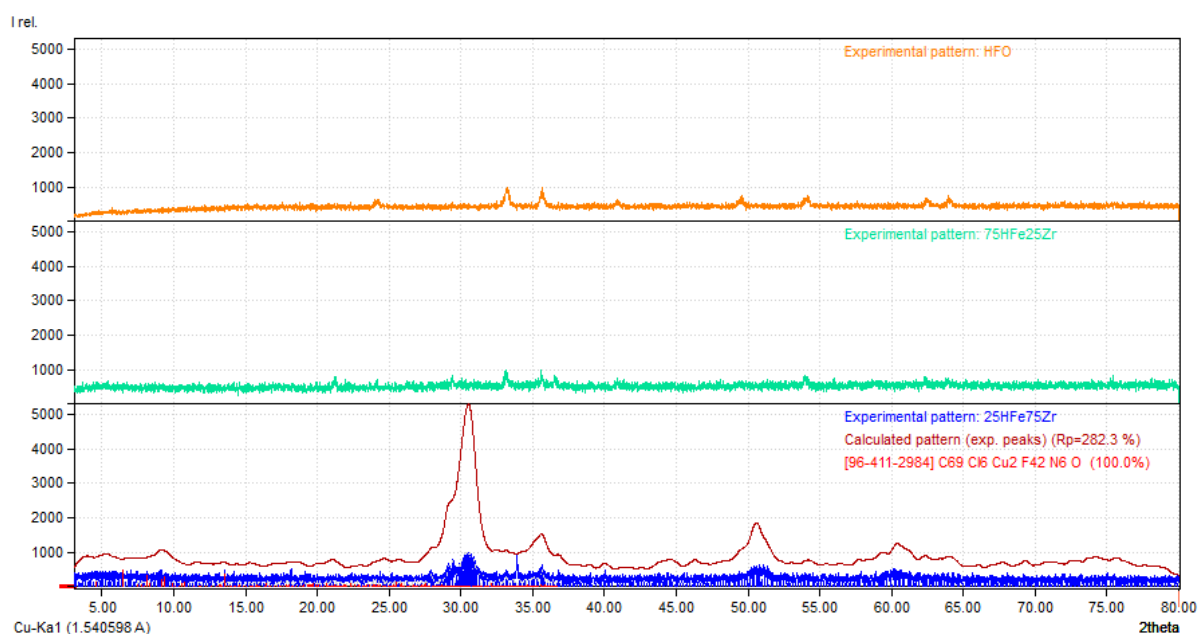


Figure 3.5 : Spectre de diffraction X des solides à base HFO

De façon globale, l'examen des diffractogrammes (Figure 3.4, 3.5) montre l'apparition de certaines raies situées $2\theta \geq 20^\circ$ attribuées aux différents (oxy)hydroxydes de fer. Ceux-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % principalement pour la goethite (α -FeOOH) et hydroxyde de fer amorphe (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 25Zr75Fe et HFO 75Zr 25Fe sont dans un état amorphe.

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

- Disparition des raies dans le diffractogramme des composites HF-Zr initialement présentes dans le spectre de goethite (Figure 3.4).
- Intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 22, 34$ et 37° (Figure 3.4) relatives à la goethite.
- Présence de la goethite intercalée HF-Zr ou HF-Fe dans le spectre des solides composites à base goethite.
- La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 61^\circ$ a été indexée comme étant (110) et correspond à $d_{110} \approx 1,51 \text{ \AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'oxyhydroxyde.

3.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est naturellement un des outils le mieux adapté à la caractérisation des échantillons du mêmes types que nos systèmes catalytiques.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différents catalyseurs préparés et d'avoir une première estimation des particules obtenues. Au terme de cette caractérisation, nous avons pu effectuer l'analyse chimique, à travers les pourcentages obtenus dans les différents spectres

relatifs à chaque support. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures ci-dessus :

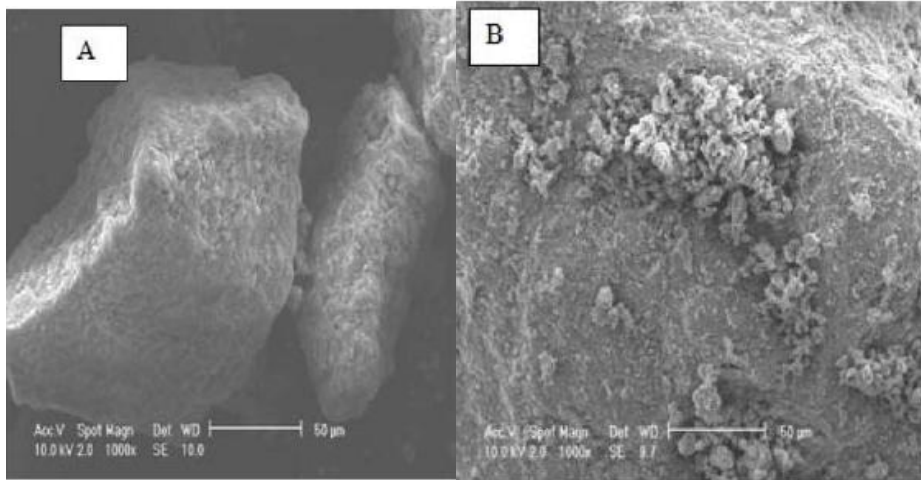


Figure 3.6 : Images MEB montrant la morphologie des deux oxyhydroxydes de fer
Préparés A : Goethite ; B : HFO

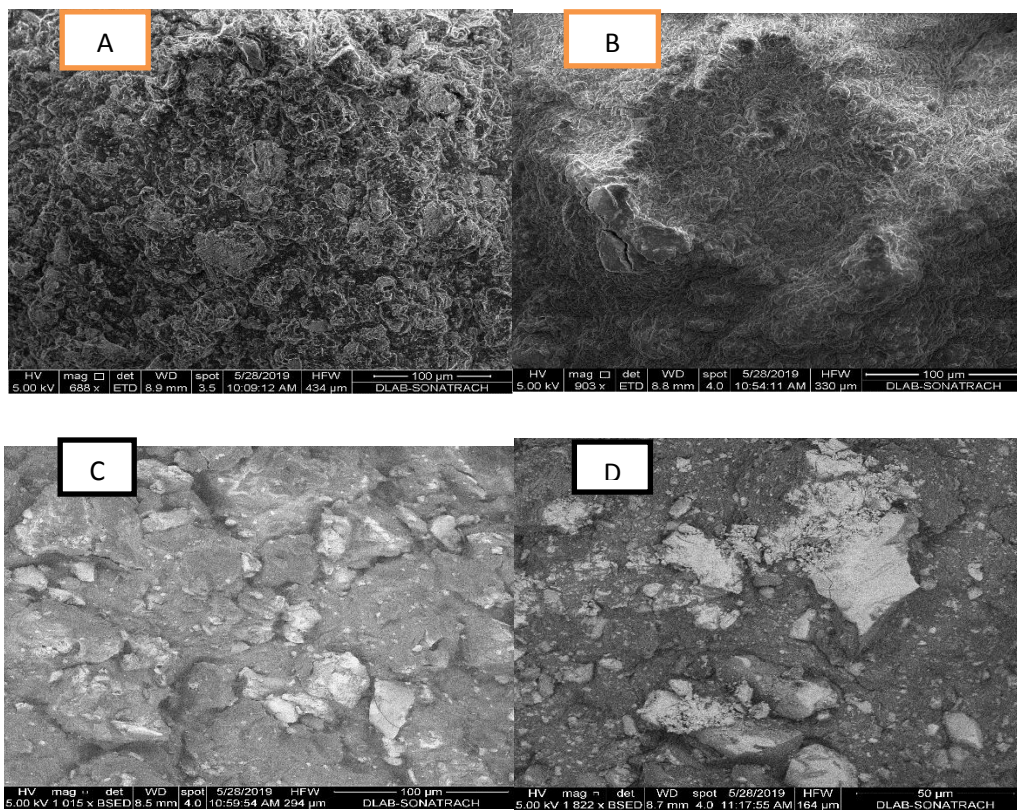


Figure 3.7 : Images MEB montrant la morphologie des quatre supports

A: 25GFe75Zr, B: 75GFe25Zr, C: 25HFe75Zr, D: 75HFe25Zr

Les images de MEB relatives à la goethite et HFO (Figure 3.6), montrent des structures plutôt opaques et non régulières reflétant ainsi l'existence de ces oxyhydroxydes sous forme de précipité.

La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie des supports étudiés. A ce titre, les quatre catalyseurs semblent avoir une morphologie régulière et ordonnée.

Les résultats de l'analyse chimique obtenus en utilisant MEB/EDS des échantillons étudiés sont dressés sous forme de spectres (Figure 3.8) et regroupés en termes de valeurs dans le Tableau 3.3, ci-après.

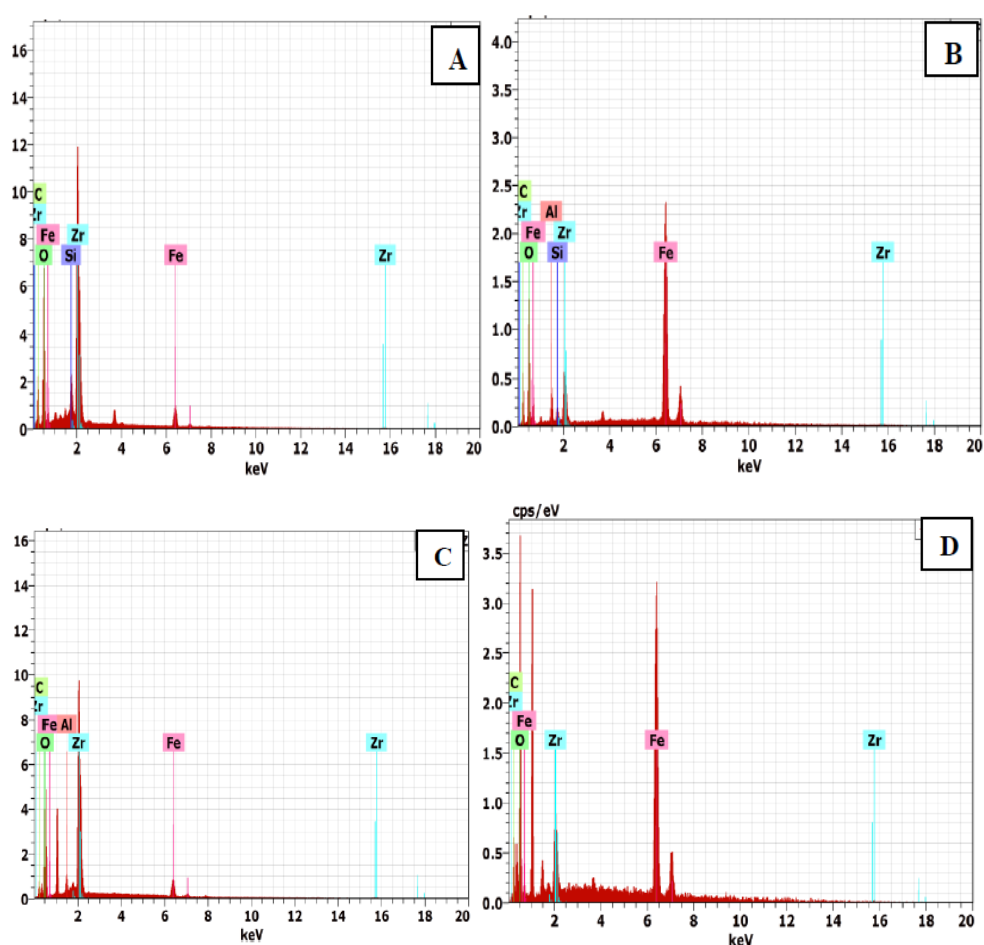


Figure 3.8: Spectres MEB de différents supports sous forme grains

A: 25GFe75Zr, B: 75GFe25Zr, C: 25HFe75Zr, D: 75HFe25Zr

Tableau 3.3: Compositions minéralogiques des quatre catalyseurs obtenus par MEB/EDS

Eléments	% Massique			
	75GFe25Zr	25GFe75Zr	75HFe25Zr	25HFe75Zr
C	17.20	21.31	13.44	11.32
O	19.46	7.02	31.74	38.07
Al	4.53	/	/	1.23
Si	1.41	1.73	/	/
Fe	40.70	5.04	46.98	6.66
Zr	16.66	34.98	7.83	42.73
Total	100	100	100	100

Eléments	% Atomique			
	75GFe25Zr	25GFe75Zr	75HFe25Zr	25HFe75Zr
C	37.90	38.28	27.77	23.83
O	32.20	37.02	49.23	60.16
Al	4.45	/	/	1.15
Si	1.33	1.33	/	/
Fe	19.29	1.95	20.88	3.01
Zr	4.84	8.30	2.13	11.84
Total	100	100	100	100

Les spectres semi qualitatifs de figure 3.8 montrent, de façon claire, que les quatre rapports contiennent en plus de fer, du zirconium et quelques traces de la silice et d'aluminium. L'examen de ces spectres montre également que l'intensité de la diffraction (hauteur de pic) correspondant à chaque élément est proportionnelle à la quantité de ce dernier comme l'illustre aussi le Tableau 3.3.

De façon semi-quantitative, il est possible de déterminer dans quelle proportion un élément est présent à l'intérieur des supports analysés.

3.2.5. pH du point de charge zéro (pHpZC) :

Le pH_{zpc} ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. A pH inférieur au pH_{zpc} la charge de surface du matériau est positive et à pH supérieur au pH_{zpc}, elle est négative. La détermination expérimentale du PZC ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de pH_f-pH_i en fonction de pH_i. C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du pH_i. Les résultats de cette analyse sont présentés dans les figures suivantes :

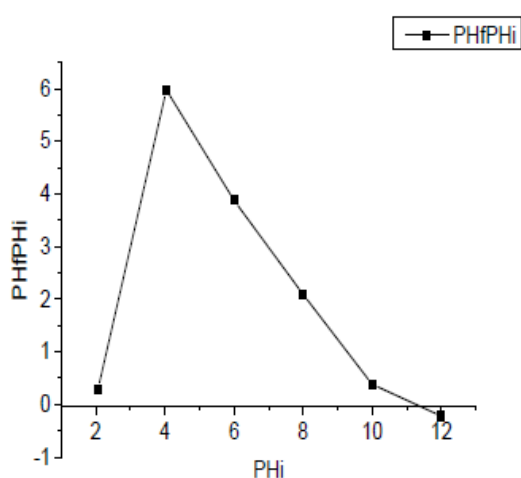


Figure 3.9: pH_{zpc} pour 75HFe25Zr

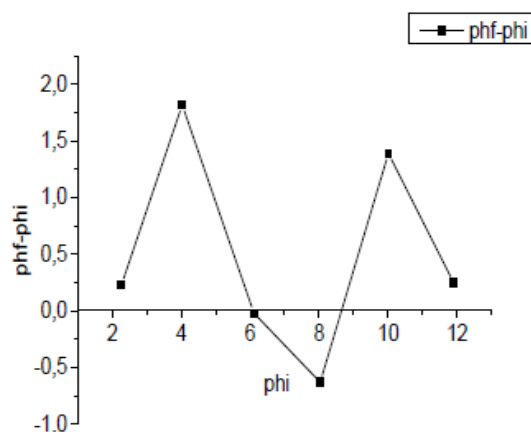


Figure 3.10: pH_{zpc} pour 25HFe75Zr

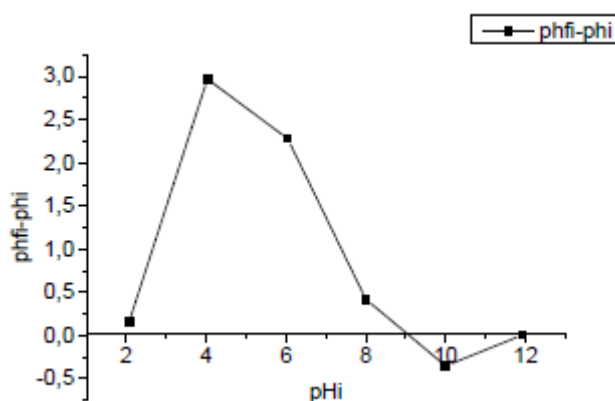


Figure 3.11 : pH_{zpc} pour Goethite

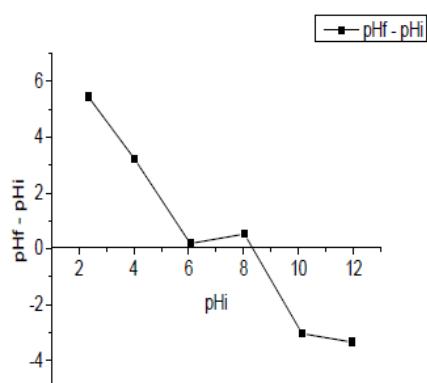


Figure 3.12: pH_{zpc} pour HFO

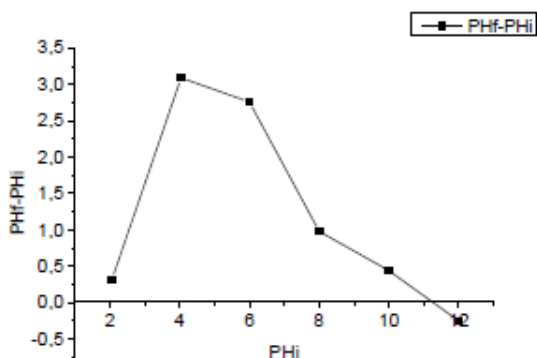


Figure 3.13 : pHpzc pour 75GFe25Zr

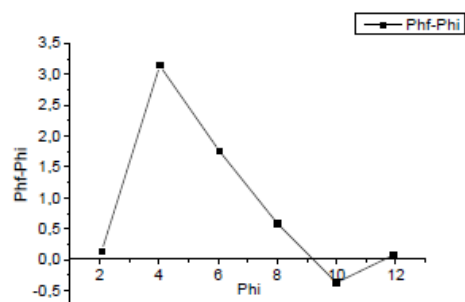


Figure 3.14 : pHpzc pour 25GFe75Zr

La connaissance de la valeur de point de charge nulle est une caractéristique très importante car elle nous renseigne sur le comportement des solides en fonction pH du milieu.

Il nous sert aussi à comprendre les phénomènes qui se passent lors de la catalyse, et d'interpréter les résultats de ses applications et particulièrement dans l'étude de l'influence de pH. De façon générale, les résultats expérimentaux de PZC des différentes suspensions étudiées sont regroupés dans le Tableau 3.4 suivant :

Tableau 3.4: Valeurs des points isoélectriques de catalyseurs

Catalyseurs	pHpzc	
	En poudre	En grain (0.4 < d < 1)
25GFe75Zr	7.13	9.17
75GFe25Zr	7.18	11.12
Goethite	6.1	9.07
25HFe75Zr	4.11	6.07 et 8.68
75HFe25Zr	8.14 et 11.85	11.20
HFO	10.42	8.31

3.2.6. Caractérisation des grains :

Les résultats pharmaco-techniques des différents rapports sont résumés dans le tableau 3.5 suivant :

Tableau 3.5: Résultats pharmaco-techniques

Rapport	Friabilité (%)	Tassement (mL)
HFO	0.1	5
75HFe25Zr	0.1	14.29
25HFe75Zr	0.2	11.11
Goethite	0.2	14.28
75GFe25Zr	0.1	15
25GFe75Zr	0.3	16.66
Normes	<1%	<20

Au regard, des résultats obtenus sur les grains des différents essais, il est possible de faire les commentaires suivants :

Concernant l'aptitude au tassement, pour tous les grains, les valeurs des différents rapports trouvés sont comprises entre 5 et 17mL ce qui est compatible avec les normes trouvées.

En ce qui concerne la friabilité des grains obtenus, les résultats trouvés sont inférieurs à 1%, ce qui les rend conformes aux normes.

3.3. Résultats de l'effet des paramètres opératoires

De l'étude en régime continu de test catalytique du 4-NP par un lit fixe, on obtient la courbe de percée. Cette courbe traduit le profil de concentration du polluant à éliminer en sortie de colonne en fonction du temps. Dans cette partie du travail, nous nous intéressons aux critères de conception dans les systèmes à lit fixe, en l'occurrence, le temps de fonctionnement d'un matériau adsorbant pour éliminer un polluant d'une solution donnée avant que la régénération ne soit nécessaire. Cette période est appelée temps de service d'une colonne.

Avant d'appliquer le modèle de description que nous verrons plus loin, il est utile d'étudier l'effet de certains paramètres en mode dynamique sur les courbes de percée.

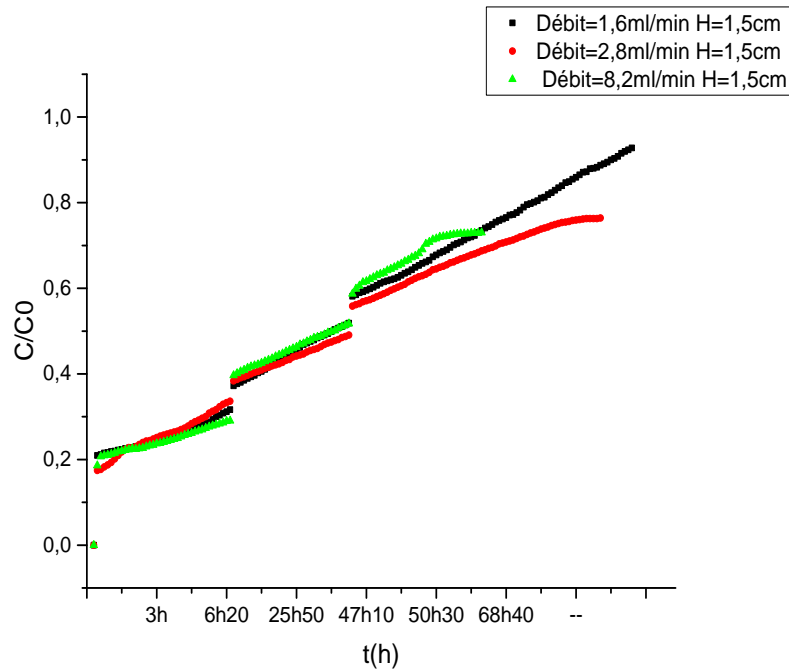
Ces paramètres sont l'effet de la hauteur, l'effet du débit d'alimentation (vitesse d'écoulement), tout en gardant constants les paramètres suivants :

- Concentration initiale du 4-nitrophenol (4-NP) 11 mg/L.
- pH =7.
- Diamètre de colonne : 1 cm.
- Diamètre des grains : $0.4\text{mm} < d < 1\text{mm}$.
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.1$ (mol/l).

3.3.1. Effet de débit d'alimentation

Pour étudier l'effet de débit nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (1.6 ; 2.8 et 8.2 mL.min⁻¹). Comme notifié précédemment, nous avons travaillé avec le 4-nitrophenol (4-NP), le mélange réactionnel doit être soumis à une agitation continue. On trace les courbe de percée (C/C_0) en fonction du temps pour le 25HFe75Zr en maintenant la concentration initiale $C_0 = 11\text{mg.L}^{-1}$ et en variant le débit d'écoulement (de 1.6 à 2.8 puis 8.2 mL.min⁻¹).

Les résultats de l'effet de débit d'alimentation sur l'élimination de 4-NP sur le meilleur catalyseur sont présentée sous forme des courbes de percé ci-dessus :



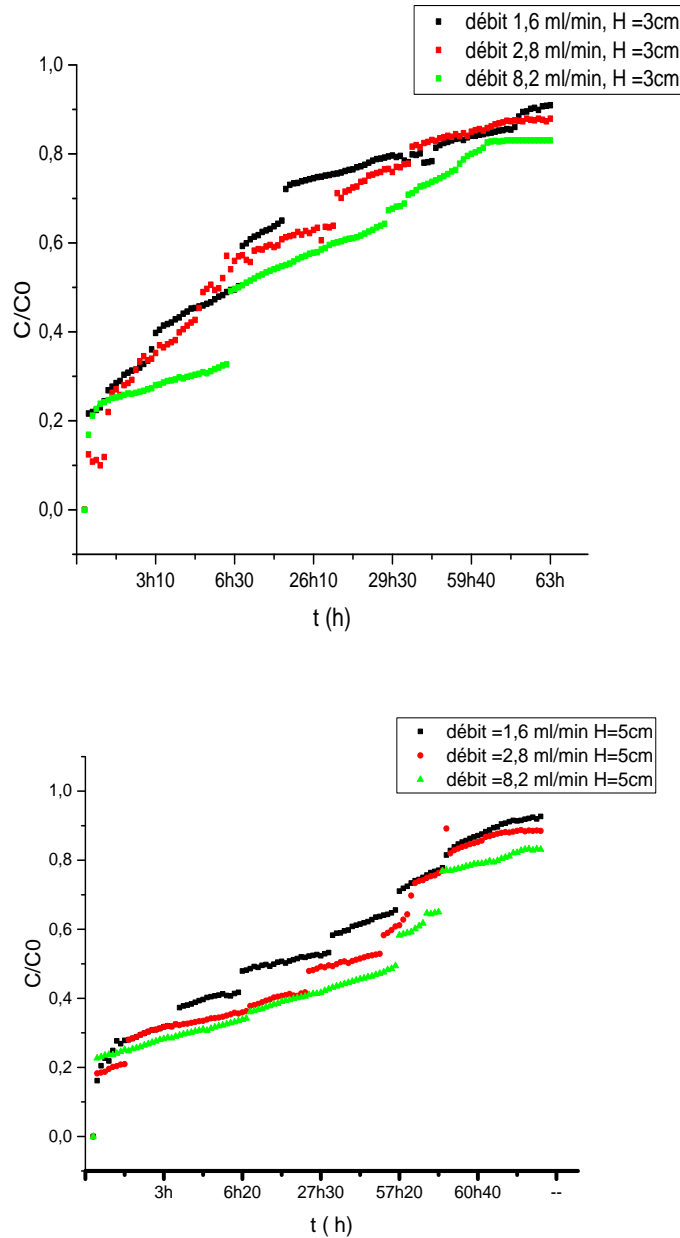


Figure 3.15 : Effet du débit d'écoulement du 4-NP sur la courbe de percée.

Au regard des résultats, nous constatons que lorsqu'on augmente le débit d'alimentation, c'est à dire diminue le temps de séjour des molécules du soluté dans la colonne, la vitesse d'échange diminue d'où une diminution de la hauteur des grains. En augmentant les débits d'alimentation, la hauteur de transfert diminue, la vitesse d'échange augmente, ce qui permet à la vitesse de saturation du lit d'augmenter. Si le débit augmente, le temps de percée et la rétention diminuent.

Ces courbes représentatives montrent qu'un faible débit donne un meilleur temps de percée. Pour les trois hauteurs choisies ($H=1.5, 3$ et 5cm). En variant le débit

de (1.6 à 2.8 puis 8.2 mL.min⁻¹) respectivement montre qu'un faible débit 1.6 mL.min⁻¹ donne le meilleur temps de percée.

3.3.2. Effet de la hauteur du lit

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudié en laissant passer un colorant choisi de concentration initiale constante s'écouler avec un débit faible constant en variant la hauteur du lit. On mesure la concentration C_t avec le temps à la sortie de la colonne, lorsque $C_t = C_0$, on arrête le système. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$.

On garde la même procédure précédemment, la colonne est remplie avec les grains à différentes hauteurs : 1.5 ; 3 et 5 cm. Une solution de 4-nitrophénolde concentration 11 mg/l est alimentée dans la colonne avec un débit constant de 1.6 mL.min⁻¹. On remarque que les conditions opératoires ont une influence sur la capacité de test catalytique de 4-NP.

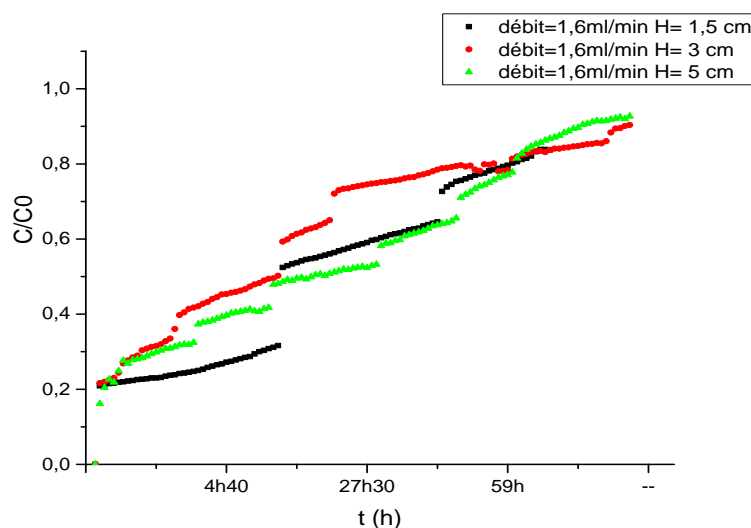


Figure 3.16 : Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée.

A la lumière des ces résultats et en comparant les courbes de percée obtenues, nous observons que l'augmentation de la durée de fonctionnement du lit fixe avec l'augmentation de la hauteur du lit. Pour chaque hauteur de lit, le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit, ceci traduisant le fait d'une plus grande quantité des grains dans la colonne.

Conclusion

Cette étude est une contribution dans le domaine des méthodes de synthèse et des caractérisations des catalyseurs de type oxyhydroxydes de fer supporté sur le zirconium.

Cette présente étude avait pour objectif, la recherche des catalyseurs stables en milieu aqueux et permettant l'oxydation du 4-nitrophénol en système continu (lit fixe).

La première partie a consisté en la préparation des différents grains catalytique à base de fer supportés sur le zirconium. Pour préparer ces grains, nous avons utilisé le procédé de la granulation humide en mélangeur granulateur à haute taux de cisaillement à l'aide d'un liant inerte la silicone.

La deuxième partie était d'étudier la caractérisation des grains à base de fer supportés sur Zr, qui ont été caractérisés par plusieurs méthodes (IR/TF, DRX, MEB, BET et pH_{zpc}). A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats de FTIR montrent que différents groupements de HFO apparaissent dans le spectre du Zr-Fe.
- ✓ L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X ne porte que sur la partie cristallisée de l'échantillon et dans des limites de détection de cette technique d'investigation, la phase amorphe échappe donc à cette technique, cela justifié que les deux échantillons de HFO sont dans un état amorphe.
- ✓ La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie des supports étudiés. A ce titre, les catalyseurs à base d'HFO et celle à base de la goethite semblent avoir une morphologie régulière et ordonnée.
- ✓ D'après La BET on a confirmé que les grains catalytiques à base HFO zirconium présente une surface spécifique meilleur que celle des grains à base goethite-zirconium, cela justifié les bonnes résultats obtenus lors de la réaction d'oxydation.
- ✓ Le pH_{zpc} est un paramètre très important dans l'oxydation catalytique car la charge de la surface d'oxyde en milieu aqueux dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques et des paramètres physico-chimiques de la solution.

L'étude de comportement des grains catalytiques préparé dans la réaction d'oxydation en mode dynamique (lit fixe) nous a permis de dégager aussi que pour un faible débit, le temps de percée et de saturation augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit.

REFERENCES

Reference

- [1] Elimination d'un polluant organique « 4-nitrophenol » par la photo-catalyse hétérogène en présence de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Daouia Brahmi, Nadjat Ramdani, Fariza Hamour. Université Abderahmane MIRA de Bejaia, 2002.
- [2] Li. Wenhong, Y. Qinyan, T. Peng, M. Zuohao, G. Baoyu, L. Jinze, X. Xing, Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge, *Chemical Engineering Journal* 178(2011) 197-203.
- [3] Schwertmann U, Cornell R.M., *Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization*, edition VCH 1991.
- [4] Jolivet J.P., (1994). « L'interface oxyde-solution », chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254.
- [5] Birnie A.C., Paterson E. 1991. The mineralogy and morphology of iron and manganese oxides in an imperfectly drained Scottish soil. *Geoderma*, 50, 219-237.
- [6] Boukemara, L. and C. Boukhalfa-Djebbar (2017). Etude macroscopique et spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de Fer- Application aux sédiments aquatiques.
- [7] Duc M. (2002). Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris. France.
- [8] Belattar, S. (2009). "Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène", Université Mentouri-Constantine.
- [9] Cornell R.M., Schwertmann U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH. Weinheim.
- [10] Fortin, D. (1992). « Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer

naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres", Université du Québec. Canada.

[11] Taylor, S.R., (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new

table, *Geochim.Cosmochim.* p 1273-1285.

[12] Jenne, E.A.,(1968) 'Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and

water' 'Trace in inorganics in water' (R.F. Gould, Ed.), *ASC Advances in Chemistry*, vol 73,

p 337 *Am.Chem. Soc.*, Washington DC.

[13] Michel, F.M., et al. (2007), The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material :

Science, 1726-1729.

[12] Maji, S.K., Pal, A., Pal, T., 2008, Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil: *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 811-820.

[15] Isabelle, P, (2006).''Incidences d'interactions racines-microorganisme Sétathydrique,

sur la mobilisation et redistribution de métaux dans des sols Nickélicifères'' .Université Henri

Poincaré, Nancy.

[16] Her, N.,(2007). Transformation of 2-line ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption, Texas A&M University.

[17] Cornell RM, Schwertmann U. (1996) *The iron oxides*. Wein-heim: VCH Verlag.570 p.

[18] Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J. (2008) Size-driven structural and thermodynamic

complexity in iron oxides. *Science* 319, 1635-1638.

[19] Fuller, C. C. ;Davis, J. A. ; Waychunas, G. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1993, 57,2271 2282.

[20] Perry, R.H and Chilton, C.H., Eds, *Chemical Engineer's Handbook*, 5th Ed, Mc Grawhill,(1973), New York.

(21 reference granulation)

- [22]. Handbook of pharmaceutical granulation technology, volume 81, Ed, Dilip M.Parikh (1997), New York.
- [23] CHETTIBI,S.,(2006).''Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregats radiolytiques à base de nickel supporte sur oxyde''. Université mentouri Constantine.
- [24] P. Arnaud," Cours de Chimie Physique", 4 Ed. Dunod, Paris (1998).
- [25] 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).
- [26] H.GAFFOUR, Elimination du 4-Nitrophénol par procédé d'oxydation avancée, Université de Tlemcen, 2011, P 25,26
- [27] A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, Chemosphere 80 (2010) 759-763.
- [28] - F.Martinez, G. Calleja, J. A.Melero et R. Molina, Applied catalysis B : Environmental, 60(2005) 181-190.
- [29] 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.
- [30] - K. Fajerweg, J.N. Foussard, A. Perrard, et H. Debellefontaine, Wat. Sci. Technol., 4 (1997) 103-110.
- [31] -Zerrouq, F., A. Kherbeche, et al. (2001). "Oxydation catalytique par H₂O₂ du phénol en milieu aqueux dilué en présence des catalyseurs Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅ et CuO supportés

sur TiO₂ Ann. Chim." Sci. Mat 26: S203-S210.

[32] Takuya Yoshikawa, et al. (2011). "Etude des voies de réaction pour la conversion directe du glycérol sur un catalyseur oxyde de Zirconium-fer ". Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan.

[33] Xixin Wang et al. (2011). " Préparation et propriété du catalyseur de sulfate de zirconium sur nanotube de zirconium ". Tianjin 300130, People's Republic of China.

[34] Ch. Srilakshmi, et al. (2005). "Etude sur la préparation, la caractérisation et la fonctionnalité d'ammoxydation des catalyseurs V₂O₅ supportés par le phosphate de zirconium ". Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad 500 007, Indi.

[35] ZHANG Hao-jian, et al. (2012). "Effet du mode d'incorporation du promoteur Zr sur les catalyseurs précipités à base de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch". East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China.

[36] ZOU XiaoChuan, et al. (2012). " diamine phosphate comme un catalyseur efficace pour l'époxydation des oléfines non fonctionnelles ". Department of Biological & Chemical Engineering, Chongqing Education College, Chongqing 400067, China.

[37] Tarek T. Ali et al. (2014). "Catalyseurs nanométriques sur support d'oxyde de fer et de nickel et de zirconium pour la benzylolation du benzène : rôle de l'interaction support d'oxyde métallique".Egypt Physical Chemistry Department, National Research Centre, El Buhouth St., Dokki, Cairo, Egypt.

[38] Eri Fumoto, et al.(2005). " Production de carburants plus légers par craquage des huiles résiduelles de pétrole avec de la vapeur sur des catalyseurs à oxyde de fer supportant la zirconium ". Division of Chemical Process Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628, Japan.

[39] M. Al-Dossary et al. (2015). "Conversion de gaz de synthèse en hydrocarbures sur des catalyseurs de fer à base de zirconium ". Institute of Catalysis and Petrochemistry, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain.

[40] Lenoble, V., "Élimination 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).

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

[42] B. CHEKNANE. , '' Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles poreuses et de matériaux inerte'', université Saad Dahleb .Blida.

[43] »Université de Rennes « Christophe Chliou » préparation et caractérisation de poudre et céramique (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive ».

[45] F.ZERMANE. , ''Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique '' , université Saad Dahleb .Blida.

[46] Peter G. Weidler. 1997 BET Sample pretreatment of synthetic ferrihydrite and its influence on the determination of surface area and porosity. *Journal of Porous Materials* 4, 165-169.

[47] Clausen. L. & Fabricius. I. 2000 BET Measurements: Outgassing of Minerals. *Journal of colloid and interface science* 227 (1), 7-15.

[48] Scheinost. A. C., Abend. S., Pandya. K. I., Sparks. D. L. 2001 Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environmental Science & Technologie* 35 (6), 1090-1096.

[49] Cornell. RM., Schindler. PW. 1980 Infra-red study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe (III) hydroxide. *Colloid and Polymer Science* 258 (10), 1171-1175.

[50] Geelhoed. J. S., Hiemstra. T., Riemsdijk. W. H. V. 1997 Phosphate and sulfate adsorption on goethite : single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (12), 2389-2396.

[51] Lin. S-H., Kao. H-C., Cheng. C-H., Juang. R-S. 2004 An EXFAS study of the structures of copper and phosphate sorbed onto goethite. *Colloids and Surfaces 1: Physicochemical and Engineering Aspects* 234 (1-3), 71-75.

[52] Puccia. V., Luengo. C., Avena. M. 2009 Phosphate desorption kinetics from goethite as induced by arsenate. *Colloids and Surfaces 1: Physicochemical and Engineering Aspects* 348 (1-3), 221-227.

[53]Kim. J., Li. W., Philips. B.L., Grey. C. P. 2011 Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a 31 P NMR study. *Energy & Environmental Science* 4 (10), 4298-4305.

[54]Wang. X., McDonald. R. G., Hart. R. D., Li. J., Riessen. A. V. 2013 Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from western Australia, part I. The relationship between goethite morphologies and acid leaching performance. *Hydrometallurgy* 140, 48-58.

APPENDICES

APPENDICE A
APPAREILLAGES ET MATIERES PREMIERES



Figure A.1: Balance



Figure A.2: Agitateur

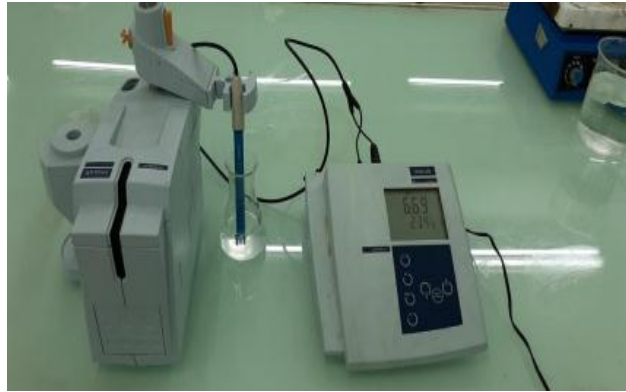


Figure A.3: le pH-mètre utilise



Figure A.4: friabilimètre



Figure A.5: Voluménomètre



Figure A.6: Calibreur – Tamiseur



Figure A.7 : secoueur (Edmund Buhler GmbH)



Figure A.8: pompe péristaltique.



FigureA.9 : Centrifugeur



Figure A.10: pastilleuse de laboratoire pour Préparation les échantillons
Analysés en Spectroscopie infrarouge (FTIR)

APPENDICE B

Les courbes d'étalonnages

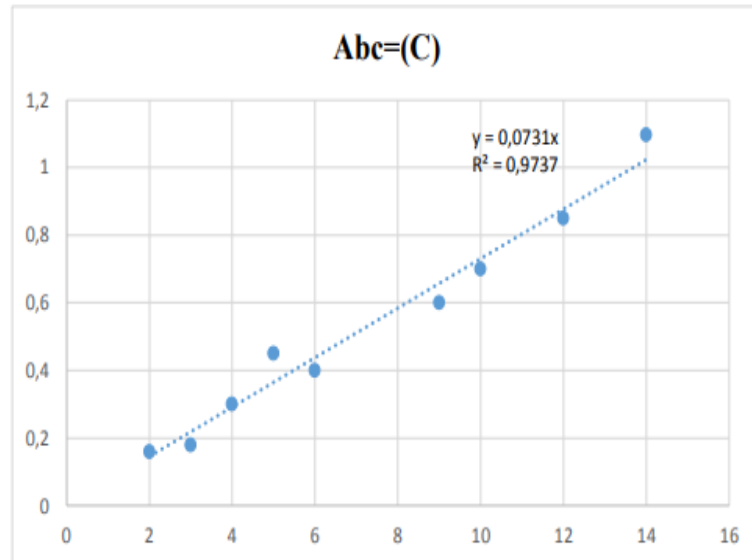


Figure B.1: Courbe d'étalonnage de 4NP pH