

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT

En Génie des Procédés

Spécialité : Technologie des Matériaux

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX INNOVANTS HYBRIDES A
BASE ZIRCONIUM ET D'OXYHYDROXIDES : APPLICATION A LA
CATALYSE ENVIRONNEMENTALE

Par

Hafsa LOUMI

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U., Blida 1	Président
R. RIHANI	Professeur, USTHB., Alger	Examinatrice
K. BENRACHEDI	Professeur, UMBB., Boumerdes	Examineur
Z. CHENNOUF	Maître de Conférences A, U., Blida1	Examinatrice
F. ZERMANE	Professeur, U., Blida 1	Directrice de thèse
N. BOUCHENAF	Professeur, U., Blida 1	Co-Directrice de thèse

Blida, 2022

A ma très chère mère

إلى أُمي الغالية

A mon très cher père

إلى أبي العزيز

A mes frères et ma sœur

A mon fiancé

A mes chères amies

A tous ceux qui me sont chers

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة الأكسدة التحفيزية لـ 4-نتروفينول ولفثالين تحفيز غير متجانس، في وجود بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 . تتم عملية الأكسدة في ظل ظروف الضغط ودرجة الحرارة العادية في نظام مستمر ودُفعات. تتكون التقنية من تحضير المحفزات على أساس أوكسي هيدروكسيد الحديد (HFO و goethite) والزركونيوم بنسب مختلفة باستخدام طريقة الترسيب. يتم تصنيع المحفزات المختارة في حبيبات من عملية التحبيب الرطب عالي القص وفي حبيبات هلامية يتم تحضيرها وتغليفها باستخدام مضخة. XRD و SEM و FTIR عبارة عن تحليلات يتم إجراؤها على مواد معدة لتحديد البنية والتشكل والروابط بين الجزيئات على التوالي.

تم تقييم الأداء التحفيزي للمحفزات في تفاعل تحلل 4-نتروفينول والنفثالين في نظام أحادي المكون وفي خليط ثنائي. من حيث النشاط التحفيزي للعوامل الحفازة المختلفة في المسحوق والحبوب والحبيبات الهلامية في تفاعلات الأكسدة التحفيزية في نظام أحادي المكون البسيط، وجد أن النشاط أكبر للوسائط المحايدة منه للوسائط الحمضية والقاعدية، علاوة على ان تركيز 4-نتروفينول الأمثل لمعدلات التحويل لـ $t = [90 \text{ حتى } 150]$ دقيقة و $[4-NP] = 11 \text{ mg/L}$. فيما يتعلق بالنفثالين، لوحظ أن النشاط أكبر للوسائط الحمضية عند $[NAP] = 17 \text{ mg/L}$. تُظهر دراسة الأكسدة الحفزية أن أفضل عامل تحلل للملوثين الدقيقين هو المحفز القائم على (HFO 75%Zr + 25%Fe). تطبيق الخليط الثنائي لزوجين (-4/NAP) و (NP) و (4-NP/NAP) بنسب كتلة مختلفة، أظهرت النتائج التجريبية الرئيسية أفضل تحويل بنسبة 91.75% في الوسط الحمضي و79.62% في الوسط الأساسي. يتطلب تحسين أداء عمود الاختبار التحفيزي ذو القاعدة الثابتة القدرة على التنبؤ بمنحنيات الاحتراق 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 الحبيبات المحفزة المحضرة في تفاعل الأكسدة. كما هو الحال مع التدفق المنخفض، يزداد وقت الاحتراق والتشبع مع زيادة ارتفاع العمود.

الكلمات المفتاحية: أوكسي هيدروكسيد، زركونيوم، تحبيب، تحفيز، 4-NP ، NAP ، أكسدة، تغليف.

Résumé

L'objectif essentiel de ce travail est l'élaboration de nouveaux catalyseurs à base d'(oxy)hydroxydes de fer (goethite et/ou HFO) et de zirconium avec différents rapports en utilisant la méthode de co-précipitation. L'application est orientée dans l'étude de l'oxydation catalytique du 4-nitrophénol et naphthalène en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . L'oxydation est effectuée dans des conditions normales de température et de pression en systèmes continus et discontinus.

Les catalyseurs choisis sont transformés en grains à partir de procédé de la granulation humide à haut taux de cisaillement et encapsulés sous forme de billes gélifiées de différentes formulations et tailles. Les matériaux préparés sont caractérisés par les méthodes de DRX, MEB et IRTF afin de déterminer la structure, la morphologie et les liaisons entre les molécules respectivement. Les performances catalytiques des catalyseurs ont été évaluées dans les réactions de dégradation du 4-nitrophénol et du naphthalène en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires. En systèmes monocomposés simples et pour toutes les formes de catalyseurs utilisées (poudres, grains et billes gélifiées), l'activité catalytique s'est avérée plus importante dans les milieux neutres que dans les milieux acides et basiques. La conversion de 4-NP est optimale pour des temps allant de 90 jusqu'à 150 minutes et des concentrations de l'ordre 11mg/L. Pour le naphthalène, l'activité est plus importante pour les milieux acides pour des concentrations de l'ordre de 17 mg/L. Les meilleurs catalyseurs dégradant les deux micropolluants sont ceux à base d'HFO (HFO 75%Zr + 25%Fe). L'application en mélanges binaires des couples (NAP/4-NP) et (4-NP/NAP) de différents rapports massiques a montré de meilleures conversions de 91,75% en milieu acide et 79,62% en milieu basique. En systèmes continus sur des lits fixes et pour des faibles débits, les résultats des tests catalytiques montrent globalement que les temps de percée et de saturation augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit.

Mot clés : (oxy)hydroxyde, zirconium, granulation, catalyse, 4-nitrophénol, Naphthalène, oxydation, encapsulation.

Abstract

The main objective of this work is the study of the catalytic oxidation of 4-nitrophenol and naphthalene in heterogeneous catalysis, in the presence of hydrogen peroxide H_2O_2 . The oxidation is carried out under normal temperature and pressure conditions in a continuous and batch system. The technique consists of preparing catalysts based on iron oxyhydroxide (goethite and HFO) and zirconium with different ratios using the method of Co-precipitation. The selected catalysts are grain-processed from the process of wet granulation to high shear rate and in gelled beads they are prepared and encapsulated using a peristaltic pump. XRD, SEM and FTIR are analyzes performed on prepared materials to determine the structure, morphology and bonds between molecules respectively. The catalytic performances of the catalysts were evaluated in the degradation reaction of 4-nitrophenol and naphthalene in a single-component system and in a binary mixture. In terms of the catalytic activity of the various catalysts in powder, grain and beads in the catalytic oxidation reactions in a simple monocomponent system, it is found that the activity is greater for neutral media than for acidic and basic media. , moreover the optimal 4-NP conversion rates for $t = [90 \text{ up to } 150]$ minutes and $[4-NP] 11 \text{ mg / L}$. concerning naphthalene, it is observed that the activity is greater for acidic media at $[NAP] = 17 \text{ mg / L}$. The catalytic oxidation study shows that the best degrading catalyst for the two micropollutants is the HFO-based catalyst (HFO 75% Zr + 25% Fe). The binary mixture application of two couples (NAP / 4-NP) and (4-NP / NAP) of different mass ratios, the main experimental results show the best conversion of 91,75% in acidic medium and 79,62% in basic medium. 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 (in a fixed bed reactor) show overall that the life 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.

Keywords: oxyhydroxide, zirconium, granulation, catalysis, 4-NP, NAP, oxidation, encapsulation.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire Eau Environnement et Développement Durable (EEDD) sous la direction de Monsieur Omar BOURAS et au Laboratoire Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliqués à l'Environnement (CPIMAE) sous la direction de Madame Faiza ZERMANE du Département Génie des Procédés, Faculté de Technologie à l'Université Blida I.

En premier lieu, je remercie « الله » le tout puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la santé, la force, le courage, la patience et la volonté de concevoir ce modeste travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Ali AOUABED**, Professeur à l'Université de Blida I, pour nous avoir honorées et acceptées en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur **Khaled BENRACHEDI** Professeur à l'U.M.B.B-Boumerdes d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger le travail qu'il présente en acceptant de faire partie des membres du jury.

Ma gratitude et profonde considération s'adressent à Madame **Rachida RIHANI** Professeur à l'U.S.T.H.B-Alger pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Madame **Zohra CHENNOUF** Maître de conférences « A » à l'Université Blida I pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse.

Je tiens à témoigner mes profondes et sincères gratitude et mon respect à ma directrice de recherche Madame **Faiza ZERMANE** Professeur à l'Université de Blida I et directrice du Laboratoire CPIMAE pour m'avoir encadrée, formée et conseillée au long de ma thèse, pour tout le temps qu'elle m'a consacré et pour m'avoir faite bénéficier de ses précieuses idées et orientations et de ses profondes connaissances scientifiques. Merci pour votre excellent encadrement exceptionnel très grande qualité, votre disponibilité et votre grande confiance tout au long de ce projet de recherche. Nos nombreuses discussions scientifiques mais également culturelles resteront des moments forts de ces années passées ensemble. C'était un très grand plaisir de travailler avec vous. Une fois de plus merci !

Je remercie vivement Madame **Naima BOUCHENAF**, Professeur à l'U.Blida-I d'avoir co-dirigé ce travail, me faisant ainsi confiance pour faire avancer un peu plus le sujet de cette thèse, son aide, sa grande gentillesse, ses encouragements, ses suggestions et ses conseils et qu'elle m'a faites pour l'amélioration de ce travail. J'espère que tu garderas un aussi bon souvenir que moi de cette expérience formatrice.

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mon plus profond remerciement à Monsieur le Professeur **Omar BOURAS**, directeur de Laboratoire EEDD, qui m'a accueilli dans son laboratoire pour effectuer ce travail et qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je le merci infiniment pour son aide, sa disponibilité ainsi que ses précieux conseils qu'il m'a apportés tout au long de la thèse, ses remarques pertinentes, ses corrections, ses suggestions et sa grande générosité dans le partage de ses connaissances qui m'ont facilité la réalisation de cette thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur **Benamar CHEKNANE**, qui m'a apporté beaucoup d'aide et d'expertise surtout dans la partie granulation et application en système dynamique, et pour avoir répondu présent à chaque fois que j'en avais besoin sans hésitation, pour ses conseils continus et pour son soutien infini durant tout ce projet de thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur **Adrián Bonilla-Petriciolet** pour son aide, sa collaboration et sa grande disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à tout le personnel du Département Génie des Procédés (Enseignants, chercheurs, techniciens, secrétaire) pour l'aide qu'ils m'ont apportée pendant ce travail.

Un grand merci à tous les Doctorants (es), actuels et anciens du laboratoire EEDD et laboratoire CPIMAE à l'Université de Blida I.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tous mes collègues de travail devenus des amis : **Souad, Besma, Zineb, Aziza, Amel, Randa et Meriem**, Merci pour la bonne et formidable ambiance dans le Laboratoire ainsi que l'aide morale et les encouragements qu'ils m'ont apportés tout au long de la thèse. Je remercie aussi tous mes amis extérieurs au Laboratoire en plus particulier **Houda, Sara, Meriem et Amira**.

Enfin, mes remerciements s'adressent à **mes parents** que je remercie infiniment pour leurs soutiens pour mon travail et ma vie quotidienne, pour leurs aides morales et pour leurs innombrables sacrifices. Du fond de mon cœur, je vous remercie pour l'amour et la motivation que vous m'avez apportés tout à tout moment, et pour avoir toujours cru en moi.

Table des matières

RESUME

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION	14
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	18
1.1. Introduction	18
1.2. Généralités sur les (oxy)hydroxydes de Fer	18
1.2.1. Origine	18
1.2.2. Définition	20
1.2.3. Importance et intérêt des oxydes de Fer.....	21
1.2.4. Différents types d’(oxy)hydroxydes de Fer	21
1.3. Aperçu sur les procédés de mise en forme des poudres	25
1.3.1. Procédé de la granulation	25
1.3.2. Procédé de l’encapsulation.....	29
1.4. Notions de base sur la catalyse hétérogène.....	42
1.4.1. Introduction.....	42
1.4.2. Définition de la catalyse hétérogène.....	42
1.4.3. Mécanismes réactionnels de la catalyse hétérogène.....	43
1.4.4. Méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes.....	44
1.4.5. Revue bibliographique des travaux réalisés dans le domaine de l’oxydation catalytique des phénols et naphtalène	47
1.4.6. Utilisation des (oxy)hydroxydes de fer et de zirconium dans le domaine de la catalyse.....	51
CHAPITRE 2 : Matériel et Méthodes Expérimentales.....	55
2.1. Introduction	55
2.2. Préparation des catalyseurs	55
2.2.1. Protocole de préparation des catalyseurs à base de goethite.....	55
2.2.2. Protocole de préparation des catalyseurs à base de HFO.....	56
2.3. Préparation des catalyseurs sous forme granulés à base d’HFO, goethite et zirconium.	58
2.3.1. Méthode de préparation.....	60
2.4. Préparation des catalyseurs sous forme des billes gélifiées.....	61
2.4.1. Protocole expérimental de préparation des catalyseurs sous forme des billes gélifiées.....	62
2.5. Caractérisation des matériaux élaborés.....	64
2.5.1. Diffraction des rayons X.....	64
2.5.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	65
2.5.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)	66
2.5.4. Mesure de la surface spécifique (BET)	66
2.5.5. Détermination du Point Zéro Charge (PZC).....	66
2.5.6. Mesure du potentiel zêta.....	67
2.5.7. Caractérisation des catalyseurs sous forme grain.....	67

2.5.7.1. Friabilité.....	67
2.5.7.2. Tests de tassement	68
2.5.8. Caractérisation des catalyseurs sous forme des billes.....	68
2.5.8.1. Mesure de la taille des billes.....	68
2.5.8.2. Mesure de la densité des billes (masse volumique).....	69
2.5.8.3. Mesure de la porosité.....	69
2.5.8.4. Teneur en eaux.....	70
2.6. Spectrophotométrie UV-Visible.....	70
2.7. Mesure de pH	71
2.8. Méthodes d'analyse par Chromatographie Liquide A Haute Performance.....	71
2.8.1. Principe.....	71
2.9. Aperçu sur les polluants utilisés	73
2.10. Mise en œuvre de la catalyse.....	75
2.10.1 Réaction d'oxydation du (4-NP – NAP) en systèmes monocomposés simples en batch	75
2.10.1.1. Cinétiques d'oxydation	76
2.10.2. Réaction d'oxydation catalytique en mélanges binaires en batch.....	76
2.10.3. Test catalytique sur lit fixe en système dynamique.....	78
2.10.3.1 Test catalytique sur des grains	78
2.10.3.2 .Test catalytique sur des billes catalytiques.....	79
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISSCUSIONS	81
3.1. Introduction.....	81
3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	81
3.2.1. Diffraction des rayons X.....	81
3.2.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	86
3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	91
3.2.4. Mesures texturales.....	96
3.2.5. Point de charge zéro (pH _{PZC})	98
3.2.6. Zétamétrie.....	100
3.2.7. Caractérisation des grains.....	100
3.2.7.1. Friabilité et tassement.....	100
3.2.8. Caractérisation des billes	101
3.3. Tests catalytiques sur des poudres en systèmes discontinus.....	103
3.3.1. Effets des paramètres influençant la catalyse.....	104
3.4. Tests catalytiques sur des billes en systèmes discontinus.....	107
3.4.1. Résultats des paramètres influençant la catalyse.....	107
3.5. Tests catalytiques sur des grains en systèmes discontinus.....	109
3.5.1. Oxydation du 4-NP et NAP en systèmes mono composés simples	109
3.5.1.1. Dégradation du 4-NP.....	109
3.5.1.2. Dégradation du naphtalène	117
3.5.2. Systèmes binaires.....	123
3.6. Tests catalytiques sur des grains en systèmes continus.....	125
3.6.1. Effet des paramètres opératoires	125

3.6.1.1. Effet du débit d'alimentation	125
3.6.1.2. Effet de la hauteur du lit	127
3.7. Tests catalytiques sur des billes gélifiées en systèmes continus.....	128
3.7.1. Effet du débit	128
3.7.2. Effet de la hauteur	129
Conclusion	131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Exemple d'un (oxy)hydroxyde de fer.	19
Figure 1.2 : Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer .	20
Figure 1.3 : Représentation schématique du l'octaèdre Fe (O,OH) ₆ .	21
Figure 1.4 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite.	23
Figure 1.5 : Structure de la goethite α -FeO(OH)	25
Figure 1.6 : Procédé de granulation humide en lit fluidisé	27
Figure 1.7 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement ; (a) : horizontal et (b) : verticale .	28
Figure 1.8 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification .	31
Figure 1.9 : Structure des alginates : (a) monomères M et G ; (b) polymère-guluroniques GG et mannuronique MM ; (c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate .	35
Figure 1.10 : Mécanisme de gélification des alginates	39
Figure 1.11 : Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : Bille ; (b) : Capsule	40
Figure 1.12 : Préparation de poly (vinyle alcool). (a) Polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle ; (b) Copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène ; (c) Polymérisation cationique de vinyle éther ; (d) Polymérisation de l'éther de silyle.	41
Figure 2.1 : Dispositif de la synthèse de la ferrihydrite (a) et de la goethite (b) par précipitation	56
Figure 2.2 : Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.	59
Figure 2.3 : Les étapes de la granulation humide des différents catalyseurs	61
Figure 2.4 : Protocole expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées	63
Figure 2.5 : Photo numériques des billes gélifiées humides	64
Figure 2.6 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans le test catalytique sur lit fixe en système dynamique	80
Figure 3.1 : Diffractogrammes des solides granulés. (a) à base de goethite/Zr, (b) à base HFO/Zr.	82
Figure 3.2 : Diffractogrammes des poudres. (a) à base goethite/Zr, (b) à base HFO/Zr.	83

Figure 3.3 : Diffractogrammes des poudres de billes séchées. (a) alginate de sodium (b) à base de goethite/Zr, (c) à base de HFO/Zr.	84
Figure 3.4 : Spectres IRTF des catalyseurs granulés. (a) à base de goethite/Zr, (b) à base de HFO/Zr	87
Figure 3.5 : Spectres IRTF des poudres préparés. (a) à base de HFO/Zr, (b) à base de goethite/Zr	88
Figure 3.6 : Spectres IRTF des billes préparés. (A) (a) goethite (b) HFO, (B) (a) 25GFe75Zr (b) : 75GFe25Zr (c) : 25HFe75Zr	89
Figure 3.7 : Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés	92
Figure 3.8 : Images MEB montrant la morphologie des quatre supports poudres A: 25GFe/75Zr, B: 75GFe/25Zr, C: 25HFe/75Zr, D: 75HFe/25Zr	92
Figure 3.9 : Images MEB montrant la morphologie des différents grains préparés A: 25GFe/75Zr, B: 75GFe/25Zr, C: 25HFe/75Zr, D: 75HFe/25Zr	93
Figure 3.10 : Images MEB montrant la morphologie des billes préparées	94
Figure 3.11 : Spectres MEB/EDX des différents supports préparés A: 25GFe/75Zr, B: 75GFe/25Zr, C: 25HFe/75Zr, D: 75HFe/25Zr	95
Figure 3.12 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH de la matrice 25HFe/75Zr	100
Figure 3.13 : Effet du temps de contact sur la dégradation des polluants dans la réaction d'oxydation catalytique	104
Figure 3.14 : Effet de pH sur la dégradation des deux polluants par l'oxydation catalytique	105
Figure 3.15 : Effet de la concentration de 4-NP sur l'efficacité de la réaction d'oxydation catalytique	106
Figure 3.16 : Effet de temps sur la dégradation des polluants dans les réactions d'oxydation catalytique	107
Figure 3.17 : Effet de pH sur la dégradation des polluants dans les réactions d'oxydation catalytique	108
Figure 3.18 : Effet de masse sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique	109
Figure 3.19 : Effet de [4-NP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique	110

Figure 3.20 : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP dans les réactions de l'oxydation catalytique	111
Figure 3.21 : Histogrammes de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7, T= 27°C Pendant t=4h. a) grains, b) billes, c) poudres.	113
Figure 3.22 : Illustration du mécanisme de dégradation du 4-nitrophénol [167].	116
Figure 3.23 : Effet de la masse sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique	117
Figure 3.24 : Effet de [NAP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique	118
Figure 3.25 : Effet de pH sur la dégradation du NAP dans les réactions d'oxydation catalytique	119
Figure 3.26 : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH = 3, T = 27 °C, t = 4h. a) grains, b) poudres.	121
Figure 3.27 : Illustration du mécanisme de dégradation du naphthalène par emploi du 25HFe75Zr .	123
Figure 3.28 : Rendements de dégradation du 4-NP à différents rapports. (A): 4-NP/NAP; (B): NAP/4-NP	124
Figure 3.29 : Rendements de dégradation du NAP à différents rapports. (A) :4-NP/NAP ; (B) : NAP/4-NP	124
Figure 3.30 : Effets du débit d'alimentation sur les courbes de percée du 4-NP.	126
Figure 3.31 : Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée.	128
Figure 3.32 : Courbes de percée du 4-NP (h= 10cm).	129
Figure 3.33 : Courbes de percée du 4-NP (Débit = 2,4mL/min).	130
Tableau 1.1 : Diversité de types d'(oxy)hydroxydes de fer.	22
Tableau 1.2 : Polymères naturels les plus couramment utilisés dans l'encapsulation [74, 84].	32
Tableau 1.3 : Domaine d'application des billes synthétisées à base de différents polysaccharides	33
Tableau 1.4 : Classification des alginates selon leurs viscosités .	37

Tableau 2.1 : Présentation des différents catalyseurs préparés	57
Tableau 2.2 : Conditions opératoires utilisées dans la granulation	60
Tableau 2.3 : Paramètres d'analyse chromatographique	72
Tableau 2.4 : Paramètres d'analyse chromatographique	73
Tableau 2.5 : Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés	75
Tableau 2.6 : Conditions expérimentales utilisées dans réaction compétitive des deux polluants	77
Tableau 2.7 : Conditions opératoires utilisées dans le test catalytique en système dynamique.	79
Tableau 3.1 : Composition minéralogique des quatre catalyseurs obtenus par MEB/EDX	96
Tableau 3.2 : Valeurs des mesures texturales des différents catalyseurs préparés	97
Tableau 3.3 : Valeurs de la surface spécifique de HFO et Goethite dans la littérature	98
Tableau 3.4 : Valeurs de pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) des catalyseurs	99
Tableau 3.5 : Caractérisation mécanique des catalyseurs utilisés	101
Tableau 3.6 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	102
Tableau 3.7 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du 4-NP	110
Tableau 3.8 : Effet du pH sur le rendement de dégradation du 4-NP	113
Tableau 3.9 : Les sous-produits formés au cours de la dégradation du 4-nitrophénol avec leurs temps de rétention	117
Tableau 3.10 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du NAP	118
Tableau 3.11 : Effet du pH sur le rendement de dégradation du NAP	121

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, le terme environnement est attribué à une notion contemporaine qui est utilisée sous différents aspects et qui reste par conséquent assez flou. Souvent, l'environnement se rapporte à ce qui vit, c'est-à-dire aux animaux, aux plantes et aux microorganismes. En effet, ces espèces vivantes dépendent, à la fois, les unes des autres et surtout de leurs milieux qui se composent d'innombrables "éléments" influents, qu'on appelle les facteurs écologiques [1].

Dans ce compartiment, l'eau en tant que corps composé, est constitué des éléments oxygène et hydrogène [2]. La pollution de cette eau est généralement induite par l'homme dans le cadre de ses diverses activités.

Par ailleurs, la croissance de la population humaine ainsi que les diverses pratiques industrielles et agricoles restent les principales sources de pollution [3]. Les eaux usées et/ou les eaux résiduaires résultant désignent les eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, artisanal, industriel, agricole ou autre. Toutes ces eaux sont considérées comme étant des eaux polluées et doivent donc subir des traitements adéquats [4].

Avec la rapidité du développement technologique industriel moderne, l'environnement est devenu de plus en plus contaminé par les nombreux déchets solides et/ou effluents (liquides, gazeux) industriels qui ont cruellement pollué les trois compartiments de l'environnement naturel (eau, sol et atmosphère) qui étaient très adéquats à l'habitation humaine dans le passé. Ces rejets polluants constituent donc un problème sérieux dans plusieurs pays du monde. Pour éliminer le potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, la dépollution des eaux et la valorisation des résidus industriels sont devenus aujourd'hui des objectifs importants, non seulement dans les pays industrialisés, mais aussi dans les pays en voie de développement. Pour y parvenir, de nombreuses technologies de traitement ont été développées dans le seul but de préserver l'environnement [5].

Dans ce contexte, la protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [6]. Parmi les rejets liquides polluants, on cite les divers composés organiques, de différentes

natures et toxicités, qui se sont accrus au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet de l'abondance des activités humaines [7].

Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'orientent aujourd'hui vers la mise en œuvre de procédés innovants pour traiter ces polluants notamment ceux non ou peu biodégradables, non photodégradables et chimiquement non neutralisables [8].

Cette présente étude s'intéresse, en partie, à un certain nombre de polluants organiques hydrosolubles qui sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus sont les phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides qui sont les principales sources de pollution des ressources hydriques (eaux de surface et souterraines) et lithologiques (sol et sous-sol).

En effet, la majorité des polluants organiques proviennent des effluents industriels comme le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, ..., etc.

Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème constitue donc une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent constitue un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [9].

Pour leur part, les nitrophénols qui sont des composés nitroaromatiques nocifs peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques et peuvent causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques.

La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les saisons hivernales et peuvent donc endommager le développement des plantes pendant le printemps.

Le 4-nitrophénol (4-NP) dans les eaux usées et les sols contaminés est issu de la fabrication des teintures et textiles, de la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, de la dégradation de certains pesticides comme le parathion et le méthylparathion, de la dégradation des produits pharmaceutiques comme le paracétamol et provient aussi de la synthèse de peptides et des esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol pouvant servir d'actifant.

L'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis (USEPA) a classé le para- nitrophénol dans la première classe des produits dangereux. Comme il est soluble et stable dans l'eau, il peut affecter les sols et exerce donc un effet nuisible sur la santé humaine puisqu'il est mutagène et cancérigène et se bioaccumule dans la chaîne alimentaire [10].

De leur côté, les hydrocarbures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) en particulier qui sont couramment retrouvés dans les effluents industriels sont classés parmi les polluants les plus nuisibles à cause de leurs toxicités et dangers pour l'environnement.

Le naphthalène le plus léger des HAPs est souvent détecté dans les effluents industriels à cause de son utilisation excessive dans le domaine de la chimie de synthèse.

De façon globale, les HAPs peuvent être cancérigènes, mutagènes, toxiques et entraînent des contaminations chez les êtres vivants puisqu'ils sont constitués principalement des composés organiques phénoliques, des organochlorés, des organoazotés, des hydrocarbures, ..., etc [11-13].

Du point de vue traitement, les procédés d'oxydation avancés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales dans le but d'améliorer les méthodes existantes de traitement des eaux usées municipales et/ou industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces dans l'élimination des contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. Ce sont donc des techniques de dépollution et de minéralisation qui font appel à des intermédiaires radicalaires (HO., O₂...) très réactifs à température et pression ambiantes.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de développer de nouveaux matériaux hybrides à base d'oxyhydroxydes de fer et de zirconium et leur emploi dans l'élimination de certains polluants 4-nitrophénol et naphthalène.

La méthodologie adoptée dans cette présente étude est la suivante :

- Préparation et caractérisation des matériaux sous forme de poudres de type « goethite/Zr » ou « ferrihydrite/Zr » ainsi que leur mise en forme granulométrique et dans un gel d'alginate.
- Création d'une porosité dans les billes composites synthétisées et détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques.
- Évaluation des propriétés catalytiques, en systèmes discontinus, envers le 4-nitrophénol.

- Sélection des matériaux performants en caractérisant les meilleures propriétés en termes de surface, d'activité et de stabilité.
- Mise en œuvre des matériaux granulés ou encapsulés les plus performants en réacteur continu (lit fixe) et évaluation de l'influence de divers paramètres.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui permettra de mieux positionner la problématique. Dans cette partie, des généralités sur l'oxydation catalytique et les différents types des catalyseurs sont rapportées dans un premier temps. Les études sur les oxydes, hydroxydes de fer et zirconium sont ensuite présentées.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés et les méthodologies sélectionnées dans la préparation et la caractérisation des différents matériaux ainsi que les protocoles expérimentaux pour les études d'oxydation catalytique en batch et en colonne. Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux et à leur interprétation concernant les caractérisations des catalyseurs synthétisés. Une autre partie importante dans ce chapitre est consacrée aux études de l'oxydation catalytique d'un mélange binaire de deux polluants 4-NP et NAP.

Enfin, nous nous sommes intéressées à valider un procédé basé sur un réacteur ouvert de type filtrant. Des essais avec une variation de différents paramètres seront menés jusqu'à la saturation du lit filtrant par le 4-nitrophénol.

Ce mémoire est conclu par une discussion générale et la présentation des perspectives à ce travail.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Dans le but de vérifier une confirmation théorique et d'amener une contribution expérimentale au phénomène dit oxydation catalytique de 4-nitrophénol et/ou naphthalène sur des catalyseurs à base de certains (oxy)hydroxydes de fer (OHF) supportés par le zirconium, nous avons jugé utile, dans ce chapitre, de faire cette modeste étude théorique qui va d'une part permettre une richesse d'information dans le domaine de l'oxydation catalytique et d'argumenter davantage les résultats obtenus d'autre part.

1.2. Généralités sur les (oxy)hydroxydes de Fer

Les (OHF) sont très répandus dans la nature (sol, lacs, rivières, sédiments, et aérosols) [14]. Ils ont été étudiés dans différentes disciplines comme l'électrochimie (corrosion), la médecine, les sciences du sol, le traitement des eaux, etc [15,16]. Les OHF regroupent une grande variété de phases oxydes et/ou hydroxydes cristallisés ou amorphes. Les OHF qui se caractérisent par de grandes surfaces spécifiques grâce à leur taille réduite contribuent largement aux propriétés adsorbantes des sédiments [17-19].

1.2.1. Origine

Les oxydes, hydroxydes ou (oxy)hydroxydes de fer naturels résultent essentiellement de l'altération des roches riches en 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 [20,21].

En milieu aquatique, les OHF présentent dans leurs surfaces des groupements hydroxyles (-OH) [22] (Figure 1.1).

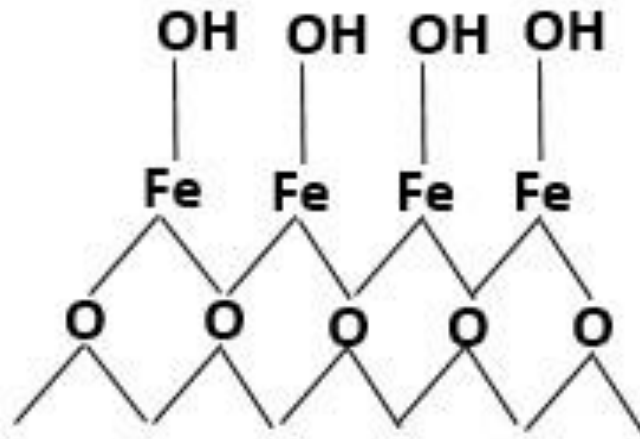


Figure 1.1 : Exemple d'un (oxy)hydroxyde de fer.

Les OHF peuvent limiter la concentration de certains cations et anions par adsorption grâce à des liaisons covalentes ou des interactions électrostatiques entre les groupements hydroxyles (-OH) et les cations et/ou anions. Cette propriété est fortement influencée par le pH du milieu, la concentration initiale de l'élément à éliminer, la présence d'interférents ainsi que par la taille des particules des matériaux de fixation [23,24].

Les formes ioniques des OHF 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 forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu en présence de microorganismes. Ils se comportent aussi comme échangeurs d'anions efficaces [20]. Aussi, les OHF contribuent à la coloration des sols. A température ambiante, les variétés goethite et hématite sont stables. L'une ou l'autre de ces formes apparaissent suivant le degré d'humidité, alors que l'épidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés riches en ions Fe(II) dissous [25].

En milieu marin, les OHF sont principalement identifiés dans les nodules ou couches de ferromanganèse qui se forment à l'interface sédiment/eau, généralement suite à des processus diagénétiques. Dans les milieux fluviaux, les OHF sont amorphes ou peu ordonnés, comme la ferrihydrite et la ferroxhyte [26].

Comme le montre la Figure 1.2, il existe plusieurs méthodes de synthèse des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer qui sont répertoriés dans la littérature.

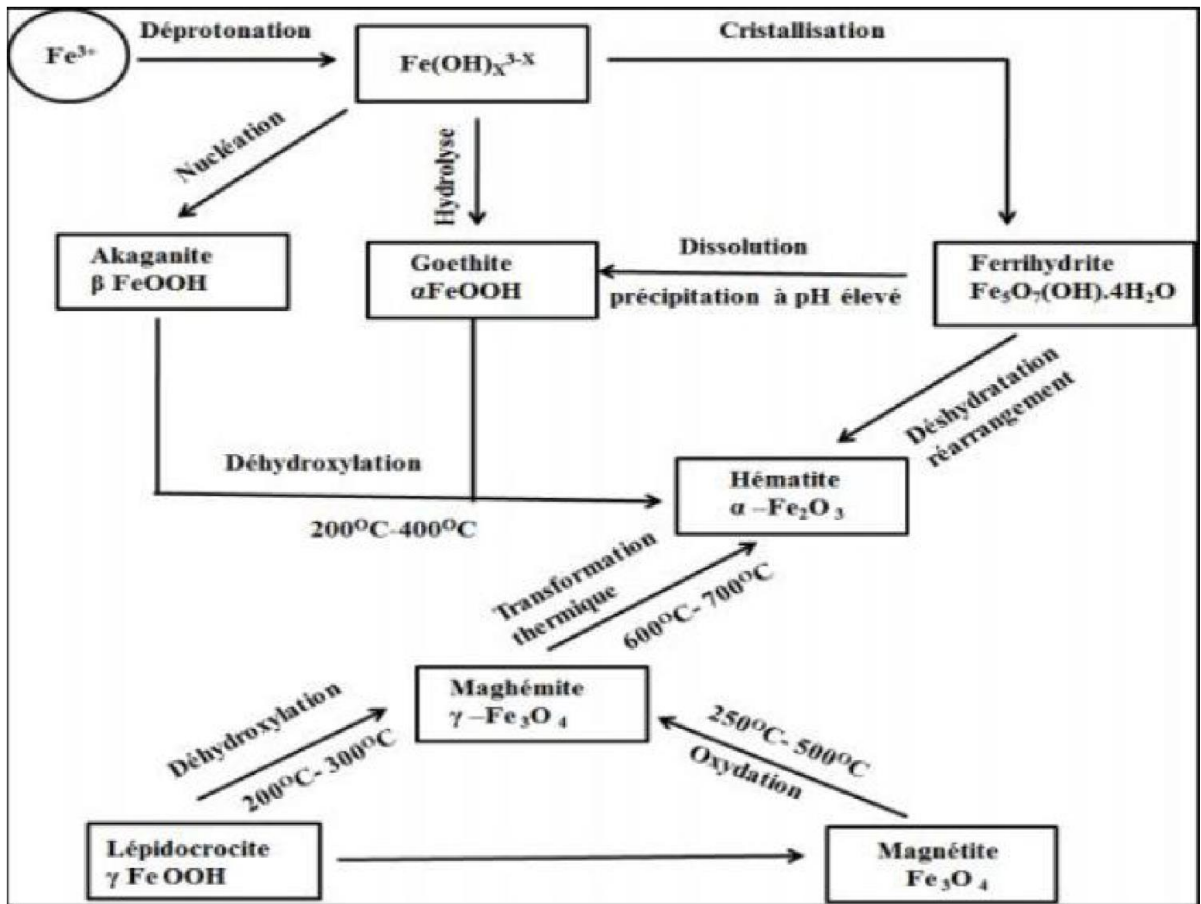


Figure 1.2 : Schéma de voies de transformation au sein de la famille des oxydes et (oxy)hydroxydes de fer [27]

1.2.2. Définition

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 (Na_2O , CaO) à des solides semi-conducteurs (FeO) [28].

L'OHF (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 OHF est l'octaèdre $Fe(O,OH)_6$ (Figure 1.3). Ces octaèdres peuvent être liés par leurs sommets, leurs arêtes ou leurs faces [29,30]. 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.

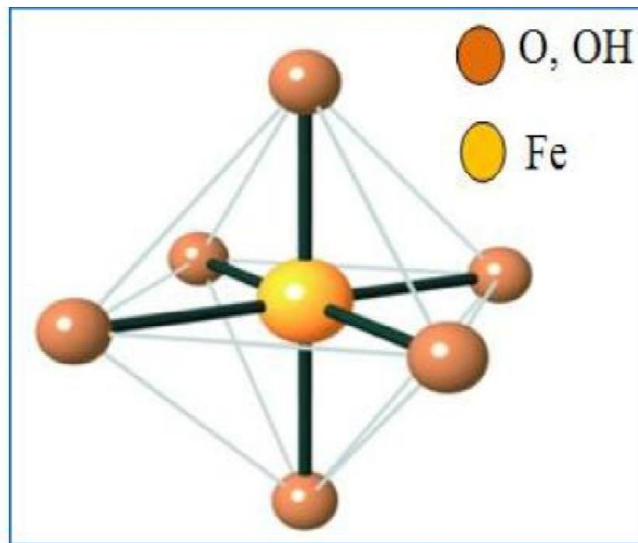


Figure 1.3 : Représentation schématique de l'octaèdre Fe (O,OH)₆ [31].

1.2.3. Importance et intérêt des oxydes de fer

Ce sont des matériaux extrêmement importants dans 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 des réactivités importante vis-à-vis de nombreux éléments.

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 % [32].

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) [33].

1.2.4. Différents types d'(oxy)hydroxydes de fer et leurs applications

Il existe plusieurs types d'OHF dans l'environnement. Les principaux types sont présentés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Diversité de types d'(oxy)hydroxydes de fer. [29,34]

Oxyde de fer	Couleur	Structure cristalline	Surface spécifique (m ² /g)
Goethite (α -FeOOH)	Jaune-brun	Orthorhombique	8-200
Hématite (α -Fe ₂ O ₃)	Rouge	Rhomboédrique	10-90
Magnétite (Fe ₃ O ₄)	Noir	Cubique	4-100
Maghémite (γ -Fe ₂ O ₃)	Rouge-brun	Trigonal	8-130
Ferrihydrite	Rouge-brun	Amorphe	100-700
Lépidocrocite γ -FeOOH	Orange	Orthorhombique	15-260
Akaganeite β -FeOOH	Jaune-brun	Orthorhombique	20-150

Les formes les plus rencontrées dans l'environnement sont la goethite, l'hématite et la ferrihydrite. La goethite et l'hématite sont les plus répandues dans les sédiments et sols, et ils sont thermodynamiquement stables en milieu oxique.

La goethite se retrouve plutôt en surface de nombreux sols et sédiment et l'hématite est normalement observée dans des régions tropicales ou subtropicales. La synthèse de la goethite peut être réalisée par une précipitation directe, tandis que l'hématite se forme à partir de la ferrihydrite par un mécanisme de déshydratation/réarrangement [35].

Selon Guo et Barnard [36], il existe 14 espèces d'oxydes de fer dont 10 sont 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) [37].

Ces oxydes de fer sont responsables de la mobilité et du destin de nombreuses espèces chimiques dans les sols et environnements aquatiques grâce aux processus d'adsorption, en particulier sur la goethite et le ferrihydrite [37,38].

A. La ferrihydrite (Hydroxyde de fer amorphe ou HFO)

A.1. Structure et propriétés

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III), de structure désordonnée nanoparticulaire (2 à 6 nm) rencontré couramment dans le milieu naturel (eau, sols, sédiments) [39]. C'est un adsorbant important vis-à-vis de nombreux anions comme les nitrates, les phosphates, les perchlorates, les arsénates, ..., etc. [40,41] et des éléments traces métalliques.

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 [42]. Elle est souvent un précurseur important pour la formation des (oxy)hydroxydes comme la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [43]. Les valeurs du produit de solubilité de la ferrihydrite sont dans le domaine de $37\sim 39$ [43]. La ferrihydrite est considérée comme une phase métastable par rapport à la goethite et l'hématite qui sont plus cristallines. Sa transformation en ces (oxy)hydroxydes plus stables est généralement associée à un relargage des éléments toxiques piégés à sa surface [44,45].

La structure de la ferrihydrite peut être représentée par un modèle monophasé avec un groupe d'espace hexagonal $p6_3mc$ et une maille avec des dimensions moyennes de $a = 5,95 \text{ \AA}$, $c = 9,06 \text{ \AA}$ [37]. Une forme ferrihydrite idéale contient 20% de fer en structure tétraédrique et 80% structure octaédrique.

La Figure 1.4 présente une maille hexagonale de la ferrihydrite.

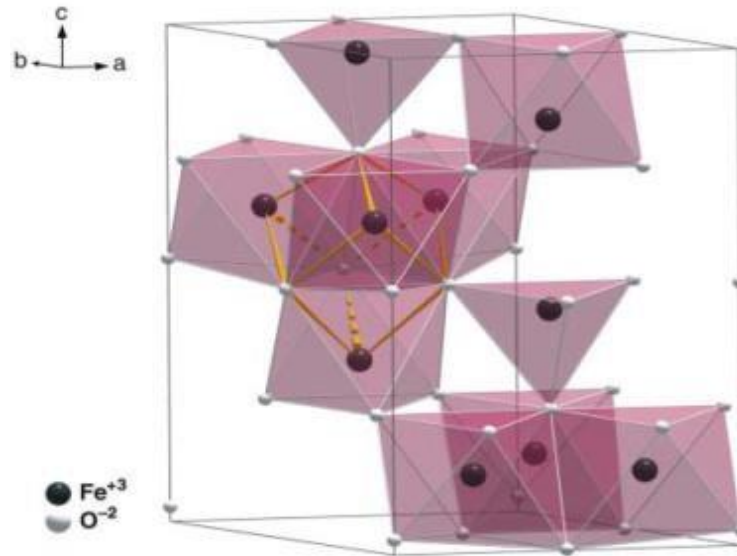


Figure 1.4 : Représentation polyédrique d'une maille hexagonale de la ferrihydrite. [37]

La structure exacte de la ferrihydrite est encore actuellement discutée. Les principales formes déterminées sont $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [46]; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ [47]; $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ [48]; $\text{Fe}_{4,5}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{12}$ [49] et $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [20]. Cette dernière est la plus souvent proposée dans les publications.

B. La goethite

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

La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un oxyhydroxyde de formule $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 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 [50].

La goethite appartient à la classe des (oxy)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 et striés verticalement, moins fréquemment en formes aplaties, constituées de fines tablettes [50].

La goethite se présente plus communément en masses compactes, réniformes ou stalactiformes, 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 [50].

Les goethites naturelles contiennent différents cations métallique et des impuretés incorporées dans la structure cristalline comme conséquence du processus géochimiques .Elles contiennent souvent de l'aluminium [51].

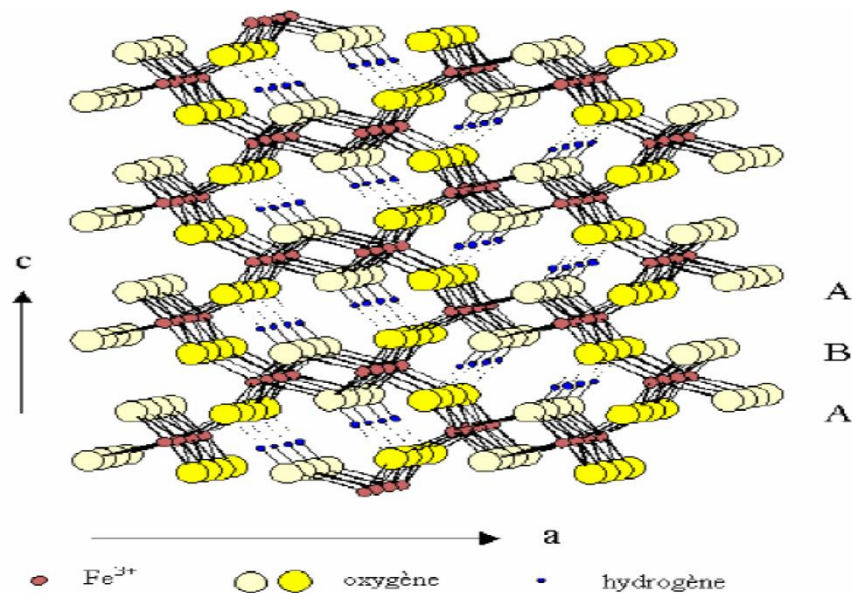


Figure 1.5 : Structure de la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ [50]

Dans notre travail, nous avons utilisé les matériaux sous forme poudre ainsi que sous forme grains et billes à cet effet, nous jugeons utile de donner un aperçu sur les procédés de mises en forme à savoir la granulation et l'encapsulation.

1.3. Aperçu sur les procédés de mise en forme des poudres

1.3.1. Procédé de Granulation

La granulation est un procédé qui permet d'associer de petites particules pour former des agrégats ou agglomérats solides plus ou moins résistants et plus ou moins poreux dans

lesquels les particules peuvent toujours être identifiées [52]. L'objectif principal de la granulation est d'améliorer des propriétés physiques des matériaux.

Ce procédé est largement utilisé dans différents domaines comme l'industrie pharmaceutique pour préparer des comprimés et des gélules car elle permet d'améliorer les propriétés d'écoulement, la compressibilité, la densification du mélange ainsi que l'uniformité des médicaments [53,54]. Ce procédé est utilisé aussi dans l'industrie agroalimentaire afin d'améliorer les propriétés physiques ou mécaniques de certains aliments transformés [55,56] et dans le traitement des eaux [52,57].

L'immobilisation des adsorbants de taille nanométrique est une autre application importante de la granulation afin de faciliter la mise en œuvre et améliorer les propriétés physiques des adsorbants. Par exemple, Chen et al. (2011) [58] ont granulé des nanoparticules de Fe-Al-Ce pour éliminer les fluorures. L'adsorption de colorants basiques par des argiles pontées granulées a été étudiée par Cheknane et al. (2010) [57]. Pour leur part, Ren et al. (2015) [59] ont adsorbé des phosphates en solution aqueuse avec des oxydes de fer granulés.

Les procédés de granulation peuvent être divisés en deux grandes catégories : la granulation humide et la granulation par voie sèche.

- Granulation humide : Dans ce procédé, on utilise généralement une phase liante pour faciliter l'agglomération des particules primaires de la poudre.
- Granulation sèche : est une opération effectuée sans présence de liant ou à l'aide d'un agent liant sec et résulte uniquement d'une action mécanique

Parmi ces méthodes de granulation, la granulation humide est le procédé le plus souvent utilisé et c'est celui que nous avons utilisé dans notre travail expérimental.

A. Procédés de la granulation humide

Dans le procédé de la granulation humide, on retrouve quatre types de granulateurs : Le mélangeur-granulateur, le granulateur à lit fluidisé, le granulateur de tambour et le granulateur de casserole. Les granulateurs les plus communément utilisés dans les industries pharmaceutiques, alimentaires, environnementales et agricoles sont le granulateur à lit fluidisé et le mélangeur granulateur [60].

A.1. 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 [61].

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 I.6). 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.

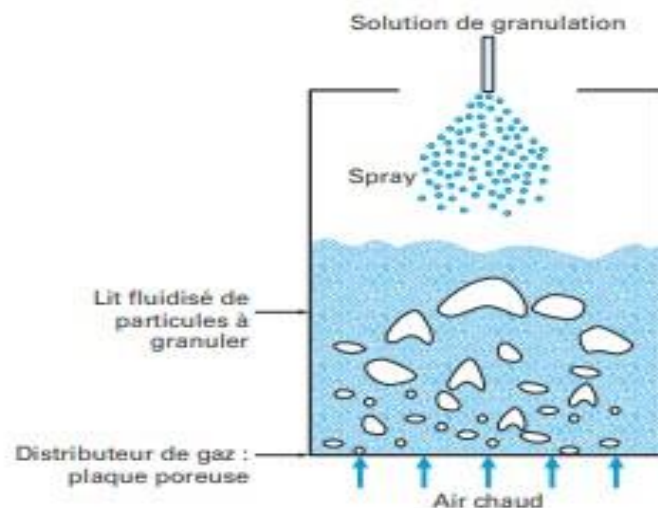


Figure 1.6 : Procédé de granulation humide en lit fluidisé

A.2. 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'ödige .Ce mélangeur (Figure 1.7) est constitué d'un cylindre horizontal équipé d'un axe central et une charrue contenant des lames tournant à des vitesses relativement élevées [61].

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.

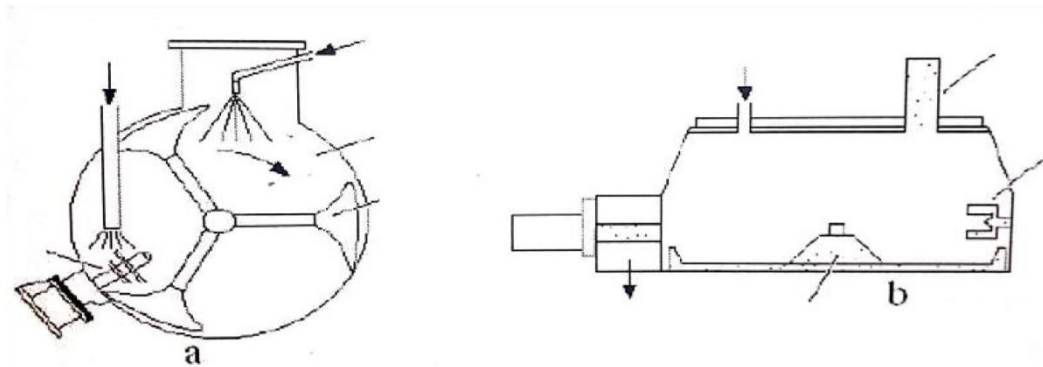


Figure 1.7 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement ;

(a) : horizontal et (b) : verticale [61]

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.

A.2.1. Avantages et inconvénients du mélangeur granulateur

Le mélangeur-granulateur à taux de cisaillement élevé offre les nombreux avantages suivants [62] :

- 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.

1.3.2. Procédé de l'encapsulation

C'est en 1931 que deux chimistes (Bungenburg de Jong et Kaas,) découvrirent la coacervation qui est un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux. Ceux-ci ont permis d'effectuer les premiers essais d'encapsulation. Le développement de cette technique de l'échelle du laboratoire à la production industrielle aura duré une vingtaine d'années. Durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée, modifiée et adaptée.

L'encapsulation devient alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine [63].

L'encapsulation est un procédé qui permet de piéger un composé solide dispersé afin d'assurer son immobilisation, le contrôle de son transfert, sa protection et sa structure [64].

En réalité, le principe d'encapsulation est bien plus ancien que l'être humain lui-même, car si la biochimie est un principe fondateur de la vie, rien n'aurait été possible sans l'existence des membranes qui permettent le confinement des molécules vitales au sein des cellules.

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

Les bénéfices de l'encapsulation sont donc multiples. Dans l'industrie cosmétique ou agroalimentaire, on cherche souvent à isoler ou à protéger une substance (arôme par exemple) alors qu'en industrie pharmaceutique, on s'intéresse plutôt à la fabrication des microcapsules [65,66].

A. Méthodes d'encapsulation et synthèse de billes

L'encapsulation peut être réalisée sous forme de film [67] ou de billes [68]. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons exclusivement aux méthodes de synthèse de billes gélifiées. Différentes méthodes de synthèse de billes ont été décrites dans la littérature. Ces synthèses sont développées à partir de solutions colloïdales, et font appel aux méthodes d'extrusion [69] ou d'émulsification [70].

Dans l'extrusion, la solution (à base de biopolymères) et le matériau encapsulé sont mélangés pour obtenir une suspension ou une solution colloïdale. Le mélange obtenu est introduit goutte à goutte dans la solution réticulante à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Les diamètres des billes dépendent du diamètre de l'aiguille [71].

Dans le cas d'une émulsification, le mélange qui contient le matériau à encapsuler (phase discontinue) est émulsionné dans une huile végétale (phase continue). L'émulsion d'eau dans huile est continuellement homogénéisée par agitation [72].

Il existe plusieurs différences entre les deux techniques. L'extrusion génère des gouttes gélifiées appelées généralement billes, tandis que l'émulsification donne des gouttelettes huileuses ou aqueuses, appelées capsules. Les capsules ont des tailles très inférieures à celles des billes mais la répartition de tailles des capsules est moins homogène que celles des billes [73].

De plus, l'extrusion est une méthode plus simple à réaliser que l'émulsification. En termes de coût, l'extrusion est moins onéreuse que l'émulsification car ce dernier procédé nécessite plus de matières premières comme l'huile végétale, ou des tensioactifs utilisés pour stabiliser l'émulsion [71].

La Figure 1.8 suivante illustre le principe d'encapsulation par les deux techniques extrusion et émulsification.

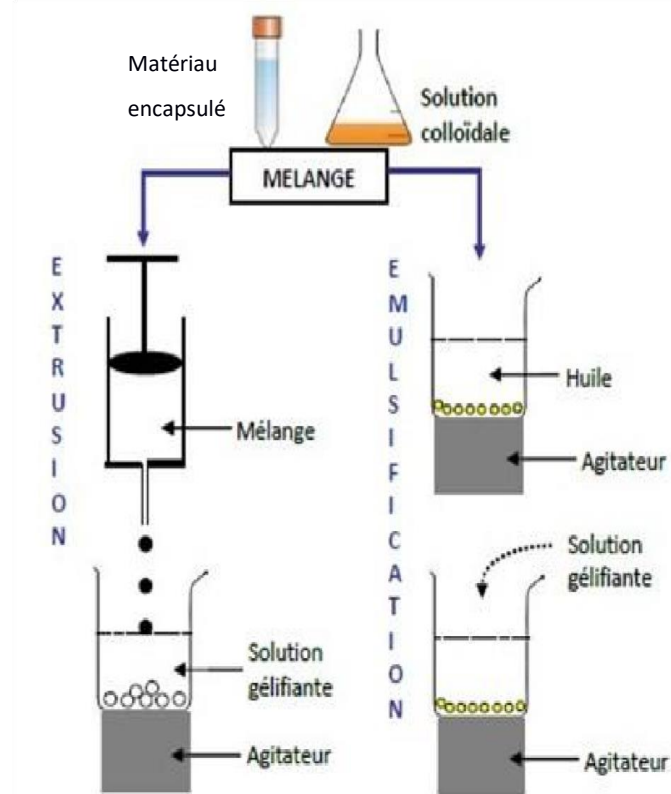


Figure 1.8 : Procédé d'encapsulation des matériaux solides par les techniques d'extrusion et d'émulsification [71]

B. Différents polymères d'encapsulation

Une grande variété de polymères est utilisée pour l'encapsulation et le Tableau 1.2 résume les plus courants. Les polymères peuvent être partagés entre les polymères d'origine naturelle et les polymères synthétiques. Il est également possible de mélanger les deux classes.

L'encapsulation issue de polymères naturels offre en général plusieurs avantages inhérents tels que la biocompatibilité et la biodégradabilité, ainsi que la présence de fragments biologiques favorisant l'activité cellulaire. Néanmoins, les polymères synthétiques ont généralement des structures bien définies qui peuvent être ajustées de manière à satisfaire la biodégradabilité et la biofonctionnalité [74].

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer un tel composite, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle tels que l'alginate, le chitosane, l'agarose, des sucres [75]

ou la cellulose, mais aussi des polymères synthétiques tels que le polystyrène [76, 77, 78] ou le polyacrylique [79]. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes influence directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement...) [80, 81, 82, 83].

Le Tableau 1.2 suivant présente une liste de polymères naturels utilisés dans le domaine de l'encapsulation.

Tableau 1.2 : Polymères naturels les plus couramment utilisés dans l'encapsulation [74, 84].

Polymères naturels	
Polymères anioniques	Acide hyaluronique Alginate Pectine
Polymères cationiques	Chitosane Polylysine
Polymères amphiphiles	Collagène (et gélatine) Fibrine
Polymères neutres	Dextran Agarose

Les polysaccharides d'origine naturelle les plus utilisés dans la préparation des billes gélifiées sont très diverses. Nous les présentons dans le Tableau 1.3 suivant :

Tableau 1.3 : Domaine d'application des billes synthétisées à base de différents polysaccharides.

Composites	Domaine d'application	Références
Chitosane	Dépollution des eaux (adsorption)	[85-87]
HDL-alginate/PVA	Traitement des eaux Elimination des anions	[88]
Alginate/nanoparticule de fer		[89]
Alginate/Oxyde de Fe(III) et Zr (IV)		[90]
Alginate/Zirconium		[91]
Alginate/Hydrotalcite Zn/Al et Mg/Al		[92]
Alginate/Hydroxyapatite		[93]
Granulation alginate/Hydroxyapatite		[94]
Alginate/HDL Mg/Al		[95, 96]
Granulation d'alginate/Biocharbon		[97]
Alginate/Goethite		[98, 99, 100]
Alginate/HDL		[101]
Alginate/déchet de raisin		[102]
Agarose		Agroalimentaire
Alginate/Cocoa	[104]	
Cellulose	Médical et pharmaceutique	[105]
Carraghénane/Silicate		[106]
Alginate/Cellules Alginate/Enzyme		[107-112]
Alginate/Zéolites		[113]
Alginate/Résines	Chimie des surfaces (catalyse et/ou adsorption)	[114, 115]
Alginate/Charbon actifs		[116]
Alginate/Oxydes de fer		[117- 121]
Alginate/Argiles pontées		[122-124]

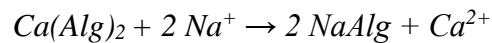
Dans la présente étude nous avons utilisé l'alginate de sodium comme polymère d'encapsulation, donc il est judicieux de donner quelques informations sur ce polymère.

B.1. Les alginates

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il est extrait à partir d'algues brunes *Laminaria digitata* sous la forme d'acide alginique. Les premières expériences sur l'extraction des alginates ont été réalisées par le pharmacien Britannique E.C. Stanford en 1881 [125]. L'alginate est largement utilisé en raison de son faible coût de production, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et l'absence de toxicité [126, 127].

B.1.1. Extraction de l'acide alginique :

Dans les algues brunes, les alginates existent sous formes de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction consiste à convertir ces sels insolubles en sels de sodium solubles. Le processus du traitement de l'algue par une solution alcaline est un échange d'ions selon la réaction suivante [128] :



Cependant, de nombreux auteurs ont montré qu'un prétraitement avec un acide minéral pourrait améliorer encore davantage l'extraction [128] :

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

L'acide alginique est constitué de deux chaînes linéaires de l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G) [129, 130, 131, 132].

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

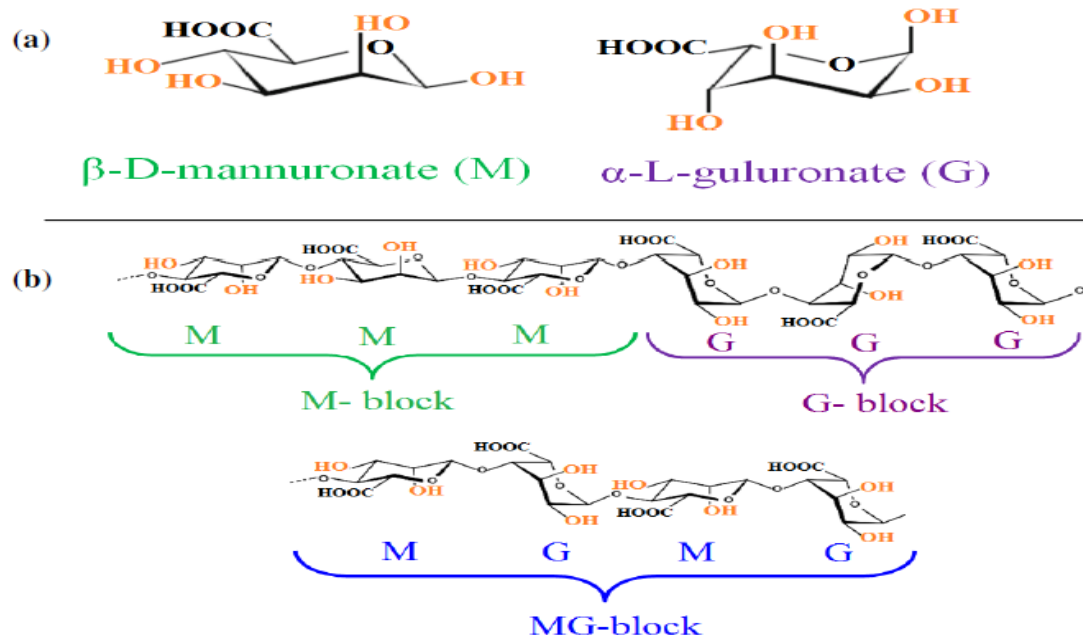


Figure 1.9 : Structure des alginate : (a) monomères M et G ; (b) polymère-guloniques GG et mannuronique MM ; (c) enchaînement des blocs GG, MM et MG dans une chaîne d'alginate [133].

B.1.2. Propriétés des gels d'alginate

➤ Propriétés physicochimiques

Les alginate de sodium possèdent plusieurs propriétés physicochimiques à savoir ce qui suivent :

- Solubilité

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

Cette solubilité dans l'eau est fonction du pH et de la force ionique du milieu c'est pour cela nous présentons cette dépendance comme suit :

- pH du solvant

Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginate. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieur au pKa de l'acide mannuronique (pKa = 3,38) ou de l'acide gulonique (pKa = 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [134].

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères. En milieux acides (pH entre 4 et 5), les ions COO⁻ qui repoussent ceux

COO- des autres chaînes deviennent COOH et la répulsion s'estompe. Il se forme alors des ponts oxygène qui entraînent une élévation de la viscosité.

Une diminution brusque du pH de 6 à 2 entrainerait la formation d'un précipité gélatineux d'acide alginique. Un milieu trop basique (pH > 11), favoriserait la dépolymérisation et donc une baisse de la viscosité [135].

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

Séquences GG < séquences MM < séquences MG.

- **Force ionique du milieu**

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

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

L'addition de sels tels que le chlorure de potassium va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voir à la formation d'un hydrogel [131, 136].

- **Viscosité**

La viscosité d'une solution d'alginate dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaînes polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaînes (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) [137] qui ont une influence, à la fois, sur la conformation et la flexibilité des chaînes.

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

La viscosité d'alginate se mesure, soit avec le viscosimètre de Hoppler pour les basses viscosités, soit avec celui de Brookfield synchro-électrique [135].

Le Tableau 1.4 présente les viscosités proposées dans le domaine commercial.

Tableau 1.4 : Classification des alginates selon leurs viscosités [135].

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

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

- **Stabilité**

La stabilité de l'acide alginique et des alginates en général dépend de nombreux facteurs notamment de la nature du produit, du degré de polymérisation, du pH, de la température, de la nature des antibactériens employés et de la présence d'ions Ca^{2+} [135].

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

De façon plus générale, toutes les solutions d'alginates sont stables dans la gamme de pH comprise entre 5 et 11. Néanmoins, elles se dépolymérisent à haute température et se dégraderaient sous une atmosphère humide [135].

➤ Propriétés mécaniques

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

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

Les conditions de gélification telle que la température peuvent également affecter les propriétés mécaniques. En effet, une diminution de la température entraîne, à la fois, une diminution de la diffusion des ions Ca^{2+} , un ralentissement de la gélification et une structure tridimensionnelle plus ordonnée et par conséquent des propriétés mécaniques plus importantes [138].

La stabilité thermique du gel a été confirmée dans un intervalle de température allant de 0 à 100 °C, et ce malgré la diminution du module de rigidité qui accompagne l'augmentation de la température [135].

Plusieurs chercheurs [139, 140] ont cherché à préparer des billes gélifiées plus rigides en mélangeant de l'alginate de sodium avec un autre polymère se caractérisant par de bonnes propriétés mécaniques (résistance et stabilité) comme par exemple le polyvinyle alcool (PVA), le poly acrylamide (PAM), le polyacide acrylique (PAA) et le poly N-vinyl.

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

Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu sur la structure, les méthodes de synthèse et certaines principales propriétés de ce produit PVA.

B.1.3. Mécanisme de la gélification

Les alginates sont majoritairement utilisés sous forme de gel. Ils peuvent former des hydrogels au contact de cations divalents ou trivalents. Cette réaction de gélification est réalisée par des interactions entre les cations et les fonctions carboxylates portées par les monomères mannuronates (M) ou guluronates (G) des chaînes d'alginate.

Plusieurs cations peuvent être utilisés pour la gélification, tel que Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} ... [141, 142, 143, 144]. Parmi ces cations, le cation Ca^{2+} est le plus souvent employé. Plusieurs études approfondies ont concerné la nature des interactions entre les ions calcium et les chaînes d'alginate. Les analyses par diffraction aux rayons X et

de dichroïsme circulaire ont indiqué que les ions calcium réagissent préférentiellement avec les blocs guluroniques que mannuroniques.

Afin d'observer la conformation des chaînes de polysaccharides en présence ou en absence de cations calcium, l'interaction calcium/alginate a été simulée par des modèles de dynamique moléculaire [145]. Le mécanisme de gélification des alginates est décrit en Figure 1.10.

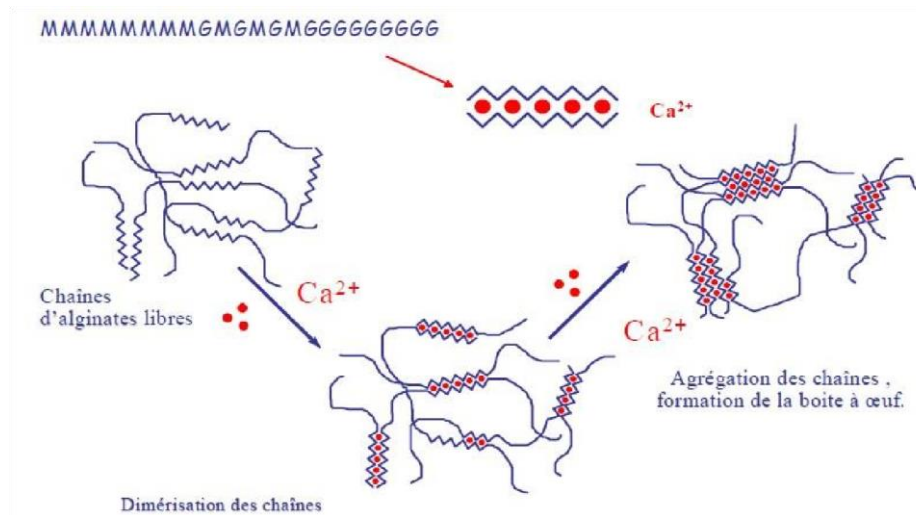


Figure 1.10 : Mécanisme de gélification des alginates [146]

A partir de ce mécanisme, il peut se former un empilement régulier de blocs guluroniques encageant ainsi les ions calcium, cette structure étant appelée boîte à œufs ou « egg-boxs ». Dans cette conformation, les blocs M-G ne servent que de liens entre les différents éléments et ils ne participent pas directement au phénomène de gélification [126].

Les formes obtenues par encapsulation présentent en général deux morphologies différentes comme le montre la Figure 1.11 suivante :

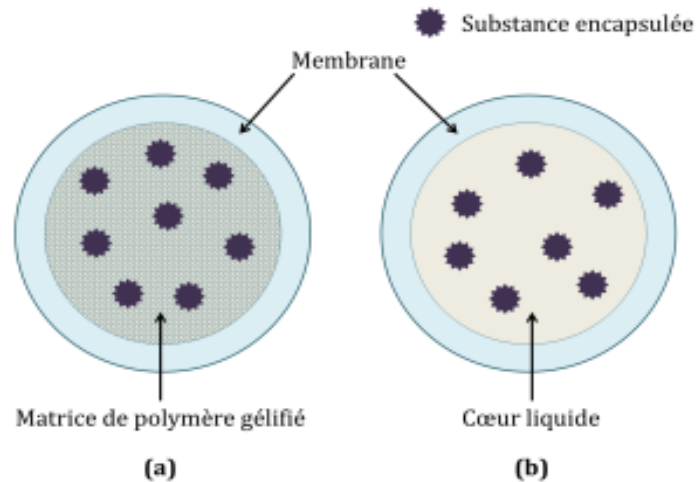


Figure 1.11 : Schéma montrant les deux types de morphologies (a) : Bille ; (b) : Capsule [147].

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

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

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

B.2. Le polyvinyle alcool

Le polyvinyle alcool (PVA) a été obtenu pour la première fois par Hermann et Haehnel en 1924 [148] et se caractérise par une structure de type $-(CH_2-CHOH)_n-$. C'est l'un des polymères synthétiques composés des unités de monomère vinylique comme le polystyrène ou le polypropylène.

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

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

- La saponification ou hydrolyse d'un homopolymère d'acétate de vinyle (Figure 1.12. (a)).
- La copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène suivie d'une hydrolyse en présence d'un copolymère d'éthylène-alcool vinylique (Figure 1.12. (b)).
- La préparation de PVA sans utilisation d'acétate de vinyle est possible grâce à la polymérisation radicalaire d'esters vinyliques ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOR}$). Les éthers de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$) peuvent subir une homo- polymérisation cationique à l'aide d'un catalyseur du type acide de Lewis. L'homopolymère d'éther de vinyle peut être facilement hydrolysé dans un milieu acide pour former le PVA (Figure 1.12. (C)).
- Les aldéhydes peuvent réagir avec un éther de silyle vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OSiR}_3$), pour former un composé silylé, un alcool et un aldéhyde. La répétition de la réaction d'aldolisation avec l'acétaldéhyde (réacétylation) permet d'obtenir un tautomère instable d'alcool vinylique.

Donc, on peut obtenir un polymère d'alcool vinylique avec un groupement aldéhyde silylé (Figure 1.12. (d)) [148].

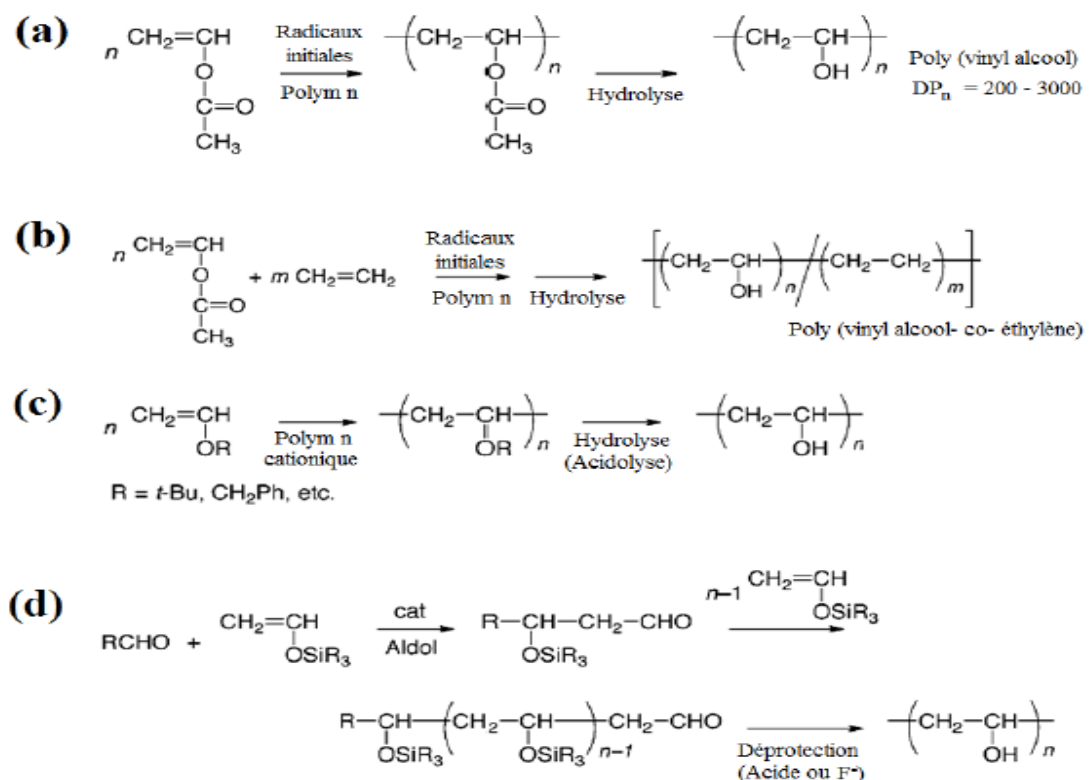


Figure 1.12 : Préparation de poly (vinyle alcool). (a) Polymérisation radicalaire d'acétate de vinyle ; (b) Copolymérisation d'acétate de vinyle avec de l'éthylène ; (c) Polymérisation cationique de vinyle éther ; (d) Polymérisation de l'éther de silyle.

Les caractéristiques physiques et les performances de PVA dépendent de la méthode d'obtention du poly (acétate de vinyle), de sa masse molaire et du degré d'hydrolyse. Les PVAs sont, généralement, classés en deux groupes : partiellement hydrolysés ou complètement hydrolysés.

En modifiant la longueur de la chaîne polymère de poly (acétate de vinyle) et le degré d'hydrolyse dans des conditions alcalines ou acides, on obtient des produits PVA de différentes masses molaires, degrés de solubilités, résistances mécaniques et adhésivité [147].

1.4. Notions de base sur la catalyse hétérogène

1.4.1. Introduction

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

Le mot catalyse a été proposé par Berzelius en 1835, il signifie « accélération (cata-) d'une coupure (-lyse) », où il faut comprendre qu'il s'agit de la coupure d'une liaison, ce qui est généralement l'étape initiale d'une réaction chimique. On estime que plus de 95 % des molécules synthétisées ont vu au moins une fois un catalyseur, quelle qu'en soit la nature. Le rôle de catalyseur est généralement d'accroître la vitesse de la réaction chimique, on parle alors sur l'énergie d'activation E_a [149].

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

1.4.2. Définition de la catalyse hétérogène

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

Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives [150].

1.4.3. 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 faibles, de l'ordre de 10 à 40 kJ.mol⁻¹, et ce sont des forces d'interaction moléculaires regroupés sous l'appellation force de Van der Waals. Ce mode de liaison n'est pas suffisant pour la catalyse, le réactif doit être chimisorbé.

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

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

➤ Mécanisme de type Langmuir - Hinshelwood

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

➤ Mécanisme de type Eley - Rideal

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

B. Désorption

A l'instar de la première étape qui consistait en une adsorption, la dernière étape est une étape de désorption, à savoir la molécule produite quitte la surface du catalyseur pour se

retrouver dans le milieu ambiant. Le produit peut alors être entraîné par le flux, gazeux par exemple, pour subir d'autres opérations (typiquement séparation, purification) c'est le cas dans les procédés continus. Il peut aussi rester dans le mélange réactionnel le reste du temps en attendant l'arrêt de la manipulation, c'est le cas dans les procédés de type batch (continu).

1.4.4. Méthodes de préparation des catalyseurs hétérogènes

De nombreux travaux de recherche ont étudié les diverses méthodes de préparation des particules [151, 152]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique, des catalyseurs avec des différentes morphologies et des compositions de phases variables. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

A. Méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [153, 154]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitements thermiques seront nombreuses. Ses inconvénients restent le fort coût des matières et l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus.

B. Méthode de chimie douce

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallines plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus couramment utilisées sont : la co-précipitation [155, 156], l'imprégnation [157, 158], l'échange ionique [159, 160], sol-gel [161, 162], et la microémulsion [163, 164].

B.1. Méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : l'acide oxalique, ou l'ammoniaque [165, 166]. Le obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

B.2. Méthode d'imprégnation

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode peut être définie par le dépôt à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi. Elle comporte les étapes suivantes : dissolution, agitation, vaporisation, séchage, et calcination.

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur. La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer. Deux approches sont possibles :

- L'imprégnation à sec, pour laquelle le volume de la solution du sel métallique correspond au volume poreux du support.
- L'imprégnation avec excès, où le volume de la solution du sel est supérieur au volume poreux du support. Elle peut être réalisée de deux façons différentes : avec ou sans interaction entre le métal et le support. Dans le second cas, la solution de sel est mise en contact avec le support, agité puis la solution est simplement évaporée, laissant ainsi le métal se déposer dans la porosité du support.

B.3. Méthode d'échange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [167], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Le principe de cette technique repose sur l'équilibre qui s'établit entre les espèces ioniques en solution et les sites d'adsorption du support [168]. Compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs obtenus par cette

technique possèdent de faible teneur en métal. Les supports comme l'alumine ou la silice sont des supports qui présentent des groupements hydroxyles en surface. Ces supports peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise au contact avec une solution aqueuse.

B.4. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des catalyseurs. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est séché lentement à l'étuve pendant une nuit à 110°C, puis calciné pour former la structure d'oxyde. Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les polyphosphates ou bien les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique et pour les précurseurs on utilise soit les alcoxydes métalliques ou bien les sels métalliques (chlorures, nitrates ... etc.).

B.5. Méthode de la microémulsion

C'est une nouvelle technique, qui permet la préparation des particules métalliques ultrafine d'une grandeur nanométrique ($5 \text{ nm} < \text{diamètre de la particule} < 50 \text{ nm}$) [163]. Une microémulsion est un système composé d'eau, d'huile et d'un tensioactif. Le principe de cette méthode pour transformer le sel métallique en précipité inorganique et synthétiser ainsi des catalyseurs sous forme de nanoparticules est basé sur deux voies :

- ✓ Soit par le mélange de deux solutions de microémulsions, l'une contenant le précurseur métallique et l'autre l'agent précipitant (ou réducteur).
- ✓ Soit par l'ajout direct de l'agent précipitant (ou réducteur) à la microémulsion contenant le précurseur métallique.

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de préparation des catalyseurs, on ne peut pas toutes les évoquées dans cette étude. On a contenté seulement de citer les techniques les mieux et les plus utilisées pour l'élaboration des systèmes catalytiques avec les caractéristiques souhaitées. Dans notre travail une seule méthode a été utilisée pour la préparation de nos catalyseurs : la méthode de co-précipitation qu'elle sera développée d'une manière plus large dans le chapitre matériels et méthodes (Chapitre 2).

1.4.5. Revue bibliographique des travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique des phénols et naphthalène

Cette partie consiste de présenter les différents travaux relatifs à l'oxydation de phénol et naphthalène en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène. L'accent est principalement mise sur les influences de certains paramètres comme la concentration, le pH, la température et la nature de des différents catalyseurs utilisés. Nous citons dans ce qui suit les travaux correspondants :

➤ Pour l'oxydation de 4-nitrophénol

Lahbabi et al., [169] ont étudié l'oxydation du phénol sur un catalyseur à base de Fer supporté au cuivre sur une argile marocaine et ont montré 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 des taux d'élimination de 80 % et d'abattement de 60%.

Dans un autre travail, l'Élimination du 4-nitrophenol a été étudiée par Gaffour, H., [170] par l'emploi des procédés d'oxydation Les résultats obtenus ont montré que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour la minéralisation du 4-Nitrophénol. Aussi, le procédé Fenton a montré 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⁺.

De leur côté, Aryal, C., [171] ont étudié l'élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif (CA) en étudiant les interactions « oxydation–adsorption ». Divers charbons commerciaux ainsi que de boues activées ont été caractérisés puis utilisés avant et après les réactions d'oxydation. L'étude comparative de 4 CA commerciaux en grains a montré une désactivation intense sur les premières utilisations, puis une stabilisation. Enfin, les essais de régénération des CA ont montré qu'ils sont moins limités qu'avec des mélanges de phénols substitués.

Pour leur part, F. Martinez et al., [172] se sont basé sur la réaction de photo-Fenton en phase hétérogène pour étudier l'élimination du phénol en solution aqueuse sous irradiations UV-Vis. Ces auteurs ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène

joue un rôle important dans la stabilité du catalyseur et qu'une dose de catalyseur de 0.5g/L entraîne un abattement total du phénol ainsi qu'une remarquable minéralisation organique.

Idrissi et al., [173] 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 correspondants ont montré que les solides à base de Mn sont actifs mais instables en milieu aqueux, dans les conditions de la réaction. Il a été montré aussi qu'une teneur de 5% en manganèse donne les meilleurs résultats

Un peu plus tard, Fajerwerg et al., [174] se sont proposés à traiter, en phase hétérogène, une solution phénolique par le peroxyde d'hydrogène en utilisant le Fe-ZSM-5 comme catalyseur. L'élimination totale du phénol et la diminution significative du taux abattement ont été obtenues à 90 °C et sous pression atmosphérique.

Zerrouq et al., [175] 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 et 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.

Zrncevic et al., [176] se sont intéressés à l'utilisation de la zéolite Cu-Y (comme catalyseur hétérogène) dans la réaction d'élimination du phénol. Aux conditions utilisées (Pression atmosphérique ; Température ambiante comprise entre 323 et 353 K ; Vitesses d'agitation (200-800 tr/min), Concentration en peroxyde d'hydrogène (0,008-0,254 mol/dm³) ; Quantité de catalyseur (0,05-0,4 g) ; Concentration initiale du phénol 0,01 mol/dm³), les résultats ont montré qu'en présence du catalyseur, le phénol a entièrement été éliminé et ce même catalyseur a pu être réutilisé dans des opérations successives, sans perte significative de son activité.

Dans un autre laboratoire, Matos et al., [177] ont effectué une oxydation photo catalytique du phénol à l'aide d'une suspension de TiO₂ et de charbon actif. Les résultats correspondants ont montré que l'addition du charbon actif sur TiO₂ induit un phénomène de synergie en augmentant l'efficacité de la photo catalyse.

Tryba et al., [178] ainsi que Rodriguez et al., [179] ont examiné les cinétiques de décomposition du phénol par le peroxyde d'hydrogène sous irradiations UV en utilisant des catalyseurs à base de fer de type Fe-TiO₂ et Fe-C-TiO₂. Le chatéchol en tant que produit d'oxydation a joué un rôle très important dans l'accélération de la vitesse d'oxydation du phénol.

Radji et al., [180] ont étudié l'oxydation du phénol, en phase hétérogène, sur des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) tertiaires isotypes de l'hydrotalcite et de formule [Ni (2-x)-Cu(x)-Al-CO₃] et en présence du peroxyde d'hydrogène. Les résultats ont montré que le catalyseur [Ni (2-x)-Cu(x)-Al-CO₃] avec x=1 a eu une activité catalytique plus élevée, où le phénol a dû être complètement oxydé par le H₂O₂ en acide oxalique en moins de 10 min à 60 °C.

Alejandre et al., [181,182] ont étudié l'activité catalytique du cuivre et du nickel dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux et ont montré que ces catalyseurs sont très actifs en oxydation. Il a été montré que le taux de conversion du phénol dépend des conditions de préparation du catalyseur et de la réaction d'oxydation qui est très sélective en CO₂. Des catalyseurs à base de métaux lourds supportés sur des argiles (montmorillonites) [183], de la silice [184] ont montré, eux aussi, de grandes activités catalytiques dans l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. A pression atmosphérique et T = 80 °C, la dégradation du phénol est totale et rapide (15 mn) avec une sélectivité de minéralisation de 93-59 %. Toutefois, une lixiviation de métal de 6 % a été observée.

Barrault et al., [185] ont effectué une oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur des argiles pontées par des espèces mixtes (Al-Cu) et ont montré que la teneur en cuivre et la méthode de préparation du catalyseur a une grande influence sur l'activité catalytique.

Espinosa de los Monteros Reyna, A. E et al., [186] ont étudié l'oxydation par voie humide du phénol sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ et ont conclu que les catalyseurs à base de platine sont plus performants que ceux à base de ruthénium.

Abdellaoui et al., [187] ont étudié l'oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'argiles pontées par des espèces mixtes [Al-Cu] et ont constaté que le pontage des argiles par des espèces polyhydroxyaluminiques conduit à des catalyseurs de faible activité catalytique, alors qu'un pontage par des espèces mixtes [Al-Cu] conduit plutôt à une décomposition totale du phénol avec un important abattement de COT.

➤ Pour l'oxydation de Naphtalène

Je-Lueng Shie et al., [188] ont effectué l'oxydation catalytique de naphtalène en utilisant le catalyseur Pt / g- Al_2O_3 à différentes conditions. Le procédé de fonctionnement indique que le catalyseur Pt / g- Al_2O_3 utilisé accélère la vitesse de réaction de décomposition de NAP et diminue, à la fois, la température de la réaction et la vitesse spatiale. Une conversion élevée (supérieure à 95%) a été réalisée à une température modérée de réaction de 480 K et la vitesse spatiale au-dessous de 35 000 h^{-1} . Toutefois, une température de réaction supérieure à 1000 K est nécessaire pour obtenir des conversions de plus de 95% pour le cas sans catalyseur Pt / g- Al_2O_3 .

Asuncion Aranda et al., [189] ont réalisé une oxydation totale du naphtalène avec une grande sélectivité en utilisant un catalyseur d'oxyde de cérium (Ce) préparé par un procédé de combustion en utilisant de l'éthylène glycol (EG). Ces catalyseurs ont montré de fortes activités et sélectivités envers le gaz CO_2 .

L'oxydation en phase liquide du naphtalène avec du H_2O_2 en présence de catalyseurs V-m- Al_2O_3 mésoporeux ordonné a été effectué par Zhiwei Zhou et al., [190]. Le catalyseur 8Vm- Al_2O_3 indique le rendement catalytique élevé que les autres échantillons en raison de sa surface spécifique plus élevée, un volume et une taille de pores appropriés puisque la conversion du naphtalène et la sélectivité de l'anhydride phtalique sont de 45,4% et 61,0%, respectivement.

Minghan Liu et al., [191] ont utilisé des catalyseurs Ag / CeO_2 pour l'oxydation du naphtalène. Dans les conditions spécifiques choisies, les catalyseurs l'Ag / CeO_2 avec 1% en

poinds ont montré la meilleure activité catalytique pour l'oxydation du naphthalène en raison de l'équilibre optimal entre les deux facteurs (la disponibilité de l'oxygène et la capacité de régénération de l'oxygène).

Tomás García et al., [192] ont étudié l'oxydation totale du naphthalène par emploi des catalyseurs à base d'oxydes métalliques de types (CoOx, MnOx, CuO, ZnO, Fe₂O₃, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ et CuZnO). L'oxyde de cérium nanocristallin CeO₂ s'est avéré le catalyseur le plus efficace dans l'élimination du naphthalène puisque le catalyseur présentait également une sélectivité élevée en CO₂ avec une formation négligeable de sous-produits.

Tuhkanen et Beltrán [193] ont obtenu des résultats similaires avec 90% de dégradation après 1 h d'irradiation. Il en est de même pour la compétition avec d'autres HAP car 48% du naphthalène naturellement présent dans de la créosote sont dégradés après 10 min d'irradiation. La dégradation du naphthalène est nettement améliorée en présence de peroxyde d'hydrogène [193]. En effet, la totalité du naphthalène est éliminée après 40 min en présence de H₂O₂, contre 90% de dégradation après 1 h d'irradiation sans H₂O₂. Le fait de multiplier la concentration en H₂O₂ par 10 augmente la vitesse de dégradation d'un facteur 4.

La dégradation du naphthalène par photocatalyse (Hykrdová et al.,) [194] est 6 fois plus lente comparée à la photolyse seule (92% de dégradation par TiO₂/UV après 6 h contre 90% de dégradation après 1 h d'irradiation UV). Les résultats ne sont toutefois pas directement comparables puisque la concentration initiale en naphthalène lors de la photocatalyse est considérablement plus élevée que dans l'expérience de photolyse. Ceci est confirmé par le fait que l'augmentation de la concentration initiale en naphthalène diminue fortement sa dégradation par TiO₂/UV.

1.4.6. Utilisation des (oxy)hydroxydes de fer et de zirconium dans le domaine de la catalyse

Takuya Yoshikawa et al., [195] ont étudié la conversion de glycérol en produits chimiques utiles qui ont été examinés en utilisant un catalyseur zirconium-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 tels que le propylène, l'alcool allylique, les acides carboxyliques et les cétones, ont été obtenus à partir de solutions aqueuses de glycérol. Les réactions ont impliqué une série de réactions consécutives, avec l'alcool allylique et les acides carboxyliques comme intermédiaires de réaction qui ont été convertis en propylènes

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.

Les réseaux de nanotubes ZrO_2 ont été obtenus par Xixin Wang et al., [196] par la méthode d'anodisation dans un mélange de formamide et de glycérol. Les catalyseurs ont été obtenus par imprégnation de nanotubes de zircone avec une solution aqueuse de sulfate de zirconium suivie d'une calcination sous air à haute température. La morphologie et la structure des nanotubes et des catalyseurs ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et analyse spectrale infrarouge. Divers facteurs affectant l'activité catalytique ont été étudiés en détail avec des pourcentages de conversion d'estérification de 97.6% obtenus avec les supports de zircone prétraités à 500 C.

Ch. Srilakshmi et al., [197], ont également synthétisé le support ZrP_2O_7 à partir de chlorure de zirconyle et d'acide phosphorique. Une série de catalyseurs V_2O_5 supportés par ZrP_2O_7 , avec une charge en oxydes 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 la diffraction des rayons X, les mesures texturales, la distribution de la taille des pores, la spectroscopie IRTF, les mesures d'acidités et la spectroscopie photo électronique aux rayons X. la fonctionnalité de ces catalyseurs a été évaluée dans l'ammoxydation de la 2-méthyl-pyrazine (MP) en 2-cyano-pyrazine(CP). Il a été constaté que les catalyseurs V_2O_5/ZrP_2O_7 sont hautement actifs et sélectifs. Les profils IRTF des catalyseurs indiquent des interactions entre l'ammoniac et vanadia. Les propriétés physico-chimiques de ces catalyseurs ont été corrélées à leurs activités et à leurs sélectivités en nitrile.

Zhang et al., [198] ont décrit que le promoteur Zr exerce une influence significative sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs en termes de surface, réduction des catalyseurs, activité, stabilité et sélectivité. Les interactions entre Fe et Zr inhibent 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.

Zou Xiao Chuan et al., [199] ont utilisé le poly (styrène-isopropénylphosphonate)-phosphate de zirconium organo-inorganique modifié. La comparaison des catalyseurs immobilisés du titre avec le catalyseur homogène correspondant et d'autres catalyseurs immobilisés connus de la littérature 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%.

Ali et al., [200] ont étudié la benzylation du benzène avec des catalyseurs à base de zircone d'oxyde de fer et de nickel nanométriques. Des catalyseurs sur supports nanocristallins Fe_2O_3 et NiO mésoporeux ZrO_2 ont été préparés et traités thermiquement à 500 °C. Dans cette étude, les efficacités des catalyseurs pour catalyser la benzylation du benzène à l'aide de chlorure de benzyle ont été étudiées. L'oxyde ZrO_2 mésoporeux seul n'a montré qu'une conversion du chlorure de benzyle de 44% après un temps de réaction de 600 min à 75 °C. Une augmentation de la conversion du chlorure de benzyle à 49% a été observée après chargement de 10% en poids de NiO sur ZrO_2 . La conversion a été encore augmentée à 58% avec l'augmentation de la charge de NiO à 20% en poids.

Le craquage oxydatif d'huiles résiduelles telles que AR et VR avec de la vapeur a été étudié par Eri Fumoto et al., [201] 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 ZrO_2 supportées.

Al-Dossary et al., [202] ont étudié la conversion de gaz de synthèse en hydrocarbures sur des catalyseurs à base de fer et de zirconium supportés dans des conditions stables. Les données d'activités résultantes indiquent que la libération de CO dépend fortement de la teneur en fer des catalyseurs. La conversion de CO la plus faible (5%) a été obtenue avec des catalyseurs riches en Zr (15Fe et 5Fe), et la conversion de CO la plus élevée a été obtenue avec des catalyseurs sans Zr (100Fe).

Kinjal J Shah et al., [203] ont étudié la décomposition oxydative catalytique du phénol à l'aide d'oxyde de fer sulfoné-sulfoné- ZrO_2 par des procédés d'oxydation avancés (AOP). Le fer a été imprégné sur des catalyseurs sulfonés ZrO_2 et ZrO_2 et a été utilisé comme catalyseur hétérogène efficace et réutilisable pour la première fois dans l'hydrolyse et la minéralisation du phénol dans les deux types de procédés d'oxydation avancés (AOP). Parmi les catalyseurs étudiés, la sulfonation à 4% Fe / ZrO_2 a montré des performances supérieures dans le processus d'ozone, atteignant un total de conversion de phénol en 15 minutes et une efficacité de minéralisation élevée de 88% en 6 heures. Dans un procédé de type Fenton, la

conversion totale du phénol est obtenue en 1 heure et 64% de la minéralisation est réalisée en 6 heures.

L.A Boot et al., [204] ont étudié le comportement des catalyseurs à base d'oxyde de fer supportés sur zircone dans la déshydrogénation du 1-butène a été étudié. Les catalyseurs KFe / ZrO₂ se sont avérés être plus stables que les catalyseurs KFe / MgO. Les catalyseurs contenant de l'oxyde de fer hautement dispersé ont montré une légère désactivation a après environ 100 h de fonctionnement. Cette désactivation est tributaire de la migration du potassium du catalyseur vers le réacteur à quartz. Les catalyseurs de faibles charges (1% poids Fe, 1% poids K) ou à oxydes de fer moins bien dispersés se désactivent en un laps de temps plus court : une couverture complète du support zircone conduit à une désactivation par dépôt de carbone. La sélectivité en butadiène des catalyseurs KFe / ZrO₂ est d'environ 60%, ce qui est lié à une production élevée de CO₂. Ceci est attribué au dépôt de carbone qui a lieu dans les petits pores des catalyseurs supportés par de la zircone.

Mohamed Sadiq et al., [205] ont effectué l'oxydation en phase gazeuse de cyclohexanol en cyclohexanone avec des nanoparticules d'oxydes de fer supportés sur le zirconium. L'étude a été effectuée dans un réacteur en verre à lit fixe de type pyrex (433k-463k) où les produits cyclohexanone, cyclohexène et benzène ont été détectés. En augmentant la vitesse de réaction grâce à l'introduction de l'oxygène moléculaire dans le gaz d'alimentation, le cyclohexanol a été oxydé en cyclohexanone. L'activité catalytique des nano particules de Fe/Zr traitées à l'hydrogène 553 K pendant 2h était plus sélective que les particules non réduites.

CHAPITRE 2

Matériel et Méthodes Expérimentales

2.1. Introduction

Ce chapitre présente les protocoles de préparation des catalyseurs utilisés sous ses différentes formes (poudres, grains et billes). Les différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, MEB, IRTF, BET et pHpzc) sont également décrites dans cette partie. Les conditions opératoires de l'étude d'oxydation catalytique, en batch ou en réacteur ouvert seront présentées à la fin de ce chapitre.

Dans notre étude nous nous focaliserons sur :

- l'élaboration des matériaux à base d'OHF (goethite et HFO) supportés au zirconium qui sont les précurseurs utilisés dans l'oxydation catalytique et qui sont sous forme de poudres, de grains et de billes gélifiées,
- les principaux paramètres influençant les réactions catalytiques ciblées,

2.2. Préparation des catalyseurs

Dans la présente étude, nous avons préparés des catalyseurs à base de la goethite et de l'HFO.

2.2.1. Protocole de préparation des catalyseurs à base de goethite

Le procédé préparation consiste à mélanger rapidement une masse (m) en g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) (> 98 %, Prolabo) avec une autre masse (m') en g de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (> 99%, Aldrich- sigma) dans un volume de 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 [29,206, 207]. 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. Protocole de préparation des catalyseurs à base de HFO

L'hydroxyde de fer amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$, désigné par HFO (synthétisé en faisant dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution contenant une masse m (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M) a été mélangé avec une autre masse de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (> 99%, Aldrich-Sigma). La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant et 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 [15, 29, 207].

Le protocole de préparation des catalyseurs est illustré dans les schémas suivants :

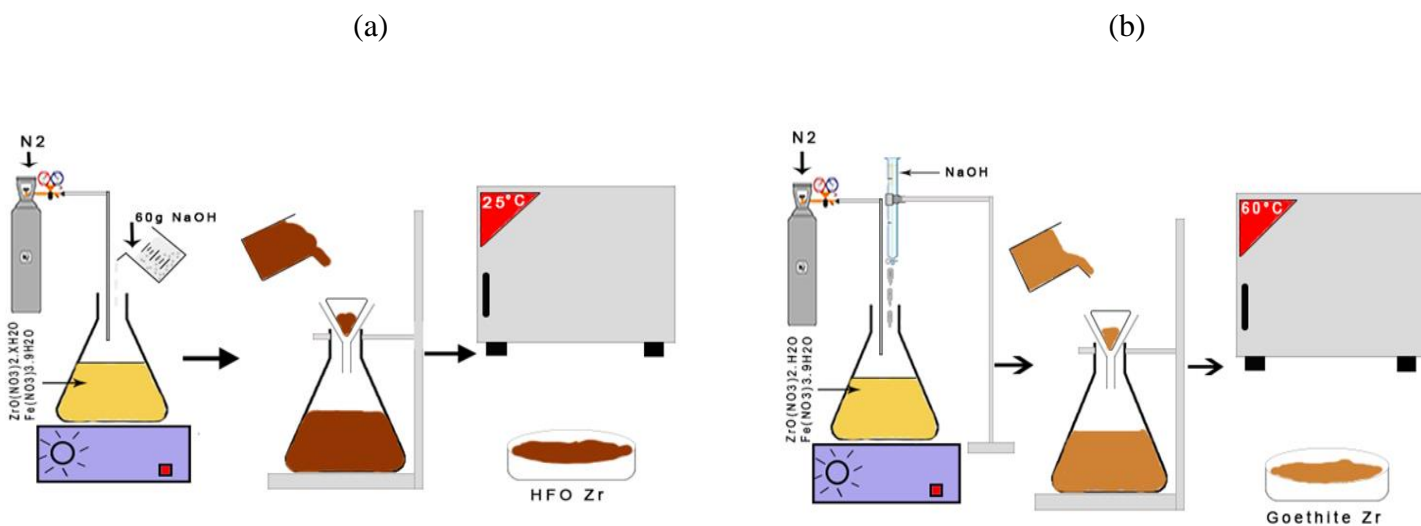


Figure 2.1 : Dispositif de la synthèse de la ferrihydrite (a) et de la goethite (b) par précipitation

Les proportions des précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs sont rassemblées dans le Tableau 2.1 suivant :

Tableau 2.1 : Présentation des différents catalyseurs préparés

Catalyseur	Élément de base	Composition	Abréviation
90% Fe + 10% Zr	Goethite	m_1 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ + m_2 (g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	90GFe10Zr
75% Fe + 25% Zr	Goethite	m_3 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ + m_4 (g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	75GFe25Zr
50% Fe + 50% Zr	Goethite	m_5 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ + m_6 (g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	50GFe50Zr
25% Fe + 75% Zr	Goethite	m_7 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ + m_8 (g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	25GFe75Zr
10% Fe + 90% Zr	Goethite	m_9 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ + m_{10} (g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	10GFe90Zr
100% Zr	Goethite	m_{11} (g) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\text{XH}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	100GZr
90% Fe + 10% Zr	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m_1 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$ + m_2 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M)	90HFe10Zr
75% Fe + 25% Zr	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m_3 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$ + m_4 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M)	75HFe25Zr

50% Fe + 50% Zr	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de $m_5(g)$ de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + $m_6(g)$ de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O(0,5 M)$	50HFe50Zr
25% Fe + 75% Zr	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de $m_7(g)$ de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + $m_8(g)$ de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O(0,5 M)$	25HFe75Zr
10% Fe + 90% Zr	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de $m_9(g)$ de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + $m_{10}(g)$ de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O(0,5 M)$	10HFe90Zr
100% Zr	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL $m_{11}(g)$ de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O(0,5 M)$	100HZr

2.3. Préparation des catalyseurs sous forme granulés à base d'HFO, goethite et zirconium

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 2.2 conçu dans notre laboratoire. Le protocole de granulation utilisé a été optimisé antérieurement par Cheknane et al. [57].

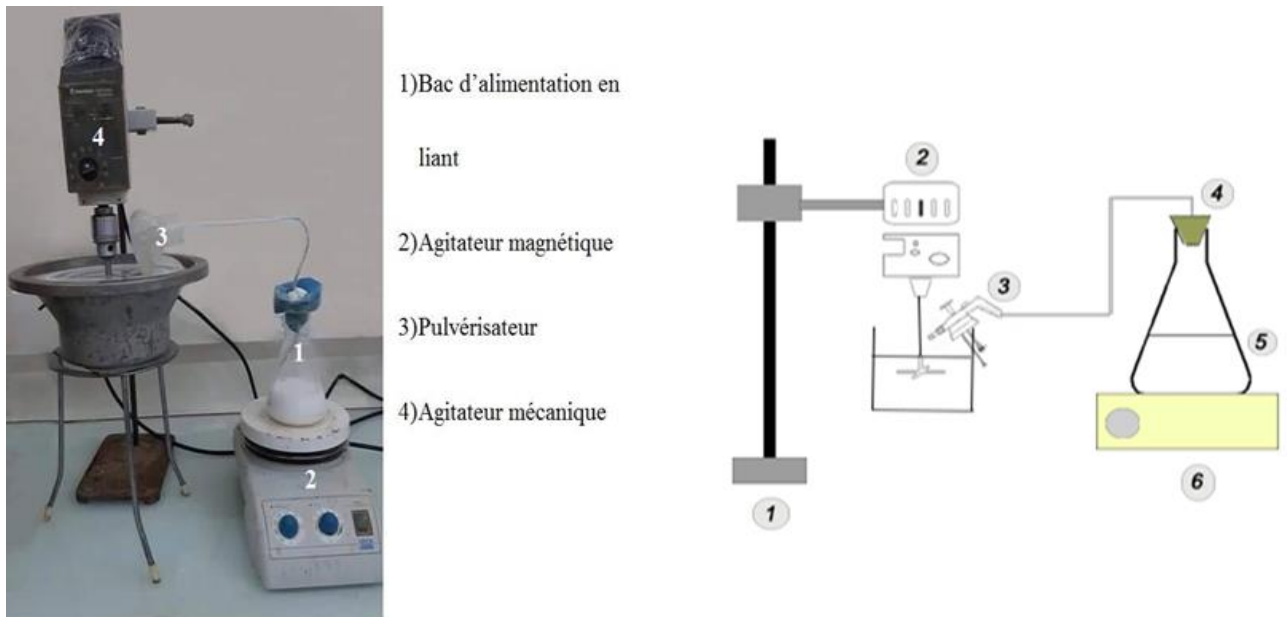


Figure 2.2 : Schéma du mélangeur-granulateur conçu.

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.

Comme le montre le Tableau 2.2, la procédure suivie dans la synthèse des grains catalytiques à base d'(oxy)hydroxydes et de zirconium repose sur les conditions opératoires suivantes optimisées antérieurement [57].

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

2.3.1. Méthode de préparation

Dans un premier temps, une masse de 20 g de catalyseur préparé est introduite 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 [57]. A la fin de la granulation, les grains obtenus sont recueillis avec soin, déposés 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 [57].

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 la Figure 2.3 :

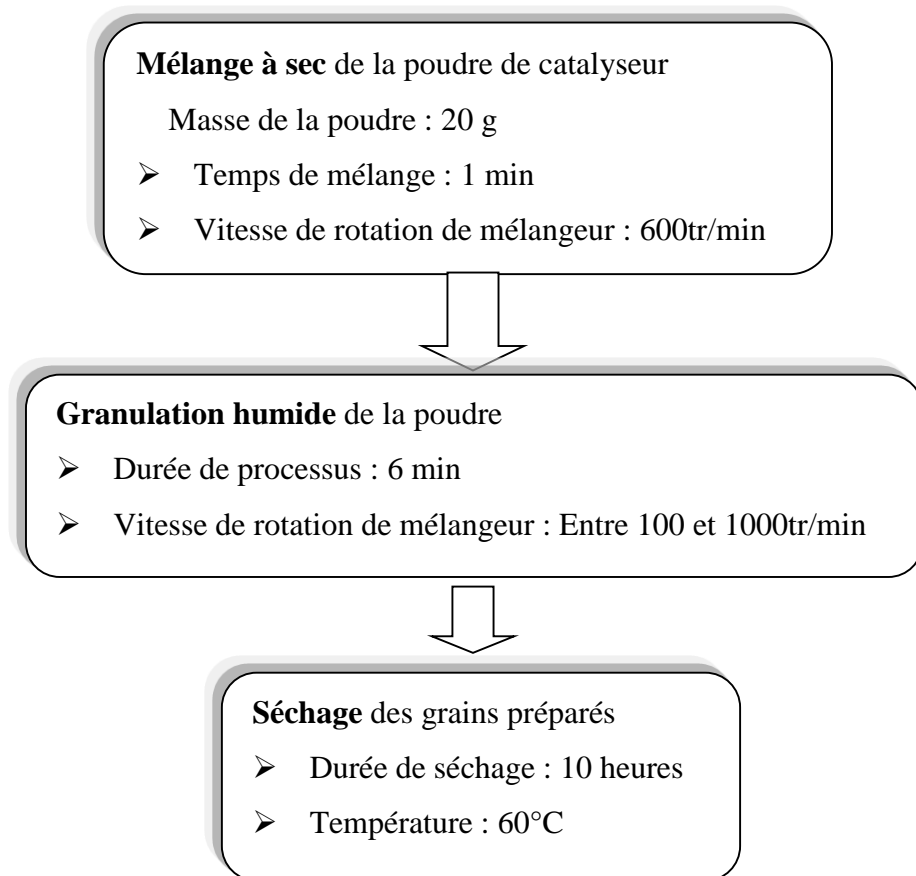


Figure 2.3 : Etapes de la granulation humide des différents catalyseurs

2.4. Préparation des catalyseurs sous forme des billes gélifiées

Les produits utilisés pour la préparation des billes gélifiées sont cités ci-dessous :

A. Alginate de sodium

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

B. Polyvinyle alcool

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

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

A. Billes gélifiées à base d'alginate de sodium

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

- La procédure consiste à homogénéiser une masse d'alginate de sodium (1,3 g) et volume de 100 mL d'eau distillée en utilisant des agitateurs magnétiques (800 tours/min).
 - La solution de gel d'alginate est introduite goutte à goutte ($5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) dans un bain de chlorure de calcium (0,1 M ; 200 mL) à l'aide d'une pompe péristaltique (ISMATEC) sous agitation magnétique faible.
 - L'excès du chlorure de calcium est éliminé grâce à plusieurs lavages successifs à l'eau distillée des billes sphériques obtenues.
 - Des billes témoins ont été synthétisées à titre comparatif dans le but de mieux comprendre les interactions mises en jeu entre ces billes et les différents catalyseurs utilisés.
- Toutes les billes gélifiées obtenues sont appelées billes humides en raison de la grande quantité d'eau qu'elles contiennent [208].

B. Billes gélifiées composites

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

- Préparation et homogénéisation d'une solution AS par ajout progressif de 1,3 g AS (en poudre) à un volume de 50 ml d'eau distillée.
- Par la suite, des masses oxyhydroxyde de fer OHF et ou zirconium en poudres sont alors ajoutées séparément et lentement dans la solution initiale AS. Les mélanges obtenus restent maintenus sous agitation rapide pendant une durée d'une heure.
- Des mélanges de PVA (0,2g) et d'eau distillée (50 mL) sont chauffés à une température de $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, sous agitation magnétique. Après 30 min, temps jugé suffisant pour l'obtention d'une solution homogène, toutes les solutions ainsi obtenues sont refroidies à température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) et protégées contre toutes autres perturbations extérieures.
- Aux mélanges d'alginate de sodium AS/OHF (AS/OHF ou AS/OHF-Zr), sous agitation magnétique moyenne d'environ une heure à la température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), sont ajoutés goutte à goutte, des solutions de PVA, afin d'éviter la formation d'éventuelles mousses pouvant influencer la densité durant l'élaboration de ces billes composites.

- La formation des billes consiste à introduire ces mélanges, goutte à goutte (débit de $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium ($0,1 \text{ M}$; 100 mL) et d'acide borique (6 \% m/v ; 100 mL) sous une faible agitation magnétique.
- Les billes gélifiées ainsi obtenues sont laissées au repos dans le bain constitué d'un mélange de chlorure de calcium et d'acide borique pendant un temps de maturation de 24 heures (temps jugé suffisant pour la gélification totale) [208].

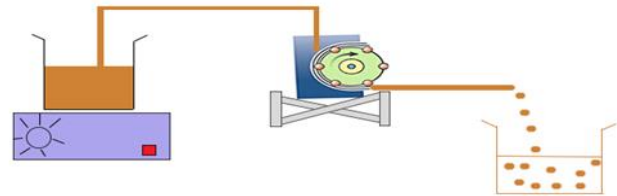


Figure 2.4 : Protocole expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.

Comme l'indique la Figure 2.5, les photographies des billes préparées gélifiées et humides, dans les conditions opératoires optimales, sont toutes sphériques et de taille millimétrique constante. Les billes gélifiées ont des couleurs différentes à cause du pourcentage de fer distribué dans la matière organique.



Figure 2.5 : Photographie de billes gélifiées humides.

2.5. Caractérisation des matériaux élaborés

Les matériaux à base d'(oxy)hydroxyde de fer et zirconium utilisées ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer l'analyse minéralogique et identifier les phases minérales qui la constituent, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF pour identifier les fonctions de surface, le microscope à balayage électronique MEB pour apprécier la morphologie extérieure, le pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) qui est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, la friabilité et le tassement des grains catalytiques ainsi que les mesures de la taille, la densité, la porosité et la teneur en eaux des billes.

2.5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin plus stable, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

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 40 kV et l'intensité est de 40 mA.

Des échantillons de l'ordre du gramme ont été broyés et tamisés et ensuite analysés par DRX en utilisant une anticathode de cuivre émettant des rayons de longueur d'onde $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$. avec 2θ entre 5 à 80 ° et un pas de 0,05°.

Pour réaliser la caractérisation des billes par diffraction des rayons X, les billes sont séchées à température et humidité ambiantes puis broyées dans un mortier. Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour y être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.

2.5.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien 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 ; la préparation de la pastille consiste à diluer l'échantillon dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

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

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

➤ Préparation de l'échantillon

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

2.5.3. 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.

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des billes gélifiées ont été réalisées avec une microscopie électronique à balayage de type Quanta 650 (FEI). Les billes gélifiées ont été séchées sous vide dans une étuve spécifique puis observées au MEB à faible grossissement.

2.5.4. 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 Micrométries de type Quantachrome NOVA WIN 2. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C pendant 6 heures.

2.5.5. Détermination du Point Zéro Charge (PZC)

Le point de charge zéro correspond au pH pour lequel la charge électrique de surface devient nulle, c'est à dire lorsque la concentration des sites positifs est égale à celle des sites négatifs. Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le

pH_i initial de chlorure de sodium NaCl de concentration de 0,1 N est ajusté de 2 à 12 par l'ajout d'HNO₃ (0,1N) ou NaOH (0,1N). Nous avons ajouté 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 pH_{PZC} ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de pH_f-pH_i en fonction de pH_i qui correspond au point d'intersection de la courbe avec la ligne du pH_i.

2.5.6. Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta (ξ) des matériaux bruts permet d'estimer la charge de surface portée par les particules des matériaux. Le zétamètre mesure le potentiel zêta en déterminant la mobilité électrophorétique i.e. le déplacement des particules dans un champ électrique connu. Les particules sont introduites dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments d'électrodes et d'une chambre de connexion. Un champ électrique uniforme est créé entre les deux électrodes et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse du déplacement est alors proportionnelle à la charge des particules. Dans ce travail, les mesures du potentiel zêta sont réalisées avec un appareil Zêtaporemeter 2, modèle Z3000.

Un volume de 100 mL de suspension de matériaux 1 g.L⁻¹ est préparé, et toutes les analyses sont réalisées à la température ambiante. Le point isoélectrique (PIE) a été déterminé à l'aide une série de mesures du potentiel zêta à différentes valeurs de pH. Le pH a été ajusté par l'ajout de NaOH (1 M) et/ou HCl (0,5 M) pour fixer une gamme de pH comprise entre 2 et 10.

2.5.7. Caractérisation des catalyseurs sous forme grain

Les granules de catalyseurs ont été caractérisé par d'autre techniques, en plus de celles citées plus haut, afin d'évaluer leurs propriétés mécaniques, parmi ces caractéristiques nous citons ce qui suivent :

2.5.7.1. 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 à savoir le tamisage, tambour rotatif, fluidisation ; ..., etc.

Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de granules de 1g (p1) 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 (p2) et l'indice de friabilité est calculé selon l'équation suivante :

$$F(\%) = \left(\frac{p1-p2}{p1}\right)100 \quad \dots\dots\dots\text{Eq 2.1}$$

2.5.7.2. Tests 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). 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 graduée de 250 mL, une quantité suffisante de grain, pas plus de 100 g, a été introduite et le volume apparent (V0) a été enregistré. Ensuite, l'échantillon a été soumis à 50 et 100 coups et les volumes apparents correspondant à V50moy et V100moy ont également été enregistrés.

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 :

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

2.5.8. Caractérisation des catalyseurs sous forme des billes

2.5.8.1. Mesure de la taille des billes

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

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

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

La procédure consiste à effectuer les opérations suivantes :

- Versement des billes sur un Buchner puis déposition sur un papier filtre.
- Pesage de 2g de billes gélifiées.
- Pesage d'une fiole de 20 mL vide (masse : M_1).
- Remplissage de la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Pesage de la fiole remplie (masse : M_2).
- Remplissage d'une masse de 2g de billes gélifiées dans la fiole.
- Pesage de la fiole (masse : M_3).
- Ajustage de la fiole jusqu'au trait de jauge.
- Pesage de la fiole (masse : M_4).

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

$$\rho = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} * \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq 2.4}$$

Ou :

ρ : La densité de bille gélifiée.

V : volume de la fiole (20 mL).

M_1 : Masse de la fiole vide en g.

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

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

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

2.5.8.3. Mesure de la porosité

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

- Peser une éprouvette de 10 ml vide et noter sa masse m_0 ,
- Remplir l'éprouvette avec les billes gélifiée jusqu'à une graduation donnée,
- Noter le volume apparent V_a ,
- Peser de nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter la masse m_1 ,
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à la saturation. On lira le volume v_b . (les billes + l'eau dans les pores + l'eau surnageant),

- Peser à nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter m_2 .

La porosité est calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{v_b} * [(m_1 - m_2) - (v_0 - v_a) * \rho] \quad \text{Eq 2.5}$$

Avec :

ε : La porosité des billes gélifiées.

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

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

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

V_a : Le volume des billes gélifiées.

ρ : La densité de l'eau (1g/cm³).

2.5.8.4. Teneur en eaux

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

$$x\% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \quad \text{Eq 2.6}$$

m_i : la masse initiale des billes humides en g.

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

2.6. Spectrophotométrie UV-Visible

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

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

$$DO(\lambda) = -\log_{10} i_0 = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot C \dots \dots \dots \text{Eq 2.7}$$

La détermination des concentrations de polluant organique (4-NP) et (NAP) 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. Au préalable, des courbes d'étalonnages ont été réalisées en fonction du pH.

2.7. Mesure de pH

Le potentiel d'hydrogène (pH) correspond, pour une solution diluée, à la concentration d'ions H_3O^+ . Il mesure l'acidité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution de 4-Nitrophénol, on utilise soit :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1 eqg/L) ou
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1 eqg/L).

2.8. Méthodes d'analyse par Chromatographie Liquide A Haute Performance

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP–HPLC en anglais), constitue une technique analytique très générale d'emploi. Elle dérive de la forme la plus ancienne de la chromatographie liquide sur colonne dont les performances, en termes de sélectivité et de résolution, se sont trouvées grandement améliorées par la miniaturisation et l'utilisation de phases stationnaires très élaborées [209].

2.8.1. Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique séparative est basé sur l'interaction des solutés entre deux phases non miscibles : la phase stationnaire qui est fixe et la phase mobile [210].

En vue de répondre au large domaine d'application de la HPLC, les chercheurs ont développées cette technologie analytique selon le mode d'utilisation et les conditions d'analyse y compris ; la nature des analyses, les phases stationnaire et mobile. HPLC en

phase inverse de type C8 ou C18, dans ce cas, les composés les moins polaires seront les plus retenus de par leurs interactions avec la phase de la colonne [211].

Les analyses par HPLC ont été effectuées sur un chromatographe (Perkin Elmer, Flexar) en phase inverse avec un détecteur UV-Vis et une colonne C18, en utilisant comme éluant un mélange binaire : eau/acétonitrile (70/30). Les conditions utilisées sont un débit de 1 mL/min, λ de 318nm et un volume injecté de 20 μ L pour le 4-nitropénol.

Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile.

Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde maximale de polluant, ...) sont regroupées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Paramètres d'analyse chromatographique

Composition de la phase mobile	Eau (%)	Acétonitrile (%)
	70	30
Débit (mL.min ⁻¹)	1	
Longueur d'onde maximale (nm)	318	

Le dosage de naphtalène a été effectué par chromatographie de type phase inverse à l'aide d'un appareil HPLC ((Perkin Elmer, Flexar). La colonne qui a été utilisé C18 de type phase inverse. L'analyse des composés a été faite à une absorbance de 276 nm. Le débit de la phase mobile était de 2 mL/min. la phase mobile constituée à 35% d'eau et à 65% d'acétonitrile.

Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde,) de polluant sont regroupées dans le Tableau 2.4. La détection a été faite à l'une des longueurs d'onde maximale du composé étudié.

Tableau 2.4 : Paramètres d'analyse chromatographique

Composition de la phase mobile	Eau (%)	Acétonitrile (%)
	35	65
Débit (mL.min ⁻¹)	2	
Longueur d'onde (nm)	276	

2.9. Aperçu sur les polluants utilisés

Les polluants choisis dans notre étude sont :

A. 4-Nitrophénol (4-NP)

Le 4-NP est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzénique. Il est appelé aussi p-nitrophénol ou 4-hydroxy nitrobenzène.

Le 4-NP possède deux polymorphes à l'état cristallin. Sa forme alpha qui est incolore est instable à température ambiante. La forme beta de couleur jaune est stable à température ambiante. Elle vire peu à peu au rouge à la lumière.

Généralement, le 4-nitrophénol existe sous un mélange de ces deux formes. En solution aqueuse, le 4-NP se distingue par une constante de dissociation pKa proche de la neutralité (pKa = 7,15) et une solubilité égale à 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 : $\lambda_{\max} = 318 \text{ nm}$ à pH acide et $\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$ à pH basique. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation

en tant qu'indicateur de pH. Sa formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$ et sa masse molaire est de $139,11 \text{ g.mole}^{-1}$.

B. Naphtalène (NAP)

Le naphtalène est un composé organique et l'un des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à deux cycles benzéniques. C'est l'un des composés les plus volatils de cette famille. Le naphtalène est un solide cristallisé à une odeur caractéristique et une couleur blanche. Il se sublime à température ambiante. Il est produit à partir de goudron de houille ou de pétrole. Il est utilisé comme intermédiaire de synthèse des phthalates, des plastifiants, des résines, des teintures.

Sa présence dans l'environnement est essentiellement liée à une pyrolyse incomplète. Le naphtalène est un constituant du goudron de houille (11 %) et du pétrole brut (1,3 %). Il peut donc être obtenu à partir de ces deux produits par distillation fractionnée. La distillation du goudron est le moyen de production le plus répandu.

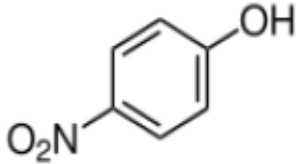
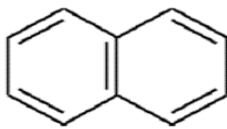
La fraction la plus riche en naphtalène est refroidie et le naphtalène cristallisé recueilli est raffiné par distillation, lavage ou sublimation.

Le naphtalène se distingue par une constante de dissociation pK_a proche de la neutralité ($pK_a = 4,2$) et une solubilité égale à $31,7 \text{ mg.L}^{-1}$.

La couleur de la solution est incolore quel que soit la valeur de pH, le naphtalène possède une longueur d'onde d'absorption maximales : $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$. Sa formule moléculaire est $C_{10}H_8$ et sa masse molaire est de $128,2 \text{ g.mole}^{-1}$. La concentration initiale utilisée dans cette étude est de 17 mg.L^{-1} .

Le Tableau 2.5 présente les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces deux polluants.

Tableau 2.5 : Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés.

<i>Polluants organiques</i>	Structure chimique	<i>Masse molaire (g.mole⁻¹)</i>	<i>λ_{max} (nm)</i>	<i>pKa</i>
4-Nitrophénol		139,10	398	7,15
Naphtalène		128,174	276	4,2

2.10. Mise en œuvre de la catalyse

Dans cette partie nous avons réalisé la réaction d'oxydation en système discontinu et continu.

2.10.1 Réaction d'oxydation du (4-NP – NAP) en systèmes monocomposés simples en batch

Ce volet lié à l'application des supports préparés en tant que catalyseurs dans des systèmes discontinus, est réparti en deux grandes parties :

Partie I : Réaction d'oxydation catalytique en systèmes monocomposés simples.

Partie II : Réaction d'oxydation catalytique en mélanges binaires.

Les polluants utilisés sont : le 4-nitrophénol (4-NP) qui est hydrosoluble et susceptible de polluer les eaux notamment celles de surface et le naphtalène (NAP) qui est très faiblement soluble dans l'eau.

2.10.1.1. Cinétiques d'oxydation

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'oxydation des micropolluants (4-NP et NAP) sur les catalyseurs. Le protocole de la réaction d'oxydation de 4-NP et de NAP en système discontinu fermé consiste à mélanger 0,2 g des différents catalyseurs séparément dans des volumes de 200 mL d'une solution de 4-NP (11mg/L) et/ou NAP (17mg/L) en présence de 10 mL de peroxyde d'hydrogène qui a été injecté en continu (2 mL/min) (H_2O_2 , 0.1 M) sous bullage d'azote, à la température ambiante.

Des prélèvements sont effectués régulièrement afin de suivre l'évolution de l'oxydation du 4-NP et NAP.

Les produits d'oxydation ont été analysés par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) avec une colonne C18 et un détecteur spectrophotomètre UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées. La conversion du 4-NP au cours de la dégradation catalytique a été estimée et calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Conversion} = 100 (1 - C_t/C_0) \quad (\text{Eq 2.8})$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations initiale et finale de 4-NP dans l'étude de dégradation correspondante.

2.10.2. Réaction d'oxydation catalytique en mélanges binaires en batch

La procédure utilisée dans la réaction des oxydations en systèmes binaires est la même que celle utilisée dans la réaction en systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier les deux couples de polluants suivants : (NAP/4-NP) ; (4-NP/NAP).

Dans toutes nos expérimentations, nous avons utilisé les mêmes rapports r suivants : 25/75, 75/25, 50/50, 25/50.

Les conditions expérimentales utilisées pour la réaction d'oxydation compétitive des deux polluants sont regroupées dans le Tableau 2.6 suivant :

Tableau 2.6 : Conditions expérimentales utilisées dans réaction compétitive des deux polluants.

	4-NP/NAP			NAP/4-NP		
Rapport molaire	25/75	75/25	50/50	25/75	75/25	50/50
pH,	7			3		
Diamètre de catalyseur (mm)	0,4 < d < 1			0,4 < d < 1		
Température (C°)	25 ± 1			25 ± 1		

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires, nous avons appliqué les équations de correction suivantes :

Pour un couple de polluant (A/B), nous avons les deux équations suivantes [212]:

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B2}d_{\lambda 1} - \varepsilon_{B1}d_{\lambda 2}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad (\text{Eq 2.9})$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A1}d_{\lambda 2} - \varepsilon_{A2}d_{\lambda 1}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad (\text{Eq.2.10})$$

Où

(ε_{A1} , ε_{B1}) et (ε_{A2} , ε_{B2}) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à λ_{maxA} et du B à λ_{maxB} .

$d_{\lambda 1}$ et $d_{\lambda 2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

2.10.3. Test catalytique sur lit fixe en système dynamique

2.10.3.1. Test catalytique sur des grains

Les essais de la dégradation de 4-nitrophénol en système dynamique en lit fixe ont été réalisés sur une colonne en verre (diamètre intérieur = 1 cm ; 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 est remplie par les grains avec un diamètre ($0,4 \text{ mm} < d < 1 \text{ mm}$) composites de type 75HFe25Zr. Nous avons commencé notre réaction par 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 $\text{pH}=7$ 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.

Dans cette partie plusieurs paramètres ont été testés afin de dégager les conditions optimales à savoir :

A.1. Influence de débit d'alimentation

Dans cette partie de notre étude, les grains utilisés sont initialement pesés. Pour tous nos essais catalytiques, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (1,6 ; 2,8 et $8,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

A.2. 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 2.7 ci-dessous :

Tableau 2.7 : Conditions opératoires utilisées dans le test catalytique en système dynamique.

Paramètres	Conditions	
	Influence de débit d'alimentation	Influence de la hauteur du lit
m _{grains} (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

2.10.3.2. Test catalytique sur des billes catalytiques

La dégradation du 4-nitrophénol en dynamique est réalisée dans une colonne.

Les colonnes utilisées sont de forme cylindrique avec un diamètre interne de 2 cm. La solution est introduite en flux ascendant. La colonne est préalablement remplie de billes sur une hauteur (H) de 5, 10 et 15 cm. Les parties restantes sont complétées par des billes en verre.

Nous avons commencé notre réaction par un barbotage d'azote dans la colonne à faible débit pour neutraliser l'oxygène de l'air. Les débits d'alimentation sont réglés et maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'une pompe péristaltique. Afin de travailler dans un milieu oxygéné qui est injecté en continu avec H₂O₂ (0,1 M) avec un débit 10mL/min.

Les solutions sont récupérées périodiquement à la sortie de la colonne à l'aide d'un collecteur à des intervalles de temps constants. Les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-visible.

Dans cette partie, l'influence de la vitesse d'alimentation et la hauteur du lit a été étudiée selon le même protocole.

Trois valeurs différentes sont utilisées pour l'étude de chaque paramètre. Les débits d'alimentation (Q) choisis sont $2,5$ et $4,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, soit une vitesse (v) de $0,5$ et $0,9 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Les différentes hauteurs utilisées sont 5 ; 10 et 15 cm .

La porosité du lit a été estimée par ajout d'eau dans la colonne contenant les billes, et le volume de l'eau ajouté est considéré comme le volume de pores (V_p). La porosité (V_p/V_T) est ensuite déterminée ($V_T = \text{volume total du réacteur}$).

La Figure 2.6 montre le montage expérimental utilisé :

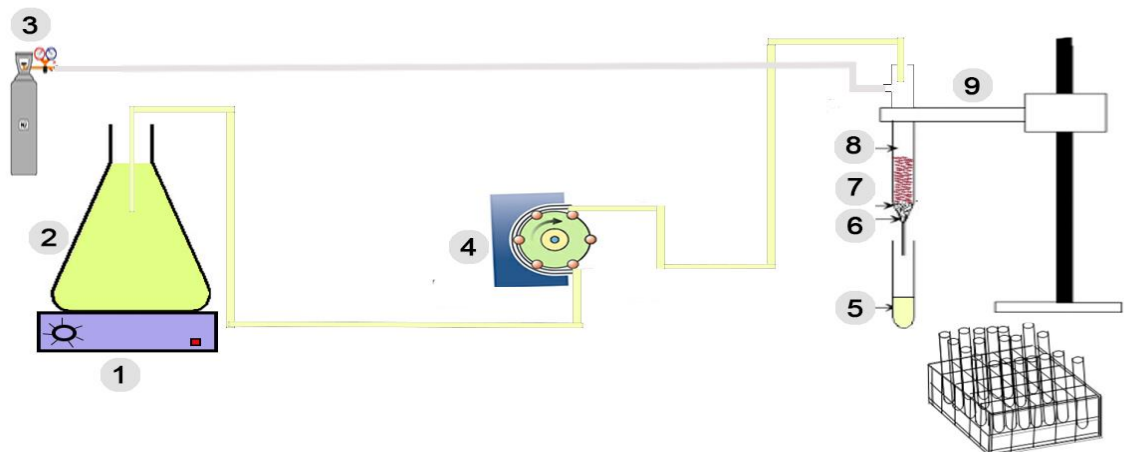


Figure 2.6 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans le test catalytique sur lit fixe en système dynamique

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/billes.

8 : Colonne.

9 : Potence.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux de la caractérisation des catalyseurs préparés ainsi qu'à ceux relatifs aux différents tests catalytiques ciblés.

Après avoir synthétisé les différents matériaux ciblés, nous nous sommes intéressées à quantifier, à la fois, leurs propriétés physicochimiques et leurs efficacités dans la sorption du 4-nitrophenol (4-NP) et du naphthalène (NAP), considérés comme très toxiques envers l'environnement et la santé humaine.

3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Dans cette étude, de nombreuses techniques de caractérisation permettant d'identifier, à la fois, la morphologie et les propriétés de surface des solides catalytiques ont été utilisées. Nous avons fait recours donc à la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les mesures texturales (surface spécifique BET, porosité) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

3.2.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus relatifs aux différents (oxy)hydroxydes et zirconium (goethite/Zr et HFO/Zr) sont donnés respectivement dans les Figures 3.1 - 3.3 ci-dessous.

Dans cette partie nous avons présenté que la caractérisation des supports optimisés à savoir : 75goethite/25Zr, 25goethite/75Zr et 75HFO75/Zr25, 25HFO75/Zr75.

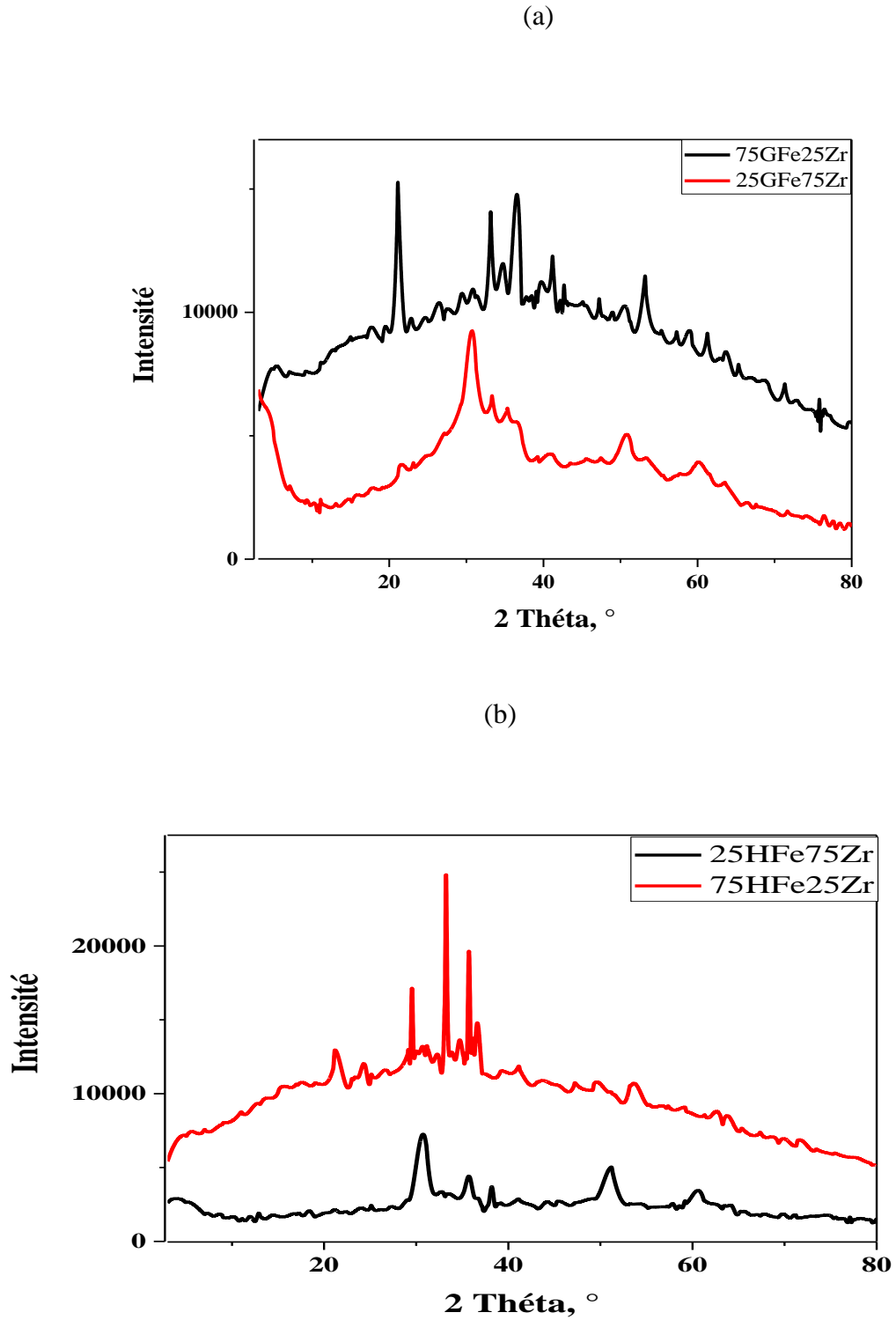


Figure 3.1 : Diffractogrammes des solides granulés. (a) à base de goéthite/Zr, (b) à base HFO/Zr.

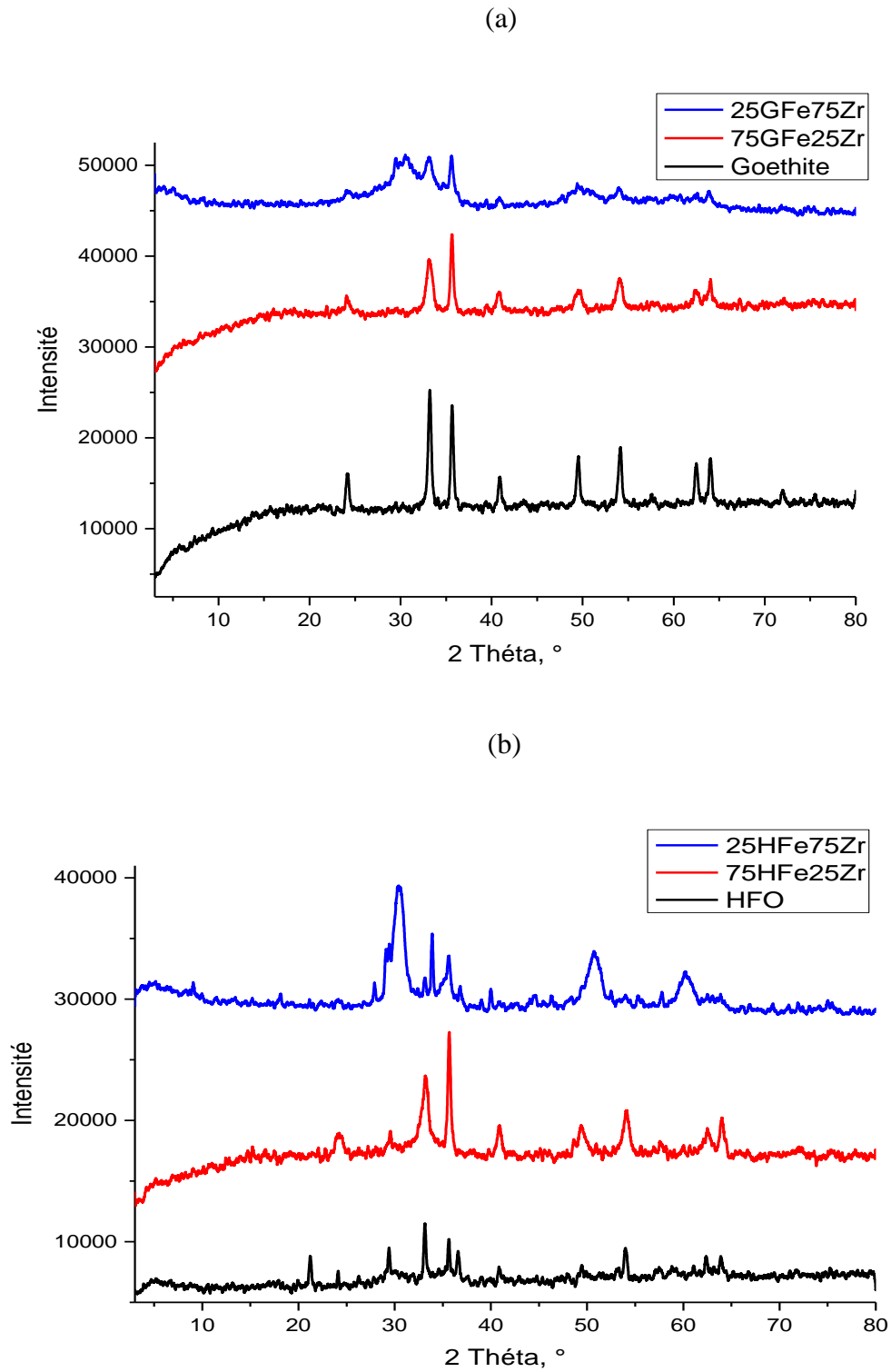
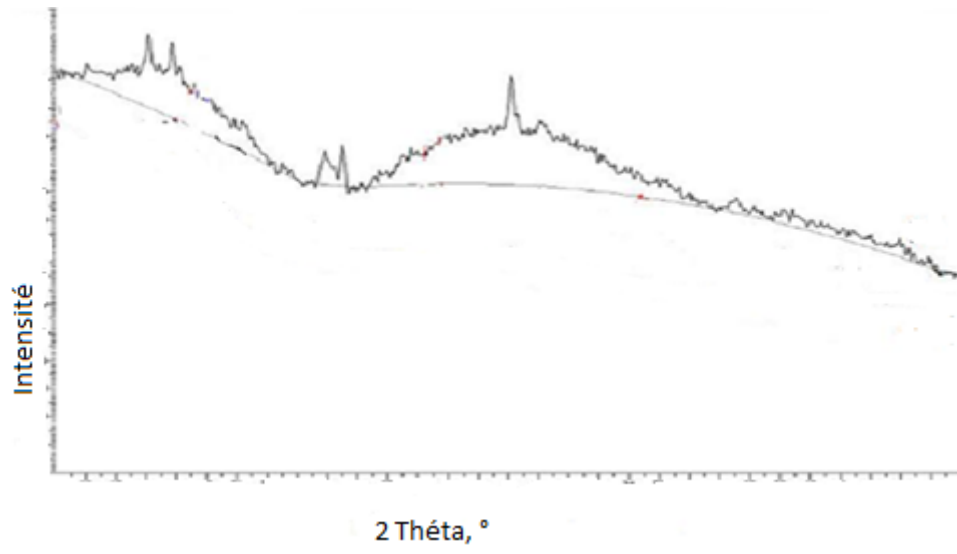
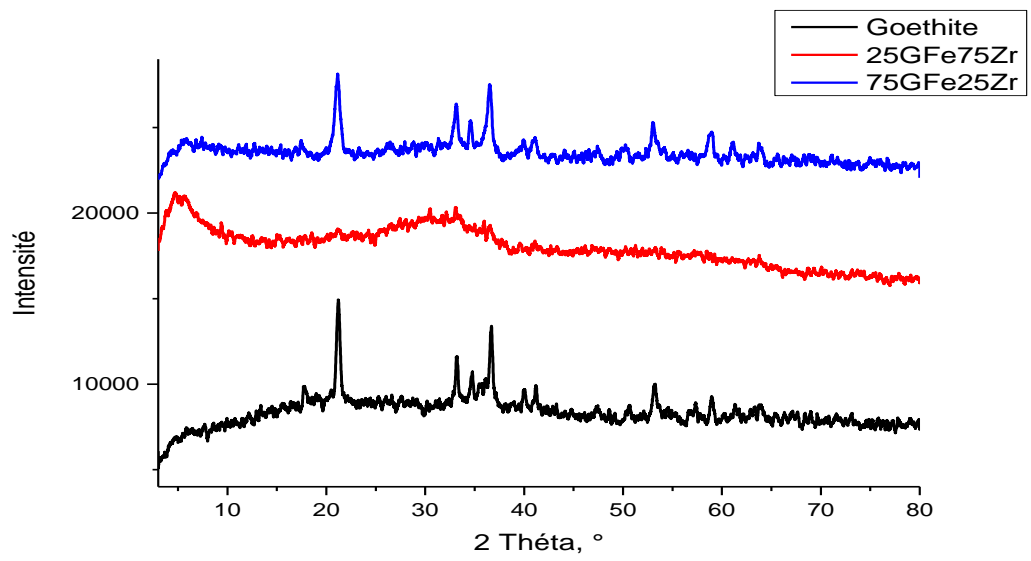


Figure 3.2 : Diffractogrammes des poudres. (a) à base goethite/Zr, (b) à base HFO/Zr.

(a)



(b)



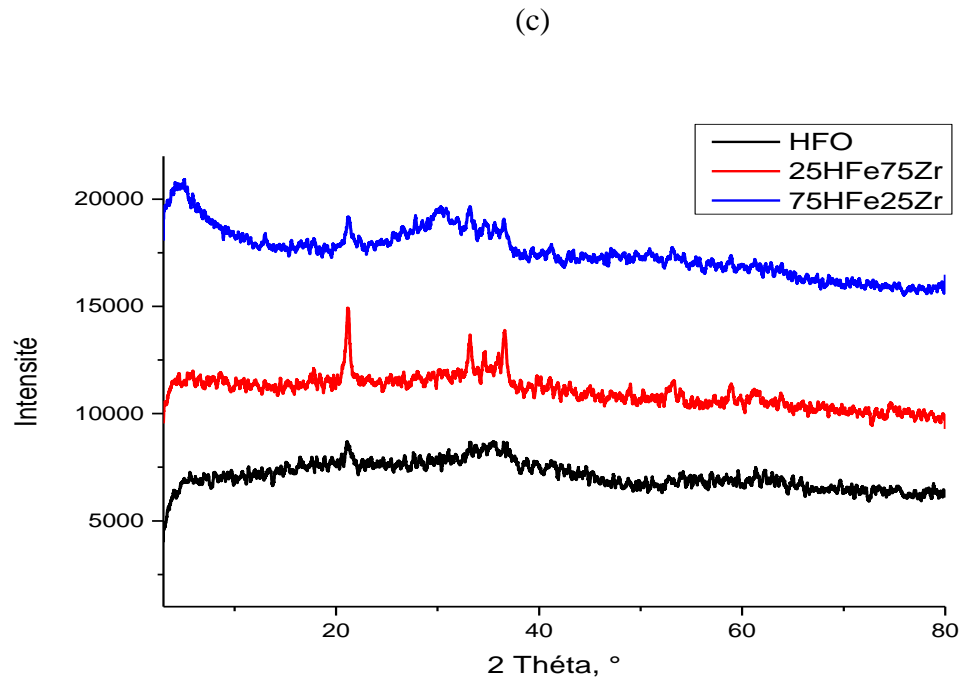


Figure 3.3 : Diffractogrammes des poudres de billes séchées. (a) alginate de sodium (b) à base de goethite/Zr, (c) à base de HFO/Zr.

De façon globale, l'examen de ces diffractogrammes fait apparaître les phénomènes suivants :

- l'apparition de certaines raies d'intensités situées à $2\theta \geq 20^\circ$ attribuées aux différents (oxy)hydroxydes de fer. Celles-ci, existent avec des pourcentages variant entre 8 et 11 % respectivement pour la goethite (α -FeOOH) et hydroxyde de fer amorphe (HFO) en parfait accord avec les résultats rapportés antérieurement par certains auteurs [15, 29, 137, 138].
- Toutes les courbes DRX présentent deux pics situés à 2θ allant de 15- 40° et de 40 - 70° qui confirment la nature amorphe de ces solides [213],
- Il a été découvert que le zirconium existait principalement dans la phase monoclinique et seulement un très petit pic était associé à la phase tétragonale selon JCPDS n° 37-1484 et JCPDS n° 42-1164 respectivement [214].
- La disparition des pics dans les diagrammes de diffraction de HFO et de α -FeOOH qui sont initialement présents dans les matières premières brutes,

- L'intensification de certains pics situés à $2\theta = 22, 34$ et 37° liés à la goethite.
- Le diagramme DRX de catalyseur a montré des pics à $2\theta = 28,5^\circ$ et $31,8^\circ$, indiquant ainsi la rétention de la phase monoclinique du zirconium. Cependant, la phase monoclinique de zircone est absente dans le catalyseur dû probablement à la présence des molécules d'eau.
- La disparition des raies dans les diffractogrammes des composites OHF-Zr initialement présentes dans les diffractogrammes de la goethite.
- La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 61^\circ$ a été indexée comme étant le plan (110) ayant une intensité $\approx 1,51 \text{ \AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'(oxy)hydroxyde.

Ainsi donc, l'examen de ces diffractogrammes montre réellement la présence des interactions entre les polymères du constituant AS avec les groupements hydroxyles des (oxy) hydroxydes de fer OHF-Zr.

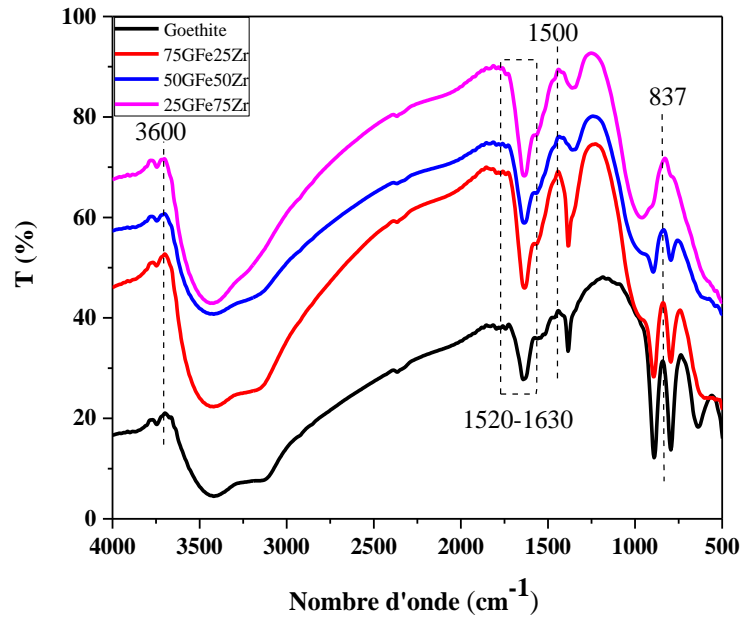
A ce stade, il est bon de signaler que l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X ne concerne que la partie cristallisée de l'échantillon et dans les limites de détection de cette technique d'investigation contrairement à la phase amorphe qui échappe à cette technique.

3.2.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une méthode d'analyse qui permet d'identifier, à la fois, les espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs et les phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Les Figures 3.4 – 3,6 présentent les spectres IRTF de différents catalyseurs (goethite/Zr et HFO/Zr).

(a)



(b)

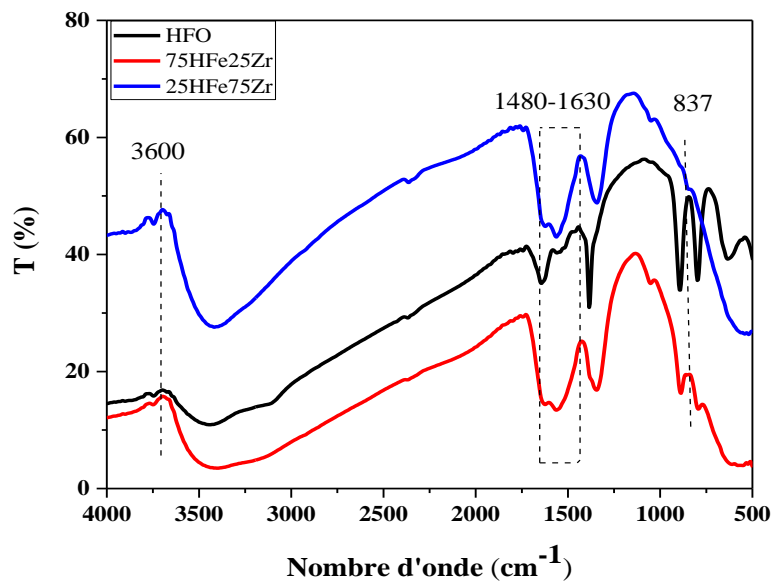


Figure 3.4 : Spectres IRTF des catalyseurs granulés. (a) à base de goethite/Zr, (b) à base de HFO/Zr.

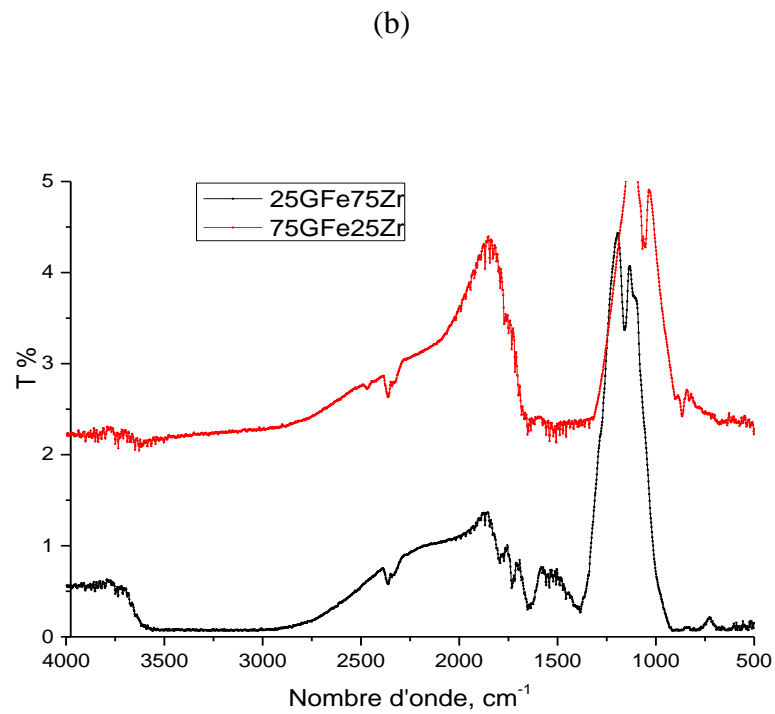
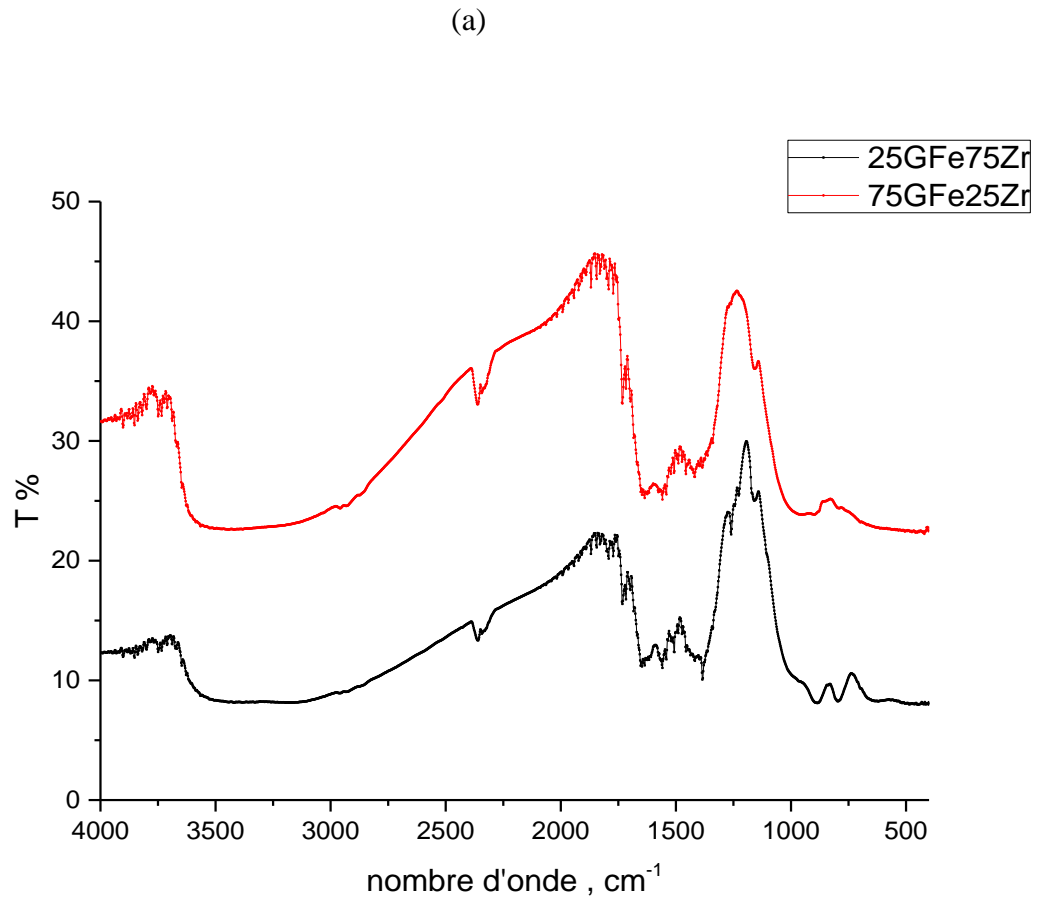
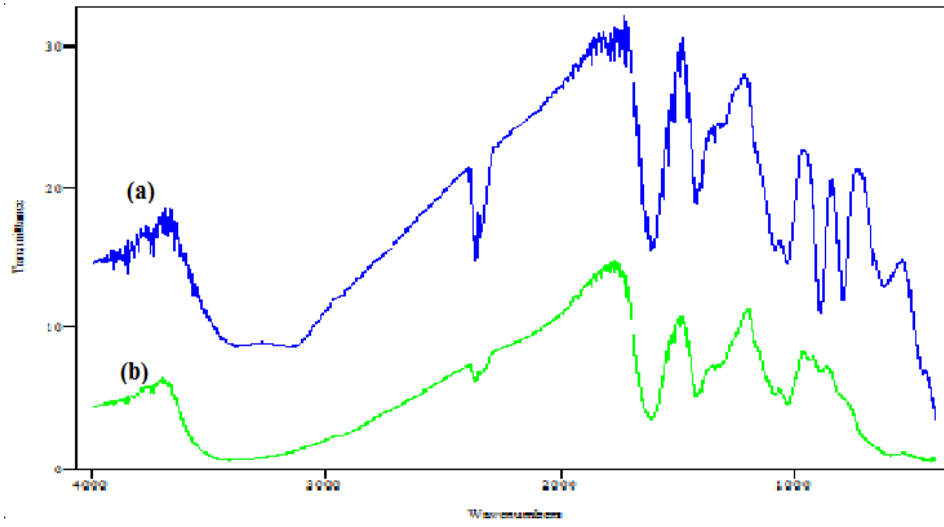


Figure 3.5 : Spectres IRTF des poudres préparés. (a) à base de HFO/Zr, (b) à base de goethite/Zr.

(A)



(B)

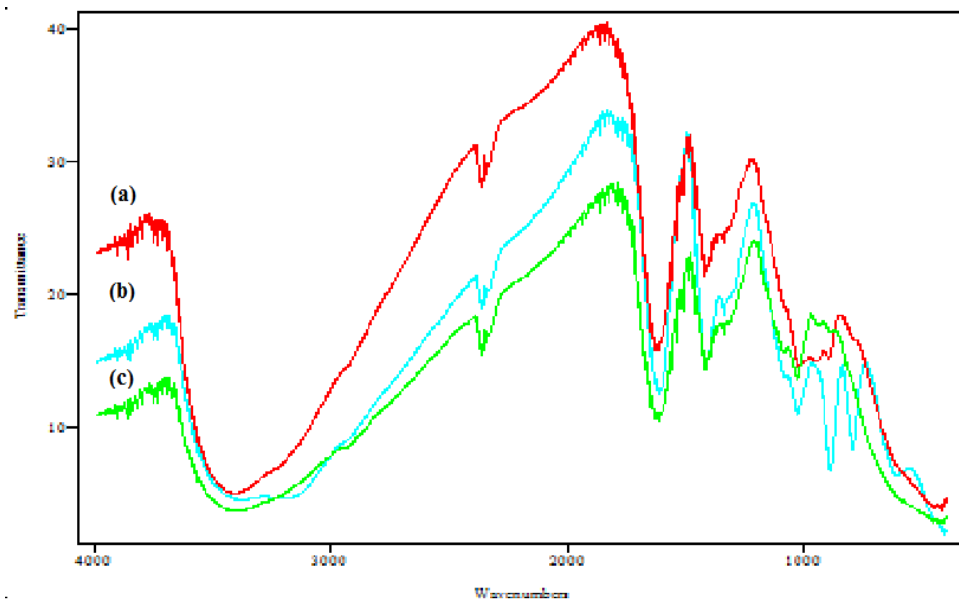


Figure 3.6 : Spectres IRTF des billes préparés. (A) (a) goethite (b) HFO, (B) (a) 25GFe75Zr (b) : 75GFe25Zr (c) : 25HFe75Zr

Les Figures ci-dessus présentent les différents spectres relatifs aux catalyseurs étudiés. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption :

- La coexistence entre le zirconium et les (oxy)hydroxydes ferriques est mise en évidence, elle aussi, par les spectres IRTF à travers les bandes intenses apparaissant entre 3500 et 4000 cm^{-1} ainsi que celles situées aux alentours de 1500 cm^{-1} caractéristiques des (oxy)hydroxydes de fer.
- Les bandes localisées à 4000 et 3630 cm^{-1} (large) et 1630 jusqu'à 1480 cm^{-1} (petite) sont attribuées aux différents groupements de HFO qui apparaissent dans le spectre du complexe Zr-Fe.
- Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande située à 3410 cm^{-1} .
- La bande centrée vers 1049 cm^{-1} et située entre 850-1280 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes, il n'y'a pas de bandes correspondant aux hydroxydes entre 3600-3700 cm^{-1} pour les rapports 75HFe/25Zr et 25HFe/75Zr.
- La bande située entre 3625 cm^{-1} et 3155 cm^{-1} apparaissant dans le spectre de la goethite correspond à la vibration de la liaison OH.
- La bande située entre 3000-3500 cm^{-1} est centrée vers 3419 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison NH.
- Le pic situé à 1732 cm^{-1} caractérise la vibration de la liaison CO.
- Les bandes d'absorption identifiées à 3320 et 1640 cm^{-1} sont attribuées respectivement au mode d'étirement et de flexion asymétriques des groupes OH tandis que la faible bande d'absorption à 837 cm^{-1} est attribuée au mode d'étirement de la liaison Zr-O.

La Figure 3.6 présente les spectres IRTF des différentes poudres des billes séchées préparées.

Towe et Bradley (1967) [215] ont montré, d'une part, que les bandes caractéristiques des hydroxydes de fer sont localisées à 3450 cm^{-1} (large) et 1620 cm^{-1} (petite) et d'autre part,

contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes, il n'y a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ et $800-850\text{ cm}^{-1}$. Le pic aux alentours de $(3500-3600)\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de la liaison OH.

L'étude comparative des spectres IRTF superposés indique clairement l'immobilisation des particules des poudres (OHF-Zr et/ou OHF), PVA dans les gels AS des billes gélifiées, confirmant par-là, le caractère hétérogène de ces nouvelles billes composites.

3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDX) a été utilisée dans le but d'examiner la morphologie des différents catalyseurs préparés. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures 3.7 - 3.10 ci-après.

Les images de MEB relatives à la goethite et HFO (Figure 3.7), montrent des structures plutôt opaques et non régulières reflétant ainsi l'existence de ces (oxy)hydroxydes sous forme d'agrégats.

Les quatre catalyseurs semblent avoir une morphologie régulière et ordonnée où des formes sphériques relatives avec des contours poreux sont observées (Figure 3.9).

Les micrographies des surfaces des différentes billes gélifiées qui sont présentées sur la Figure 3.10 montrent les phénomènes suivants :

- ✓ les billes gélifiées semblent avoir une morphologie ordonnée et une structure peu poreuse avec des surfaces qui comportent des cavités,
- ✓ Une bonne encapsulation des particules (HFO, Zr, PVA) dans le gel AS.
- ✓ Les chaînes polymériques des constituants AS et PVA entourent parfaitement les particules HFO-Zr.
- ✓ le fer sous forme d'agglomérats avec différentes tailles des grains apparaît également dans les billes de manière aléatoire et bien distribuée.

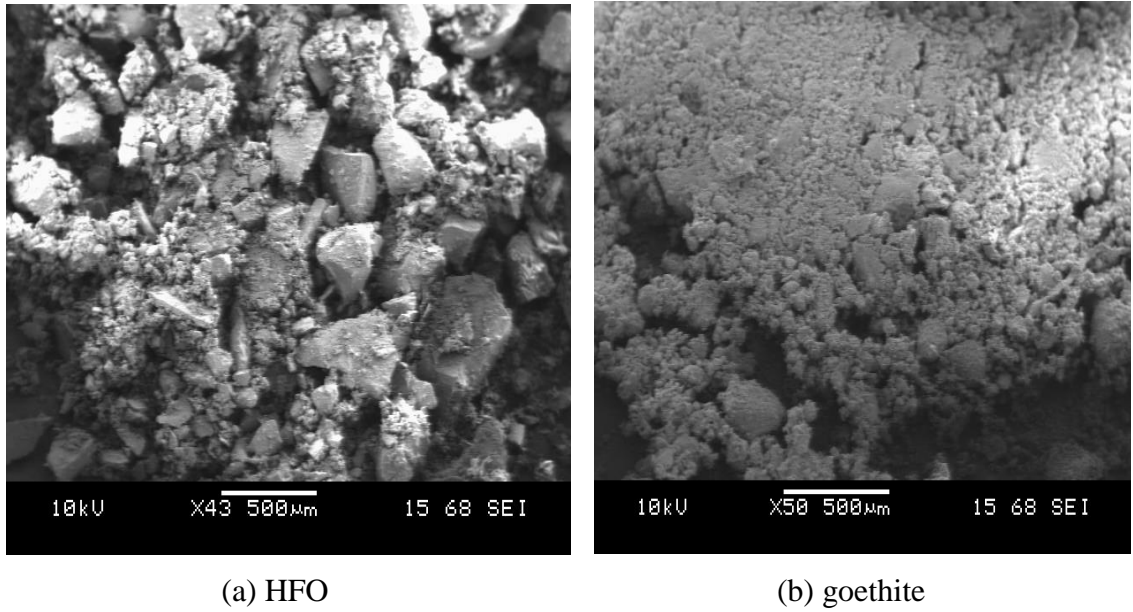


Figure 3.7 : Images MEB montrant la morphologie des deux (oxy)hydroxydes de fer préparés

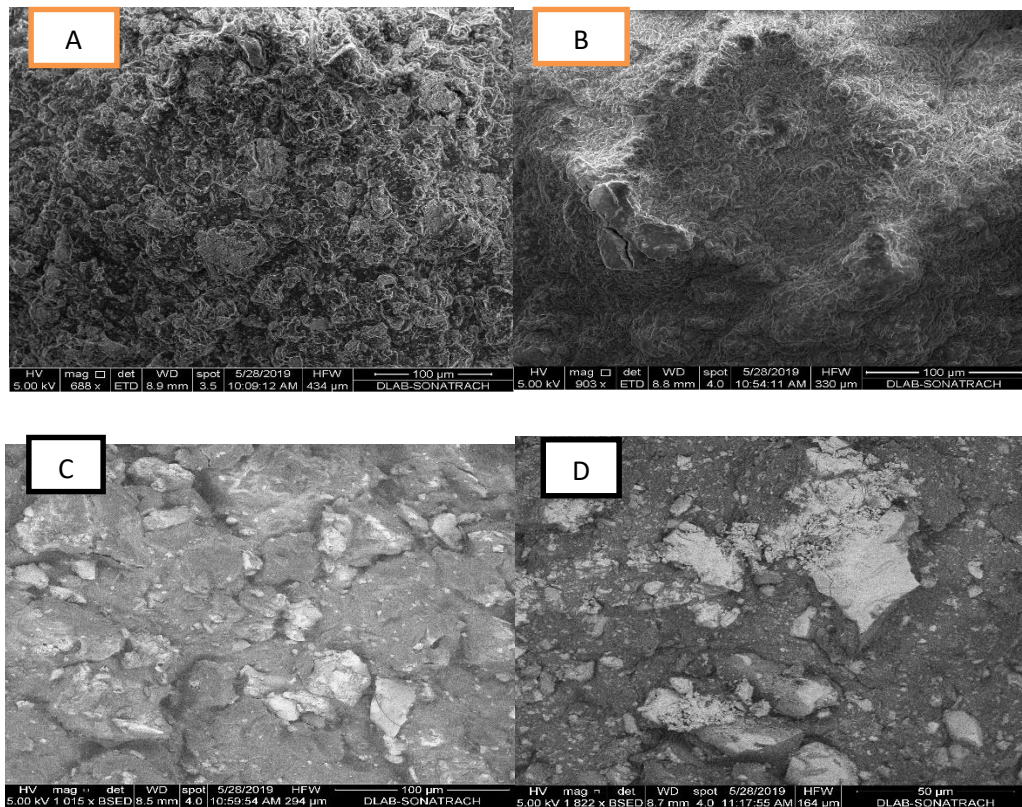


Figure 3.8 : Images MEB montrant la morphologie des quatre supports poudres

A: 25GFe/75Zr, B: 75GFe/25Zr, C: 25HFe/75Zr, D: 75HFe/25Zr

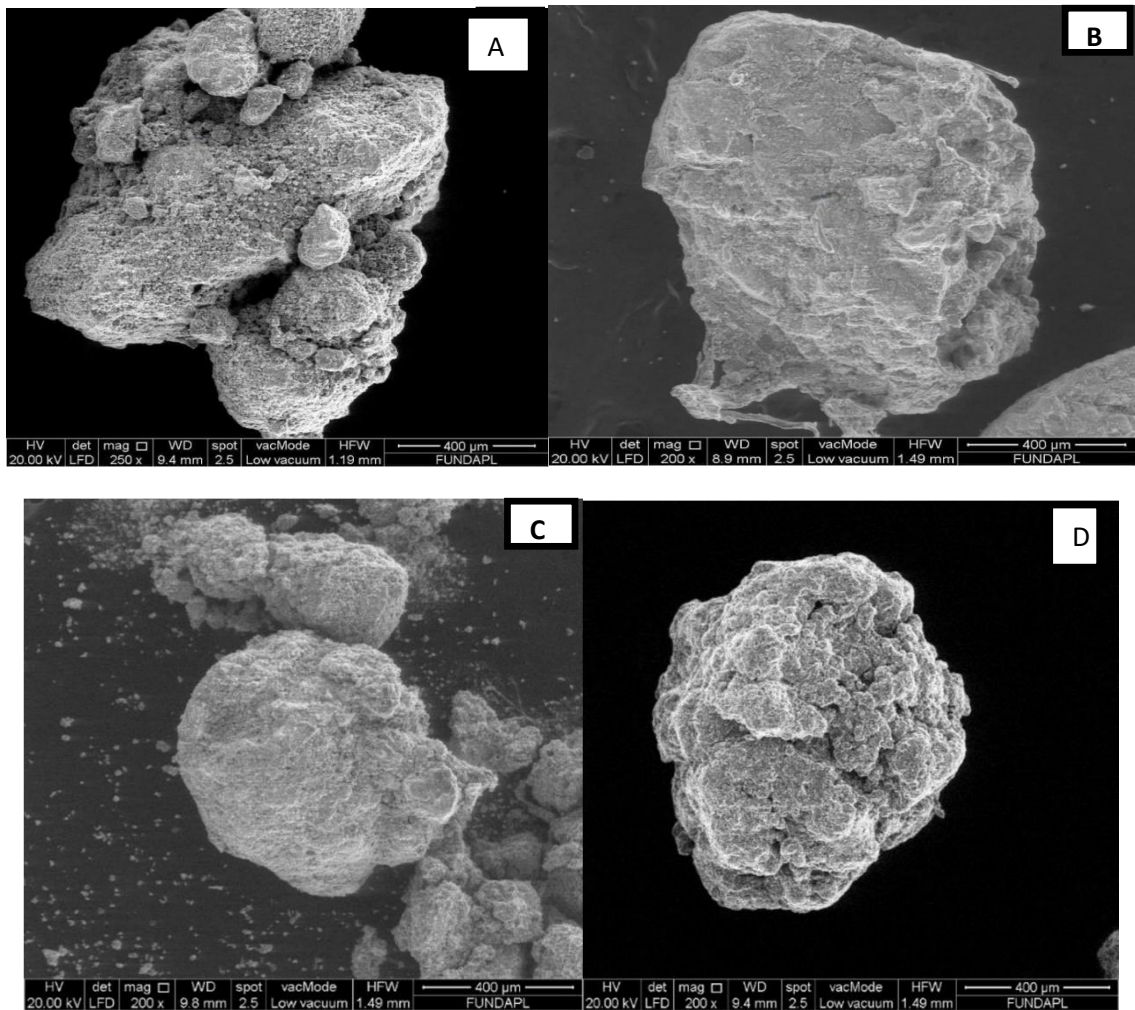


Figure 3.9 : Images MEB montrant la morphologie des différents grains préparés

A: 25GFe/75Zr, B: 75GFe/25Zr, C: 25HFe/75Zr, D: 75HFe/25Zr

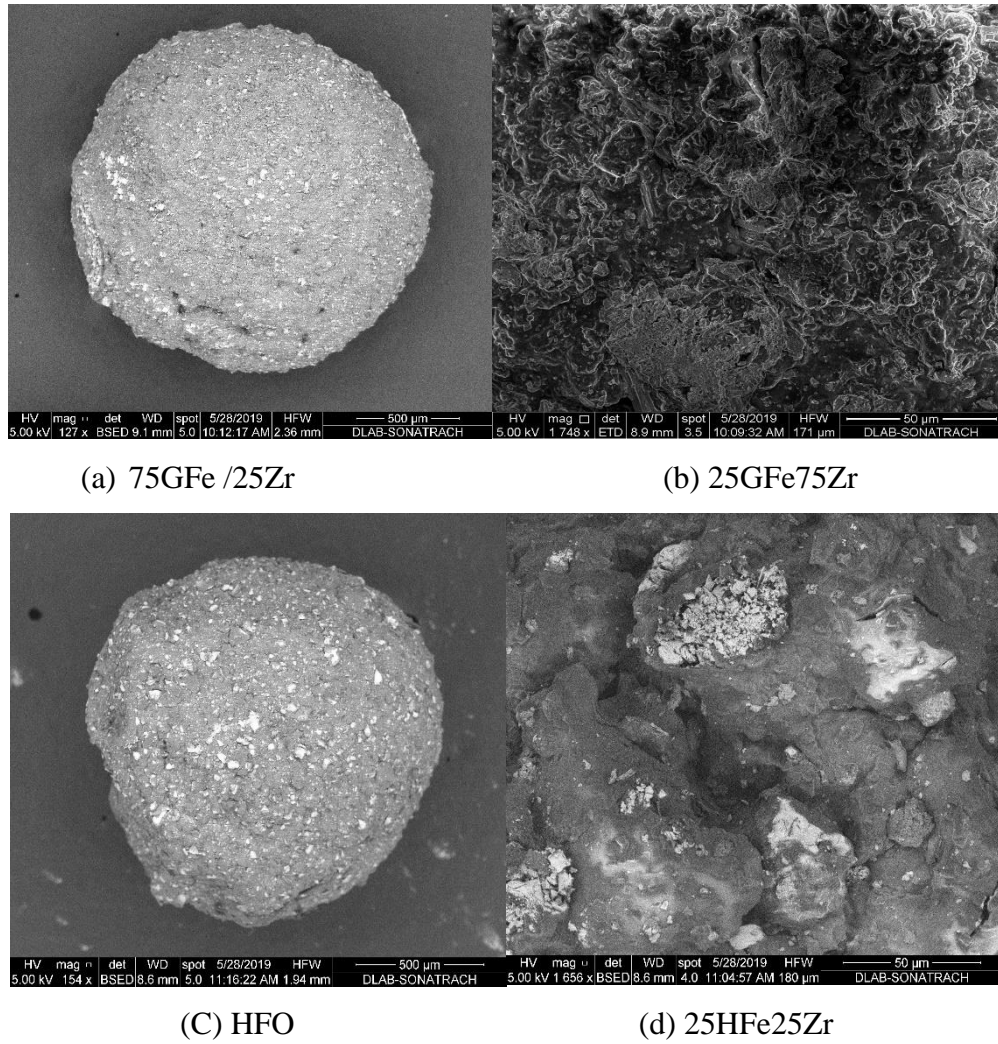


Figure 3.10 : Images MEB montrant la morphologie des billes préparées .

Les résultats de l'analyse chimique obtenus par MEB/EDX sont exploités sous forme de spectres (Figure 3.11) et regroupés en termes de valeurs dans le Tableau 3.1 ci-après.

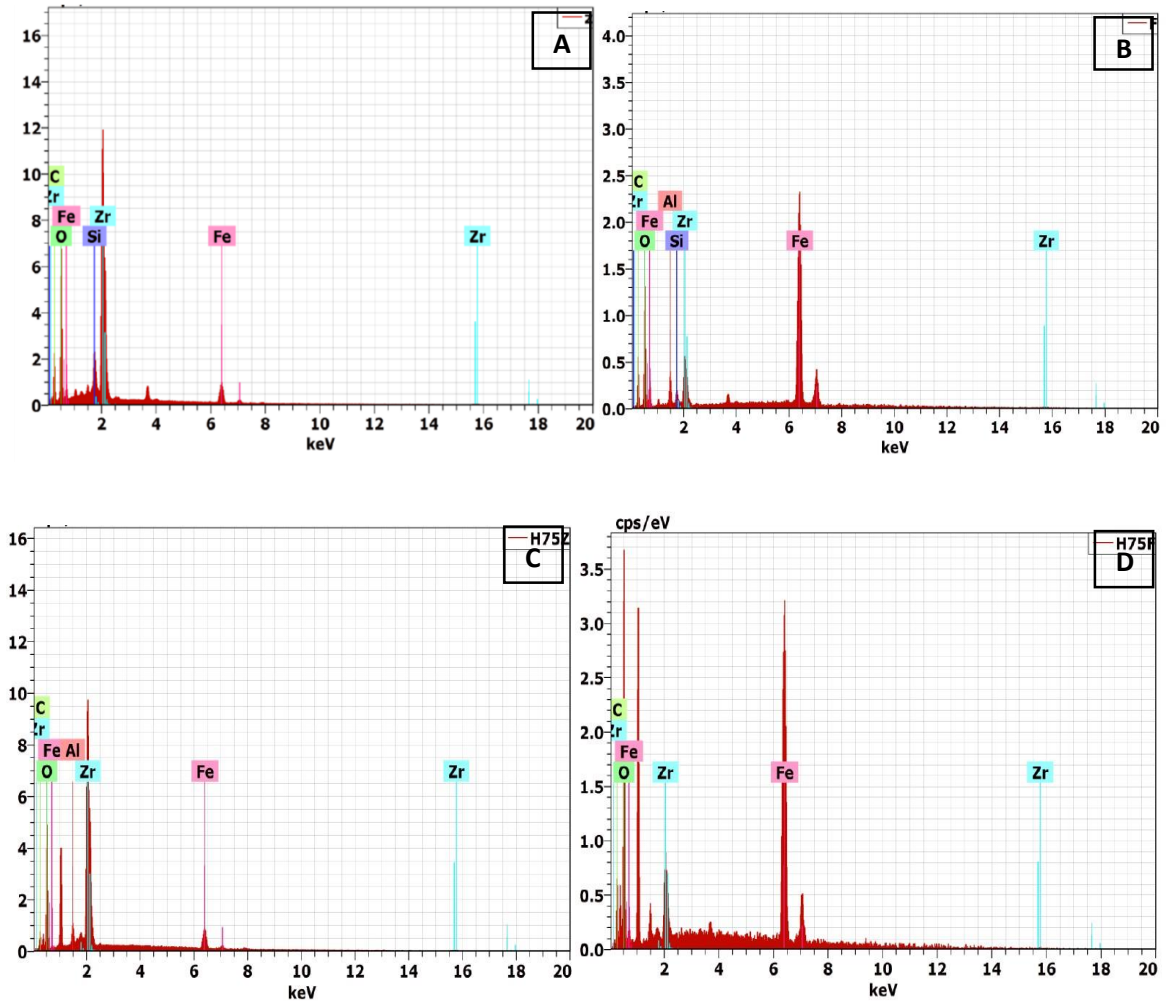


Figure 3.11 : Spectres MEB/EDX des différents supports préparés

A: 25GFe/75Zr, B: 75GFe/25Zr, C: 25HFe/75Zr, D: 75HFe/25Zr

La néoformation des (oxy)hydroxydes métalliques de fer est mise en évidence aussi à travers les résultats obtenus par le microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDX).

Tableau 3.1 : Composition minéralogique des quatre catalyseurs obtenus par MEB/EDX

Echantillon (% massique)				
Elément	75GFe/25Zr	25GFe/75Zr	75HFe/25Zr	25HFe/75Zr
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	16,69	34,98	7,83	42,73
Total	100	100	100	100
(% atomique)				
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 la Figure 3.11 montrent, de façon claire, que les quatre formulations contiennent en plus de fer, du zirconium et quelques traces de la silice et d'aluminium.

Comme l'illustre aussi le Tableau 3.1, l'intensité de la diffraction (hauteur de pic) correspondant à chaque élément est proportionnelle à la quantité de ce dernier.

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

3.2.4. Mesures texturales

De nombreuses méthodes sont généralement utilisées pour quantifier la surface spécifique. Celle-ci reste, en effet, l'une des caractéristiques la plus importante des matériaux solides poreux.

Nous citons en particulier celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux. Les valeurs des surfaces spécifiques utilisées dans cette étude sont compilées au Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Valeurs des mesures texturales des différents catalyseurs préparés

Catalyseurs	surface spécifique BET, m²/g	Volume poreux, (cm³/g)
75HFe/25Zr	213,911	0,159
50HFe/50Zr	236,418	0,2567
25HFe/75Zr	267,661	0,261
50GFe/50Zr	232,551	0,1682
75GFe/25Zr	114,809	0,12
25GFe75Zr	188,496	0,1464

Comme le montre le Tableau 3.2, les catalyseurs à base d'HFO se caractérisent par des surfaces spécifiques plus élevées que celle de la goethite.

A titre d'illustration, les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote N₂ à 77 K du catalyseur 25HFe/75Zr sont présentées dans la partie Annexe (C.4). Cette isotherme est de type IV selon la classification IUPAC et se caractérise par une adsorption en multicouche avec présence de mésopores. La surface spécifique correspondante est de 268 m²/g avec un volume de pores de 0,262 cm³/g.

Le Tableau 3.3 suivant reporte quelques valeurs de la surface spécifique qui sont rapportées dans la littérature.

Tableau 3.3 : Valeurs de la surface spécifique de HFO et Goethite dans la littérature

(Oxy)hydroxyde de fer	Surface spécifique (m ² /g)	Référence
HFO	176-313	[216]
	215-301	[217]
	245	[218]
Goethite	70	[219]
	96,4	[220]
	104	[221]
	77,8	[222]
	63	[223]
	45	[224]

Ces variations de la valeur de la surface spécifique reflètent probablement des différences dans les dimensions, la morphologie et la composition des particules des catalyseurs ainsi que celles liées aux conditions de dégazage qui précèdent les mesures BET.

3.2.5. Point de charge zéro (pH_{PZC})

Le paramètre pH_{PZC} ou point de charge nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle la charge nette de la surface des matériaux est nulle. Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Aux pH inférieurs au pH_{PZC}, la charge de surface du matériau est positive alors qu'aux pH supérieurs au pH_{PZC}, elle est négative.

La détermination expérimentale du pH_{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 . 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. Elle sert aussi à comprendre les phénomènes de surface qui se passent lors de la catalyse et/ou sorption et donc de pouvoir interpréter les résultats correspondants particulièrement dans l'étude de l'influence de pH .

Le Tableau 3.4 rapporte les valeurs du pH_{PZC} pour les différents matériaux étudiés, qui varient de 4,1 à 10,42 pour les formes poudres et de 6,07 à 11,12 pour les formes granulées.

De façon générale, les résultats expérimentaux des points de charge nulle des différentes suspensions étudiées sont regroupés dans le Tableau 3.4 suivant :

Tableau 3.4 : Valeurs de pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) des catalyseurs

Catalyseur	pH_{PZC}	
	Poudre	Grain 0.4mm < d < 1mm
25GFe/75Zr	7,13	9,17
75GFe/25Zr	7,18	11,12
50GFe/50Zr	7,01	9,40
Goethite	6,1	9,07
25HFe/75Zr	4,11	6,07
75HFe/25Zr	8,14	11,20
50HFe/50Zr	8,19	8,67
HFO	10,42	8,31

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'influence de pH_{pzc} liés à la granulation humide en mélangeur-granulateur montre que pour un agent liant (silicone) donné a un effet significatif sur les propriétés des grains obtenus.

3.2.6. Zétamétrie

L'évolution du potentiel zêta de la matrice 25HFe/75Zr en fonction du pH est représentée sur la Figure 3.12.

La charge de surface diminue avec le pH mais les valeurs restent positives pour un pH inférieur au point isoélectrique (PIE = 8) confirmant la capacité de la ferrihydrite à adsorber des anions pour $\text{pH} < 8$. Entre pH 2 et 5, le potentiel zêta est autour de 30 mV, ce qui semble être le potentiel maximum de la matrice 25HFe/75Zr

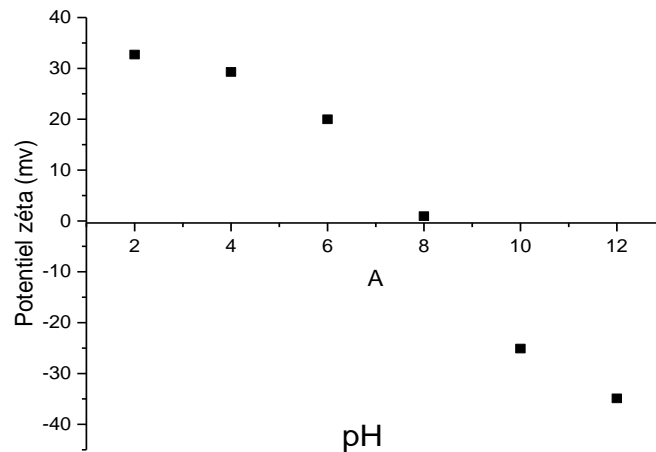


Figure 3.12 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH de la matrice 25HFe/75Zr

3.2.7. Caractérisation des grains

3.2.7.1. Friabilité et tassement

Les résultats pharmaco-techniques des essais mécaniques effectués sur les différents rapports sont résumés dans le Tableau 3.5 suivant :

Tableau 3.5 : Caractérisation mécanique des catalyseurs utilisés

Rapport	Friabilité (%)	Tassement (mL)
HFO	0,1	5
75HFe/25Zr	0,1	14,29
50HFe/50Zr	0,2	7,69
25HFe/75Zr	0,2	11,11
Goethite	0,2	14,28
75GFe/25Zr	0,1	15
50GFe/50Zr	0,5	15
25GFe/75Zr	0,3	16,66
Normes	<1%	<20

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

- Concernant l'aptitude au tassement et pour tous les grains, les valeurs des différents rapports trouvés sont comprises entre 5 et 17mL ce qui est compatible avec les normes trouvées (pharmacie européenne).
- En ce qui concerne la friabilité des grains obtenus, les résultats trouvés sont inférieurs à 1% en parfait accord avec les normes en vigueur.

3.2.8. Caractérisation des billes

Le Tableau 3.6 donne les résultats relatifs aux paramètres en termes de taille, densité, teneur en eau, porosité et pH_{PZC} des différentes billes gélifiées renforcées.

Tableau 3.6 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Rapports	Taille (mm)	Densité (ρ)	Teneur en eau (%)	Porosité (%)	pH_{Pzc}
25HFe75Zr	$3 \pm 0,3$	1,04	96,37	39,4	8
75HFe25Zr	$3 \pm 0,3$	1,05	96,12	25	8
HFO	$2,5 \pm 0,3$	1,05	94,53	36,2	7,6
25GFe75Zr	$3 \pm 0,3$	1,006	95,72	44,4	7
75GFe25Zr	$3 \pm 0,3$	1,04	94,68	38,6	8
Goethite	$3 \pm 0,3$	1,06	97,39	34,41	8
AS	$3 \pm 0,3$	1,04	98,08	30,52	7,4

A la lumière de ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Une bonne sphéricité de toutes les billes BR et des tailles relativement homogènes.
- ✓ Les billes de type HFO (100% Fe, $d_{\text{moy.}} = 2,5 \pm 0,3$ mm) sont plus petites que celles de toutes les autres billes gélifiées composites BR (AS/OHF/PVA). La présence de macroporosités et la présence de HFO augmente le diamètre des billes. Cela peut être expliqué par une augmentation de la viscosité de la solution d'alginate avant réticulation. La solution étant plus visqueuse en présence d'HFO, la goutte met alors une durée plus longue pour se décrocher du tube et est donc plus grosse. L'augmentation du diamètre avec la macroporosité peut s'expliquer par le même principe. Cette variation du diamètre des billes a également été observée par Ely (2010) [225].
- ✓ Les masses volumiques de toutes les billes préparées sont supérieures à celle de l'eau distillée ($0,994 \text{ g.cm}^{-3}$) et leur permet de s'immerger complètement dans les solutions aqueuses.
- ✓ Les billes BR contenant des fractions (HFO, PVA) ont des densités supérieures à celles des billes AS. La densité des billes diminue lors du développement de la macroporosité à cause d'un réseau de biopolymère pouvant être moins dense ou par la présence de poches de CO_2 emprisonnées dans le gel.
- ✓ L'étude de la teneur en eau indique clairement qu'elle dépend de la nature et du pourcentage des constituants des différentes formulations. Pour l'ensemble des billes gélifiées BR (Tableau 3.6), des variations de l'ordre de 94 à 98 % ont été enregistrées. La macroporosité augmente légèrement le taux d'humidité des billes, probablement par le fait que la quantité d'eau présente dans la bille augmente avec la présence de pores. Le diamètre des billes a aussi un effet sur le taux d'humidité, l'augmentation du diamètre des billes augmente le taux d'humidité.
- ✓ L'étude de la porosité indique clairement qu'elle dépend du pourcentage de Zr dans les différentes formulations. En effet, les billes ayant des pourcentages de Zr élevés sont plus poreuses que les autres billes.

3.3. Tests catalytiques sur des poudres en systèmes discontinus

Dans cette partie, nous avons testé l'activité catalytique des catalyseurs préparés de différentes formes (poudres, grains et billes), dans les réactions d'oxydation du 4-nitrophenol (4-NP) puis du naphthalène (NAP) en présence de H_2O_2 à la température ambiante et sous une pression inerte.

3.3.1. Effets des paramètres influençant la catalyse

Dans cette partie de notre travail, nous avons examiné les effets de certains paramètres qui peuvent affecter l'acte catalytique à savoir : le temps de contact, le pH et la concentration de polluant (4-NP).

A. Effet du temps de contact

Les résultats de l'effet du temps de contact sur le taux de conversion de 4-NP et NAP sont donnés dans la Figure 3.13 suivante :

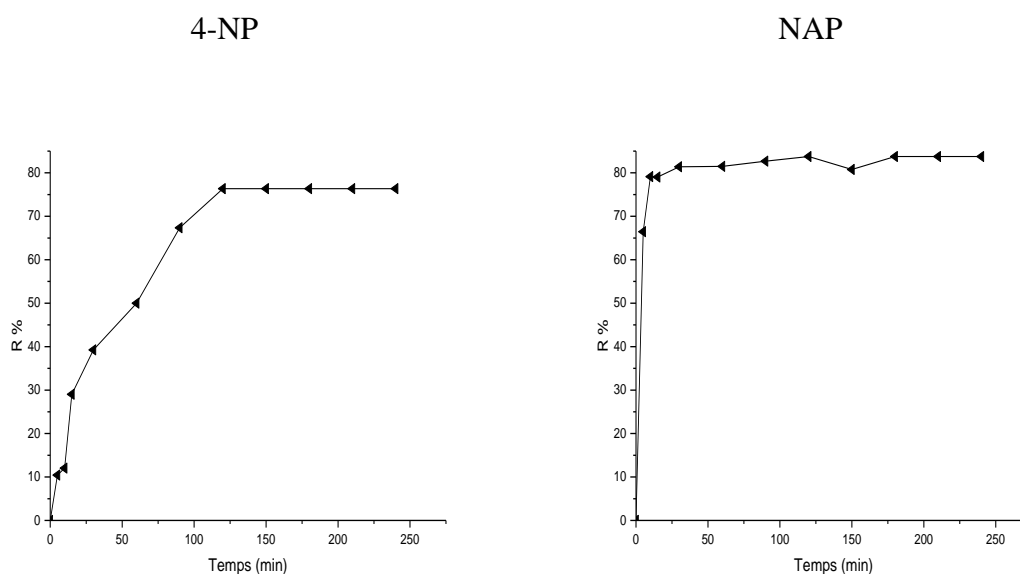


Figure 3.13 : Effet du temps de contact sur la dégradation des polluants dans la réaction d'oxydation catalytique

Au regard de cette courbe les taux de conversion de 4-NP augmentent rapidement dès les premières minutes ($t < 30$ minutes) pour atteindre un plateau entre 50 à 90 min. Une stabilisation dans les taux d'élimination de 4-NP est observée à 90 minutes. La courbe d'évolution du taux d'extraction du naphthalène en fonction du temps est présentée dans la Figure 3.13. Les résultats de cette figure indiquent que la cinétique de la fixation du naphthalène sur le support est relativement lente, un taux d'élimination optimale de 81,33% est pour un temps de contact de quatre heures. Ceci peut être justifié par le fait qu'au début de la réaction le gradient de concentration entre le milieu externe et la surface est important

(présence de sites actifs vierges) ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de la diffusion externe et par conséquent les taux de conversion.

B. Effet de pH

Le pH du milieu étudié est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques par les réactions d'oxydation catalytique. L'influence de pH sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé d'oxydation catalytique a été effectuée en travaillant sous les conditions opératoires suivantes : [catalyseur HFO 50% Fe + 50% Zr] = 0,5g, [4-NP] = 8.10^{-5} mol/L et en variant les valeurs de pH, (milieu acide (pH = 3), neutre pH = 7) et basique (pH = 9). Les résultats de l'effet de pH obtenus sont donnés sur la Figure 3.14.

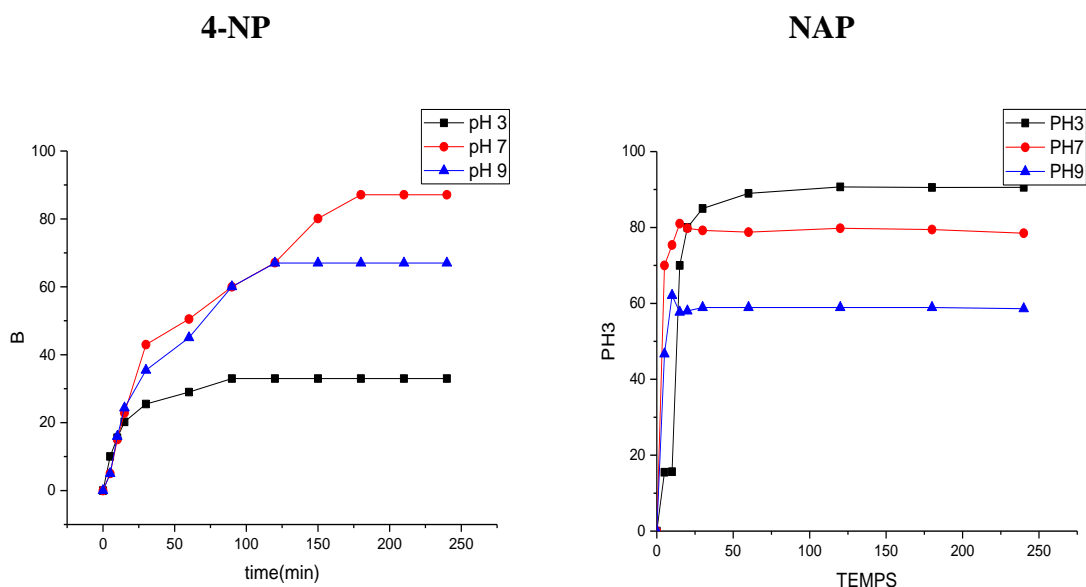


Figure 3.14 : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique

Il apparaît donc qu'une diminution de pH provoque une diminution du rendement de dégradation du 4-nitrophénol de 87,05% (pH = 7) à 32,97 % (pH = 3). Le faible rendement de dégradation obtenu à pH=3. De plus les faibles valeurs de pH favorisent la réaction de consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène selon Tang et Huang. L'explication est due au fait qu'aux pH acides inférieurs au pKa (surtout à pH3), le 4-NP qui

ne possède qu'un seul noyau aromatique, existe sous sa forme moléculaire et de ce fait, il est faiblement hydrophobe. A ces mêmes pH, catalyseurs utilisés se caractérisent par des charges de surface positives supérieures au pKa ($pK_a = 7,15$) où le 4-NP se trouve majoritairement sous forme anionique.

Sur la Figure 3.14, nous remarquons une augmentation du taux de rétention de naphthalène avec l'augmentation du pH du milieu et atteint un maximum de 93% à pH=3.

Ces résultats sont dû aux effets de la charge de la surface du catalyseur et de la taille des agrégats.

C. Effet de la concentration de 4-NP

Pour étudier l'effet de la concentration du 4-nitrophénol sur l'efficacité de la dégradation du 4-nitrophénol), nous avons suivi la dégradation de 100 mL de 4-NP en présence de 0,5g de catalyseur et en variant la concentration du polluant de 8.10^{-5} à 5.10^{-4} mol/L. Le mélange réactionnel ayant été soumis à une agitation continue.

Les résultats de l'effet de concentration sur l'élimination de 4-NP sont donnés sur la Figure 3.15 :

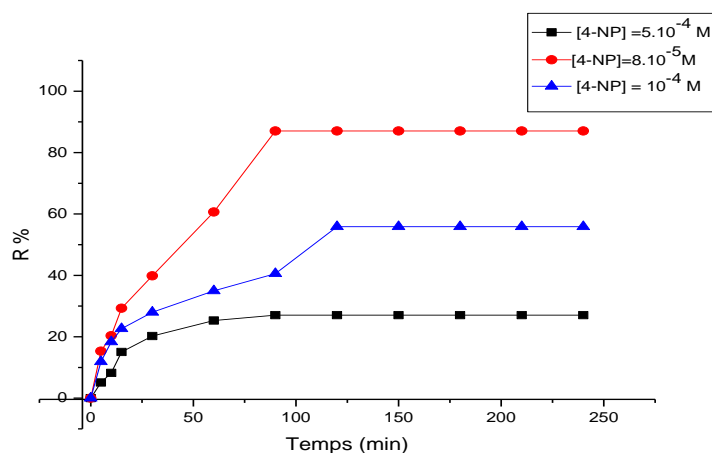


Figure 3.15 : Effet de la concentration de 4-NP sur l'efficacité de la réaction d'oxydation catalytique

La figure 3.15 montre qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol implique une diminution du rendement de dégradation puisqu'il décroît de 87,05% en traitant 8.10^{-5} M de 4-NP à 27,05% en utilisant 5.10^{-4} M de ce polluant.

Selon certaines études effectuées récemment [226-232], l'obtention d'un bon rendement de dégradation aux faibles concentrations en polluant est due principalement à l'importance des forces d'attraction polluant-surface du catalyseur et le nombre important des sites actifs libres. Par contre, aux concentrations élevées en polluant le nombre de sites actifs occupés devient de plus en plus important ce qui provoque leur saturation et réduit donc l'activité catalytique.

3.4. Tests catalytiques sur des billes en systèmes discontinus

3.4.1. Résultats des paramètres influençant la catalyse

Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi la matrice HFO (75% Zr, 25% Fe). Les tests ont été effectués en examinant les effets de certains paramètres qui peuvent affecter l'acte catalytique à savoir : le temps de contact et le pH des solutions en polluants (4-NP ou NAP).

A. Effet de temps de contact :

Les résultats de l'effet du temps de contact sur le taux de conversion de NAP et 4-NP sont donnés sur la Figure 3.16 suivantes :

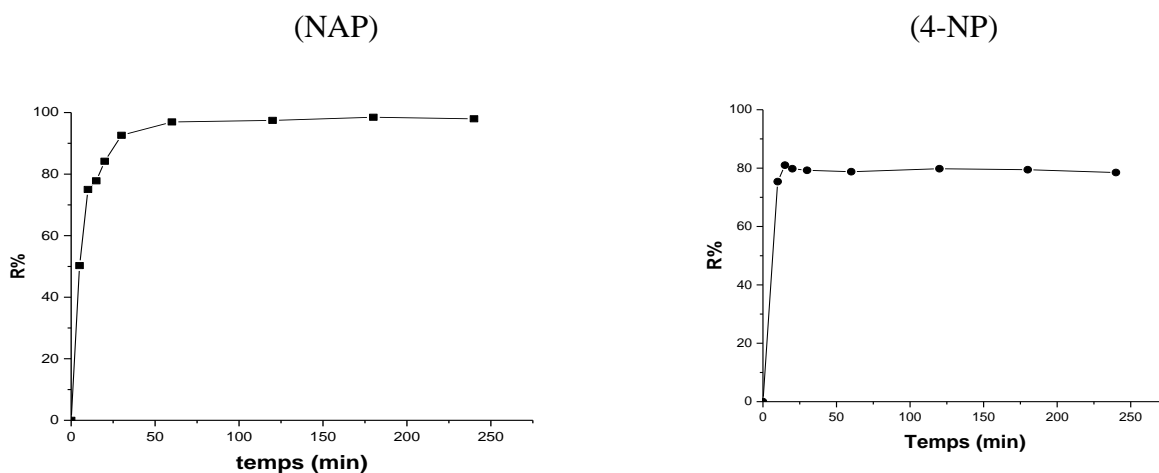


Figure 3.16 : Effet du temps de contact sur la dégradation des polluants dans les réactions d'oxydation catalytique

Il ressort des que courbe, les taux de conversion de NAP augmentent rapidement dans les première minutes ($t < 30$ minutes) et 4-NP ($t < 20$ minutes) puis lentement entre (30 à 60 min).

La stabilisation dans les taux d'élimination de NAP est observée à 30 et 60 minutes respectivement pour le 4-NP et le NAP. Cela peut être justifié par le fait qu'au début de la réaction le gradient de concentration entre le milieu externe et la surface est important (présence de sites actifs vierges) ce qui entraine une augmentation de la vitesse de la diffusion externe et par conséquent les taux de conversion.

B. Effet de pH

L'influence de pH sur la dégradation du 4-NP ou NAP par le procédé d'oxydation catalytique a été effectuée en travaillant sous les conditions opératoires suivantes : catalyseur HFO (75 Zr / 25 Fe) = 0,2g ; [4-NP] = 11 mg/L ; [NAP] = 17 mg/L et en variant les valeurs de pH : Milieu acide (pH = 3) ; Milieu neutre (pH = 7) ; Milieu basique (pH = 9). Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 3.17.

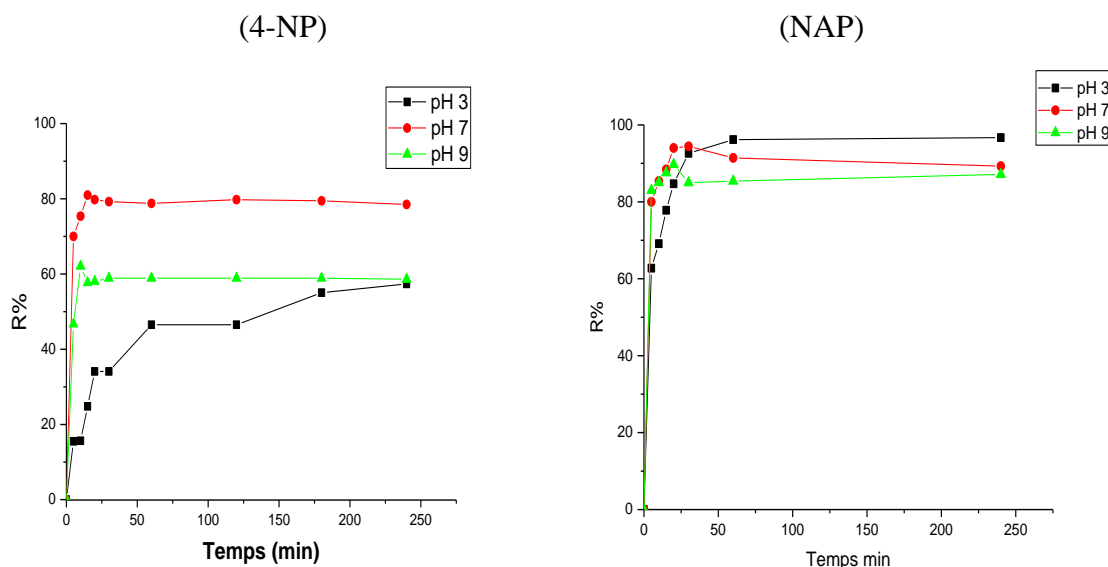


Figure 3.17 : Effet de pH sur la dégradation des polluants dans les réactions d'oxydation catalytique.

Il apparait que la variation de pH provoque une variation dans le rendement de dégradation du 4-NP puisque nous obtenons de 83% à pH = 7, à 62% à pH = 9 et 15% à pH = 3.

Ces résultats sont dus à l'influence de l'instabilité chimique des billes gélifiées dans des milieux très acides ou basiques. Une augmentation de pH provoque donc une diminution du rendement de dégradation du NAP de 97,25% (pH = 3) à 85 % (pH = 9).

Il peut y avoir des interactions attractives entre le polluant sous sa forme et la charge de la surface du catalyseur. Par contre aux pH basiques, ces interactions électrostatiques sont limitées et créeraient donc des répulsions entre les nitrophénolates et les sites négatifs du catalyseur.

3.5. Tests catalytiques sur des grains en systèmes discontinus

3.5.1. Oxydation du 4-NP et NAP en systèmes mono composés simples

3.5.1.1. Dégradation du 4-NP

A. Paramètres influençant la catalyse

A.1. Effet de la masse du catalyseur

Pour étudier l'effet de la masse du catalyseur, nous avons réalisé des tests catalytiques à différentes masses du catalyseur avec des paramètres opératoires constants. Les résultats trouvés sont représentés dans le Tableau 3.7 ci-dessous et exploités sous forme de courbes dans la Figure 3.18.

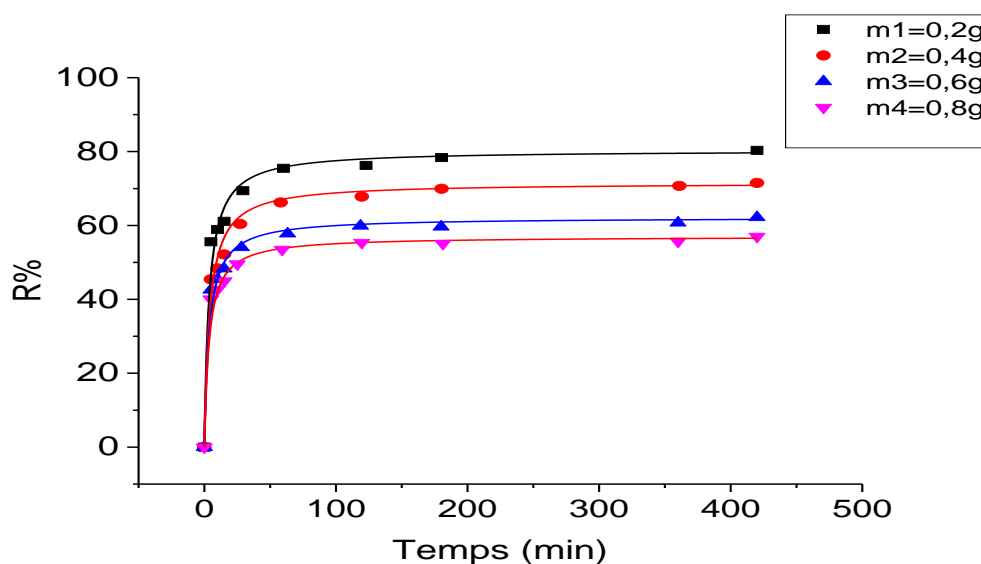


Figure 3.18 : Effet de masse sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique

Tableau 3.7 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du 4-NP

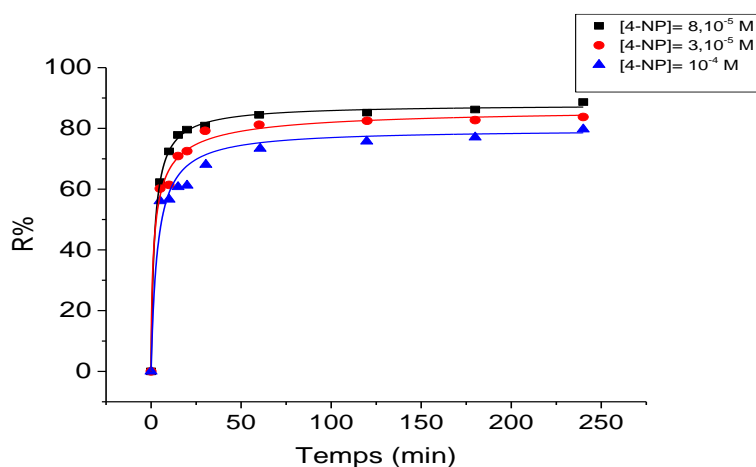
Masse (g)	0,2	0,4	0,6	0,8
Taux de conversion (%)	80,83	71,52	62,16	57,02

D'après ces résultats, nous constatons que le meilleur taux de conversion de l'ordre de 81 % est obtenu en utilisant 0,2 g de catalyseur. Le pourcentage d'élimination du 4-NP croît lorsque la masse pour chaque catalyseur augmente jusqu'à atteindre son maximum (81%) à 0,2g. Au-delà de cette valeur, l'augmentation de la teneur de catalyseur affecte légèrement la dégradation de 4-NP, ceci s'explique par le fait que le système a atteint son état d'équilibre. L'utilisation des quantités plus grandes n'affecte que légèrement le rendement de l'opération.

A.2. Effet de la concentration

Pour étudier l'effet de la concentration du 4-nitrophénol, nous avons suivi la dégradation de 200 mL de 4-NP en présence de 0,2 g de catalyseur et en variant la concentration du polluant de 8.10^{-5} à 10^{-4} mol/L. Le mélange réactionnel a été soumis à une agitation continue.

Les résultats de l'effet de concentration sur l'élimination de 4-NP sur le meilleur catalyseur sont donnés dans la Figure 3.19.

**Figure 3.19** : Effet de [4-NP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique

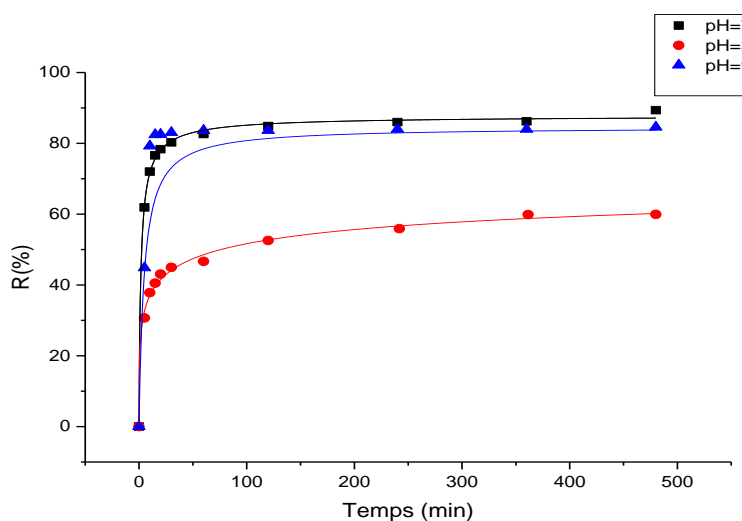
Ces courbes montrent qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol implique une diminution du rendement de dégradation puisqu'il décroît de 88,66 % à 83,74% en traitant 8.10^{-5} M et 3.10^{-5} M de 4-NP et de 83,74% jusqu'à 79,69 en utilisant une concentration de 10^{-4} M.

Il faut dire que le résultat trouvé confirme ce que nous avons obtenus pour la poudre de catalyseur.

A.3. Effet de pH

L'étude de l'effet de pH a été réalisée pour une concentration initiale de $[4\text{-NP}] = 11$ mg/L, une masse de catalyseur ($75\text{HFe}/25\text{Zr}$) = 0,2 g et en variant les valeurs de pH, (milieu acide (pH=3), neutre et basique (pH=9)). Les résultats correspondants obtenus sont donnés dans la Figures 3.20 ci -après. Les résultats sont donnés pour trois fractions de taille : $0,4 \text{ mm} < d < 1\text{mm}$, $1\text{mm} < d < 2\text{mm}$ et $2\text{mm} < d < 2,5\text{mm}$.

0,4 mm < d < 1mm



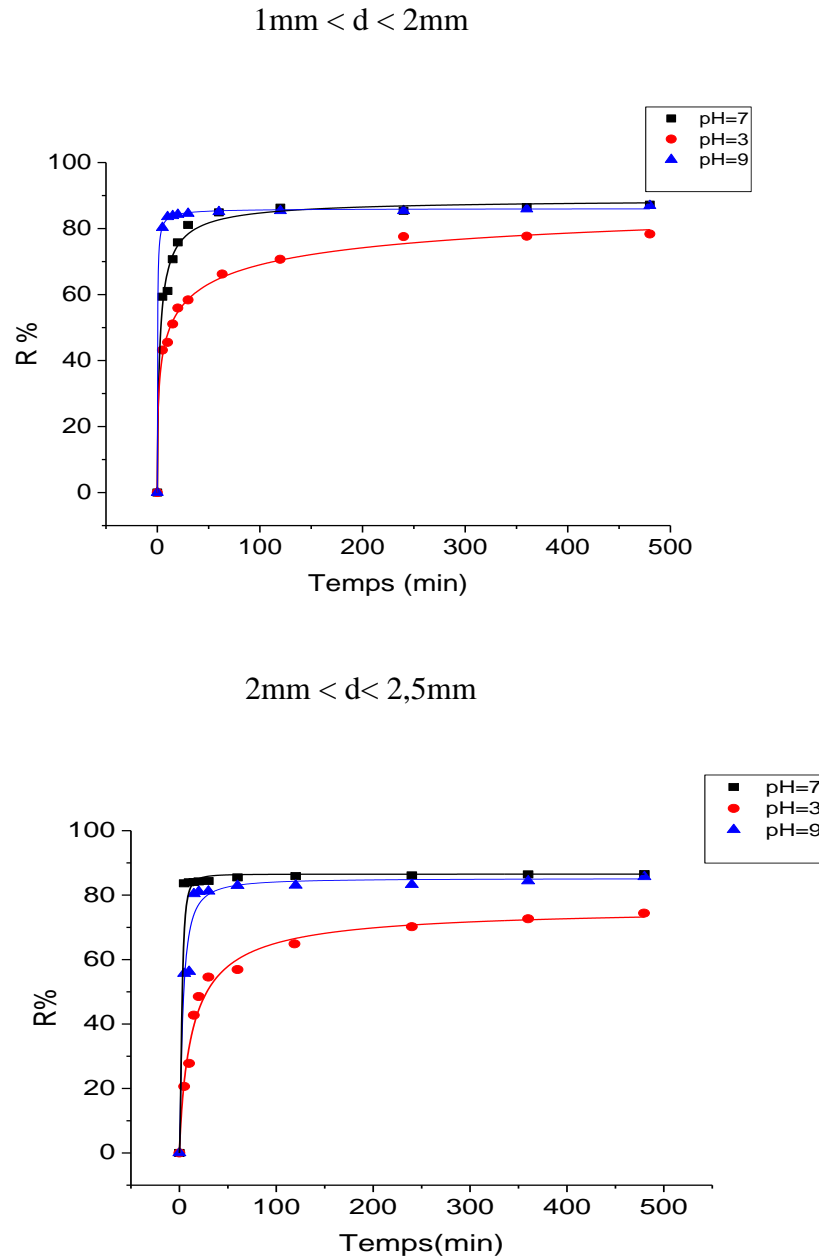


Figure 3.20 : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP dans les réactions de l'oxydation catalytique

Les résultats obtenus présentés dans le Tableau 3.8 ci-dessous montrent que la dégradation du 4-NP dépend, à la fois, de la valeur du pH et du diamètre de catalyseur. En effet, un rendement de 89,37% est atteint pour un diamètre compris entre 0,4 et 1 mm et un pH égal à 7 et qui diminue progressivement lorsque le diamètre des grains augmente. Cette différence est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de la réaction. Dans ces conditions, il est clairement montré dans le cas des grains que plus la granulométrie est

faible, moins la limitation au transfert externe est importante et plus l'accès à la totalité des pores devient plus facile.

Tableau 3.8 : Effet du pH sur le rendement de dégradation du 4-NP

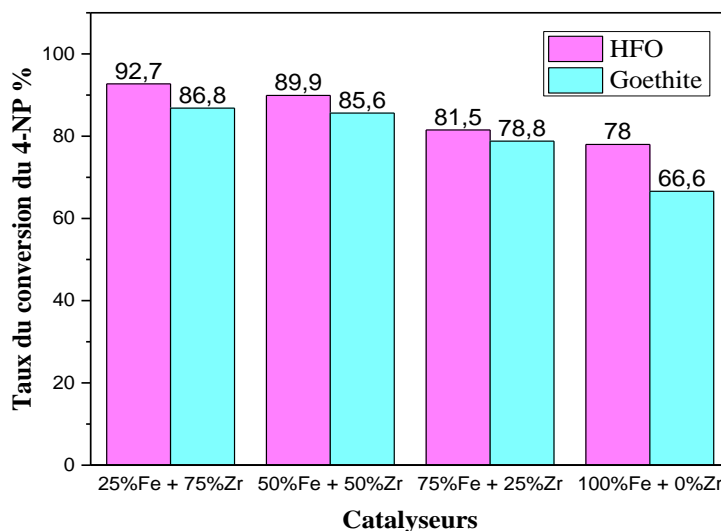
pH Diamètre (mm)	3	7	9
	0,4 < d < 1	84,57 %	89,37 %
1 < d < 2	74,87 %	87,23 %	85,69 %
2 < d < 2,5	59,93 %	86,51 %	84,19 %

B. Taux de conversion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressées à l'activité catalytique des différents catalyseurs préparés dans la réaction d'oxydation du 4-NP en présence de H₂O₂ à la température ambiante sous une pression inerte.

Les histogrammes de la Figure 3.21 expriment le taux de conversion du 4-NP pour chaque catalyseur pendant un temps de 4 heures.

a)



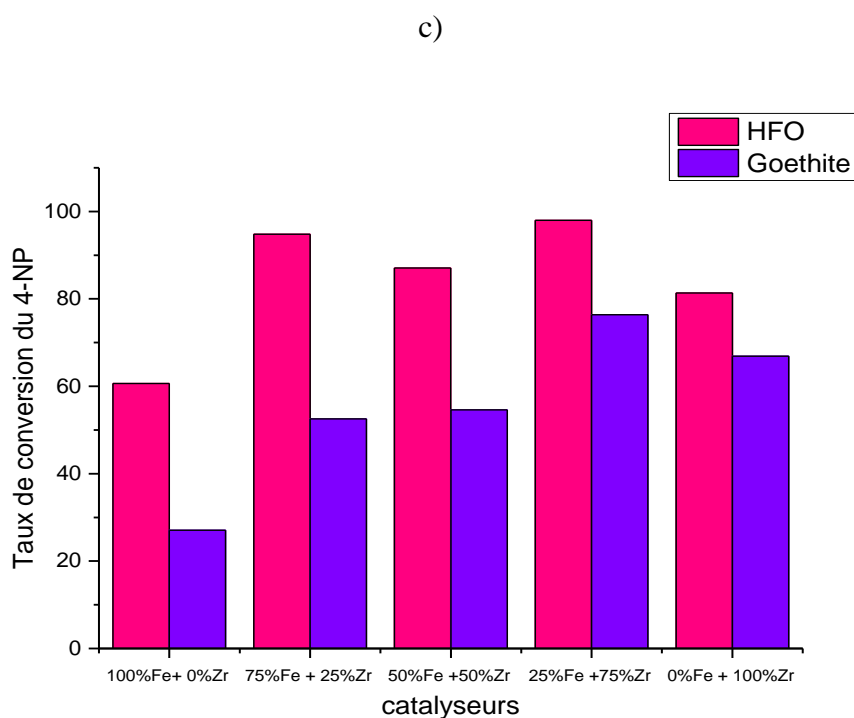
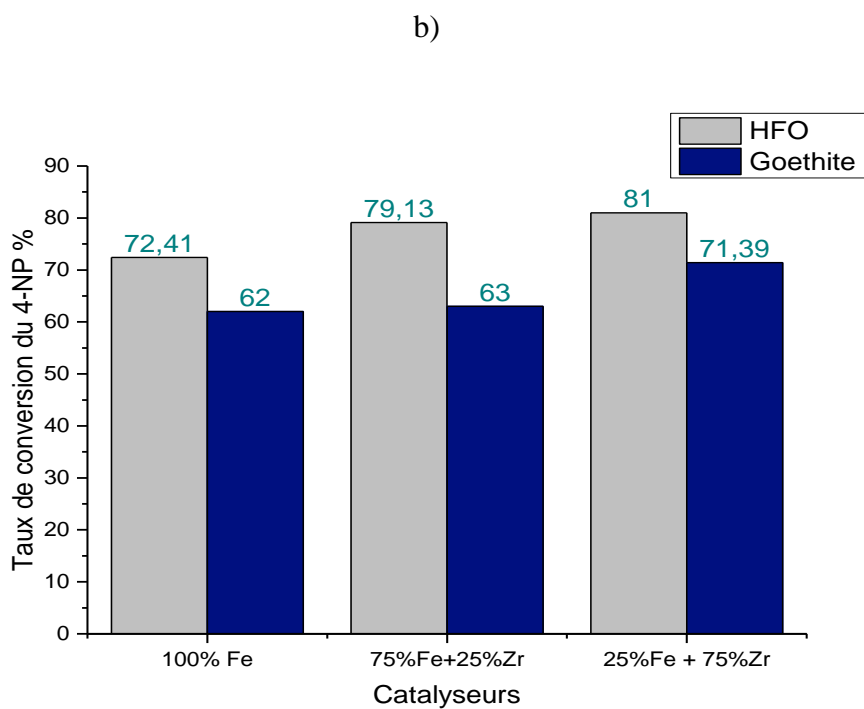


Figure 3.21 : Histogrammes de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7, T= 27°C Pendant t=4h. a) grains, b) billes, c) poudres.

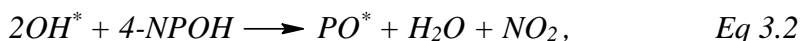
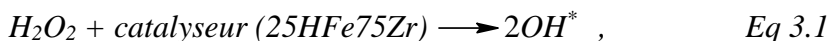
A la lumière des résultats des tests catalytiques présentés ci-dessus, nous constatons que les meilleures performances sont obtenues avec les catalyseurs à base de mélange HFO

et zirconium (75% Zr + 25% Fe) avec des taux de conversion de 98% (poudres) et 93% (grains) et 81% (billes). Ceci est dû à la grande surface spécifique de la matrice HFO comparée à celle de la goethite. Cela justifie les bons résultats obtenus lors de la réaction d'oxydation pour les catalyseurs préparés avec du HFO et du zirconium.

Le 4-NP est oxydé au niveau des sites actifs de catalyseur en présence de l'oxydant H₂O₂, les produits résultant de l'oxydation sont désorbés et transportés par le solvant ou bien ré-oxydé à leur tour pour donner d'autres produits d'oxydation. Cela se traduit par la diminution des sélectivités de ces produits d'oxydation puisque certaine de ces quantités a été transformé en autre produits. Les profils de conversion sont conformes pour le catalyseur HFO 75%Zr + 25%Fe grâce aux sites actif du zirconium (propriétés redox élevé) et les propriétés catalytiques des solides, serait due probablement à la différence de la dispersion de la phase métallique dans le catalyseur (synergie entre HFO et zirconium). Les grands diamètres des ports des supports catalytiques facilitent l'absorption des molécules de 4-NP et la bonne distribution des sites actifs du zirconium sur la surface interne et externe des ports facilite le contact entre les molécules de 4-NP et le support.

➤ Mécanisme d'oxydation

Arrivés à ce stade de notre étude, nous proposons le mécanisme de dégradation (Figure 3.22), présenté ci-dessous, dans les réactions d'oxydation du 4-NP [233] :



Notez qu'une réaction d'adsorption pourrait se produire lors de l'oxydation selon l'équation suivante :



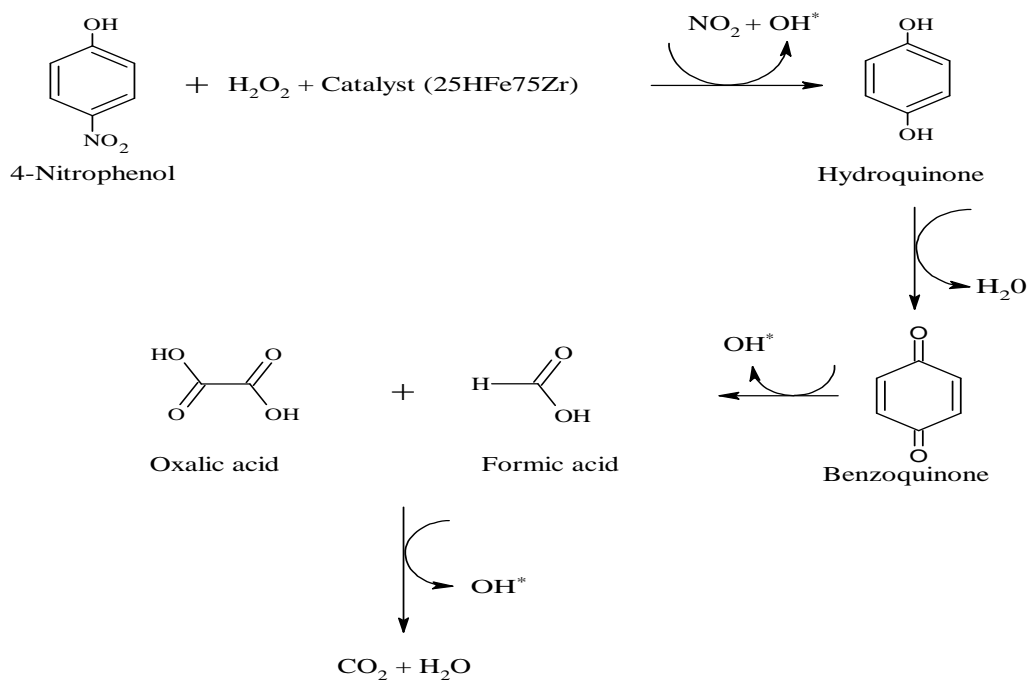


Figure 3.22 : Illustration du mécanisme de dégradation du 4-nitrophénol [233].

Dans les conditions utilisées, la dégradation du 4-nitrophénol par catalyse conduit à la formation de produits intermédiaires qui sont principalement : la benzoquinone, l'hydroquinone et les acides (acétique et oxalique) qui proviennent de l'attaque radicalaire du groupement OH des molécules 4-NP, phénol, hydroquinone et benzoquinone. Cependant, ces produits sont toujours accompagnés par des ions nitrates issus de la dénitrification du 4-NP et de nitrites dispersés dans le milieu réactionnel.

Selon plusieurs auteurs [233- 236], les principaux sous-produits qui se forment avant la dégradation complète du 4-nitrophénol sont l'acide oxalique et l'acide acétique.

Enfin, il convient d'indiquer que l'analyse HPLC des échantillons obtenus à différents moments des expérimentations a confirmé la dégradation de ce polluant mais elle n'a pas identifié tous les produits intermédiaires. Par conséquent, des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer si certains produits intermédiaires pourraient être générés pendant ce processus de dégradation. Ces études impliqueront l'application d'autres techniques d'analyse plus reproductibles.

Les valeurs de temps de rétention des produits de dégradation du 4-NP dans la littérature sont regroupées dans le Tableau 3.9 ci-dessous.

Tableau 3.9 : Les sous-produits formés au cours de la dégradation du 4-nitrophénol avec leurs temps de rétention.

Temps de rétention t_R (min)	Produits
3,702	4-nitrophénol
2.182	Hydroquinone
1.874	Benzoquinone
1.205	Acide acétique

3.5.1.2. Dégradation du naphthalène

A. Paramètres influençant la catalyse

A.1. Effet de la masse

Afin d'étudier l'effet de la masse sur la dégradation de NAP, nous avons réalisé des tests catalytiques en utilisant différentes masses du catalyseur tout en gardant constants les autres paramètres opératoires. Les résultats obtenus relatifs aux taux de conversion sont représentés dans le Tableau 3.10 ci-après.

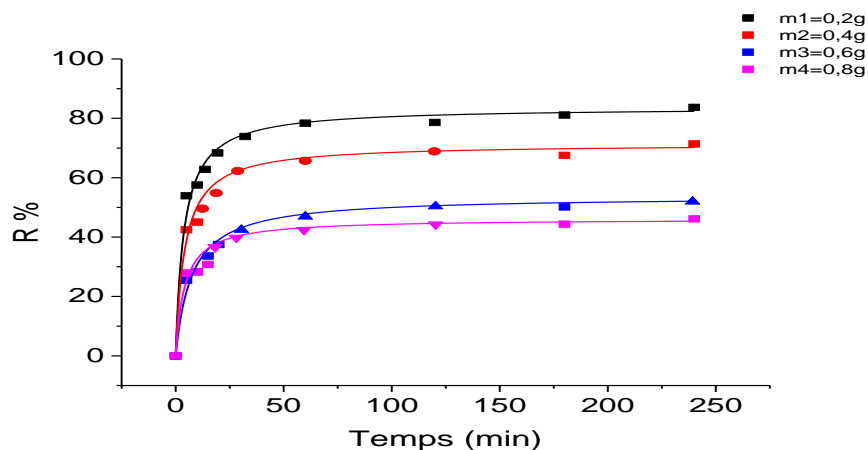


Figure 3.23 : Effet de la masse sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique

Tableau 3.10 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du NAP

Masse (g)	0,2	0,4	0,6	0,8
Taux de conversion (%)	83,69	71,39	51,95	46,14

Ces courbes montrent clairement qu'une augmentation de la masse de catalyseur implique une diminution du taux de conversion. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la teneur de catalyseur affecte légèrement la dégradation de NAP, donc l'utilisation des quantités plus grandes n'affecte que légèrement le rendement de l'opération.

A.2. Effet de la concentration

La concentration du NAP est un facteur déterminant dans notre étude car elle influe sur le rendement du traitement. Pour vérifier ce point de vu, nous avons étudié la dégradation du naphthalène à différentes concentrations. Les résultats correspondants sont donnés dans la Figure 3.24.

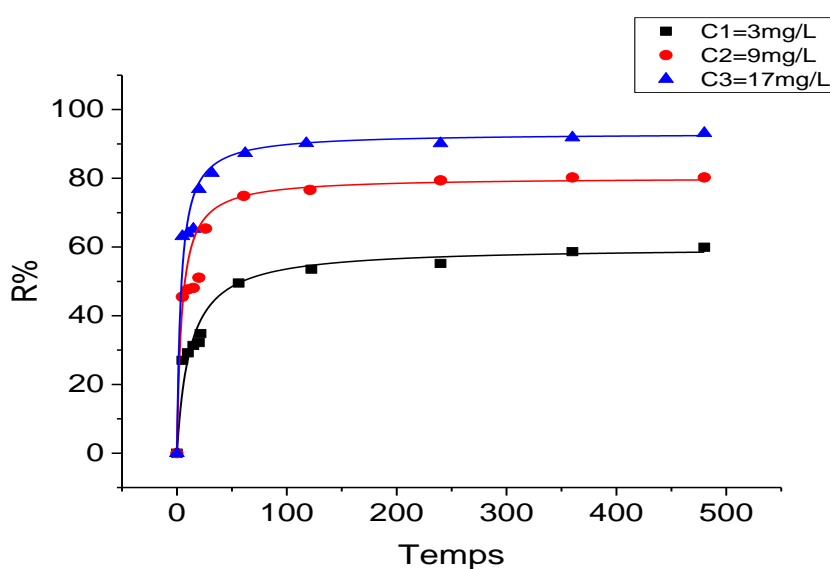


Figure 3.24 : Effet de [NAP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique

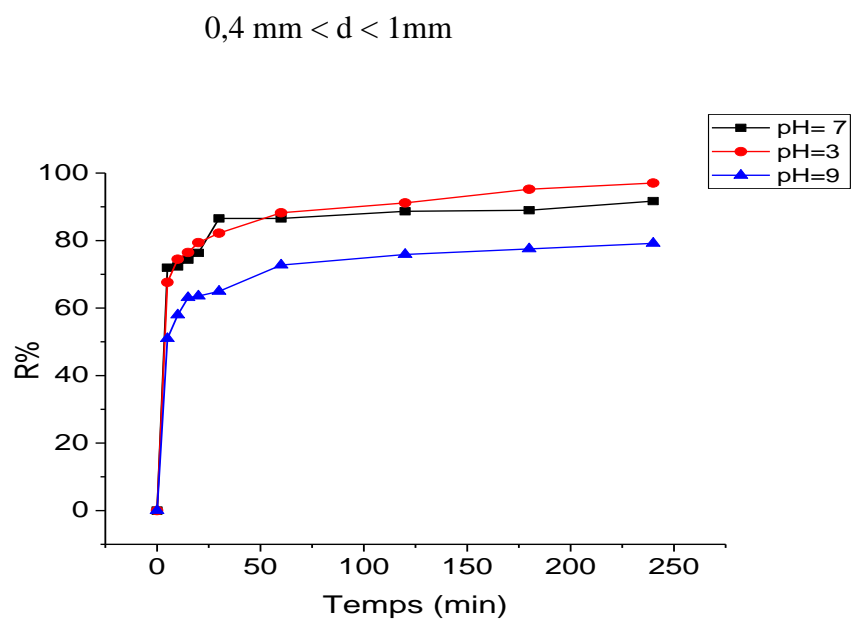
Les résultats illustrés dans la Figure 3.24 montrent qu'une augmentation de la concentration du naphthalène implique une augmentation du rendement de la dégradation.

Ces résultats montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration sur le taux d'élimination du naphthalène qui atteint 85.89 % pour une concentration de 17mg/L. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des molécules de naphthalène en solution à la surface ce qui favorise leur rétention.

A.3. Effet de pH

Comme il a été mentionné précédemment, le pH est un paramètre très important dans tout phénomène de surface. Pour cette raison, nous avons étudié son effet en milieu acide (pH = 3), neutre (pH = 7) et basique (pH = 9 dans les conditions opératoires suivantes : Concentration initiale de [NAP] = 17 mg/L ; Masse de catalyseur = 0,2 g.

Les résultats obtenus correspondants sont donnés dans la Figure 3.25 suivante.



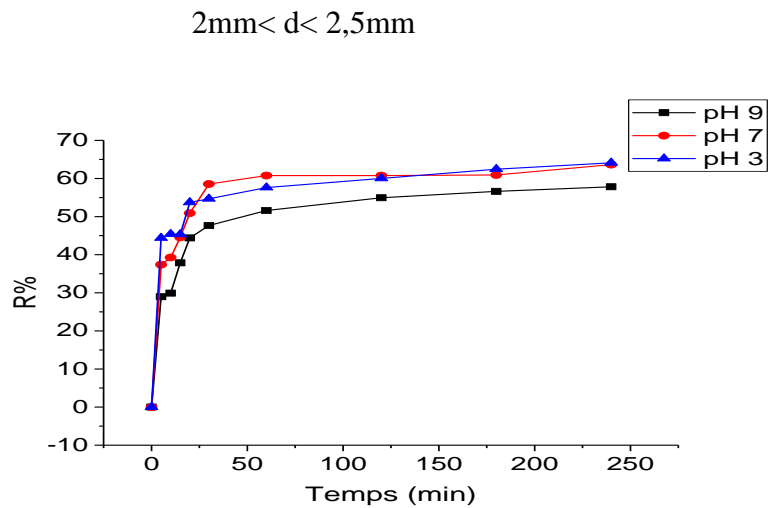
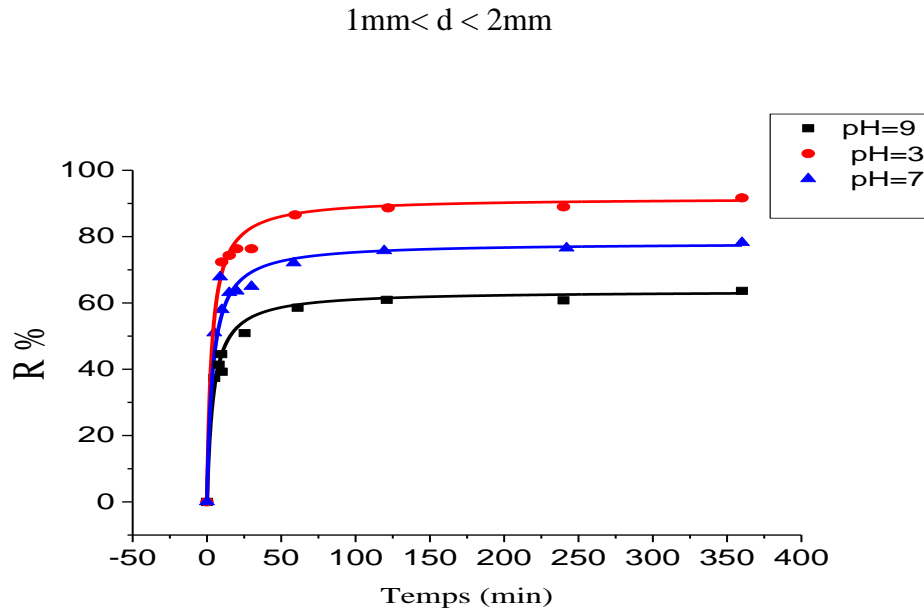


Figure 3.25 : Effet de pH sur la dégradation du NAP dans les réactions d'oxydation catalytique

Ces courbes montrent en général que la dégradation du NAP dépend, à la fois, du pH du milieu et du diamètre des grains ou particules du catalyseur.

En effet et pour un diamètre compris entre 0,4 et 1 et en milieu très acide (pH = 3), le rendement atteint est de l'ordre de 97,05% qui diminue progressivement lorsque le diamètre des grains augmente. Comme il a été déjà mentionné précédemment plus la granulométrie est faible, moins la limitation au transfert externe est importante et plus l'accès à la totalité

des pores deviennent plus facile et plus le diamètre diminue, la surface de contact augmente, donc l'efficacité augmente [165, 166].

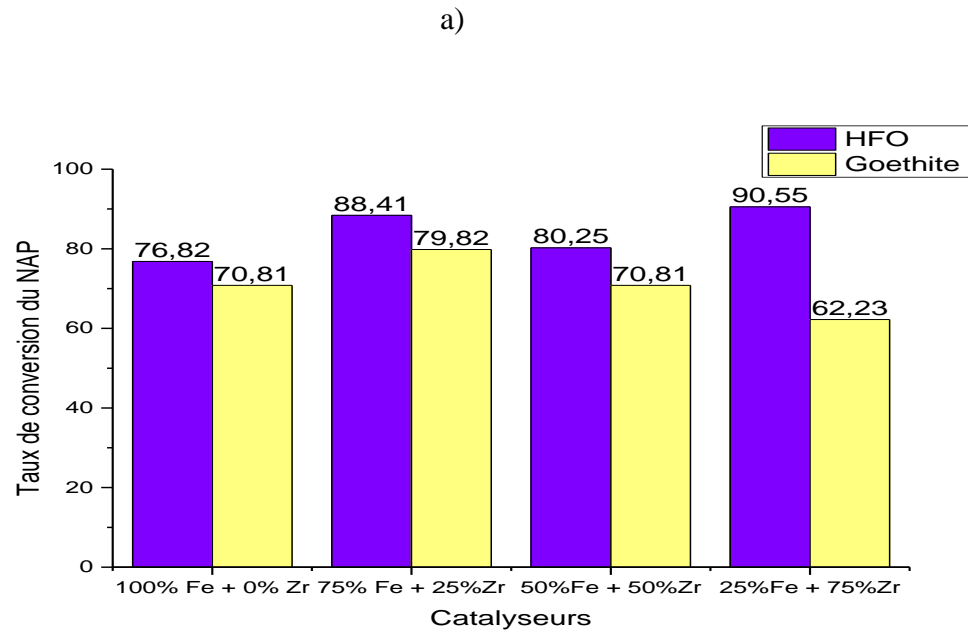
Les résultats correspondants obtenus sont présentés dans le Tableau 3.11 suivant :

Tableau 3.11 : Effet du pH sur le rendement de dégradation du NAP

Diamètre (mm)	pH		
	3	7	9
0,4 < d < 1	97,05 %	91,7 %	79,17 %
1 < d < 2	80,37 %	78,17 %	60,74 %
2 < d < 2,5	64,11 %	63,63%	59,16 %

B. Taux de conversion

Les histogrammes de la Figure 3.26 expriment le taux de conversion du NAP pour chaque catalyseur.



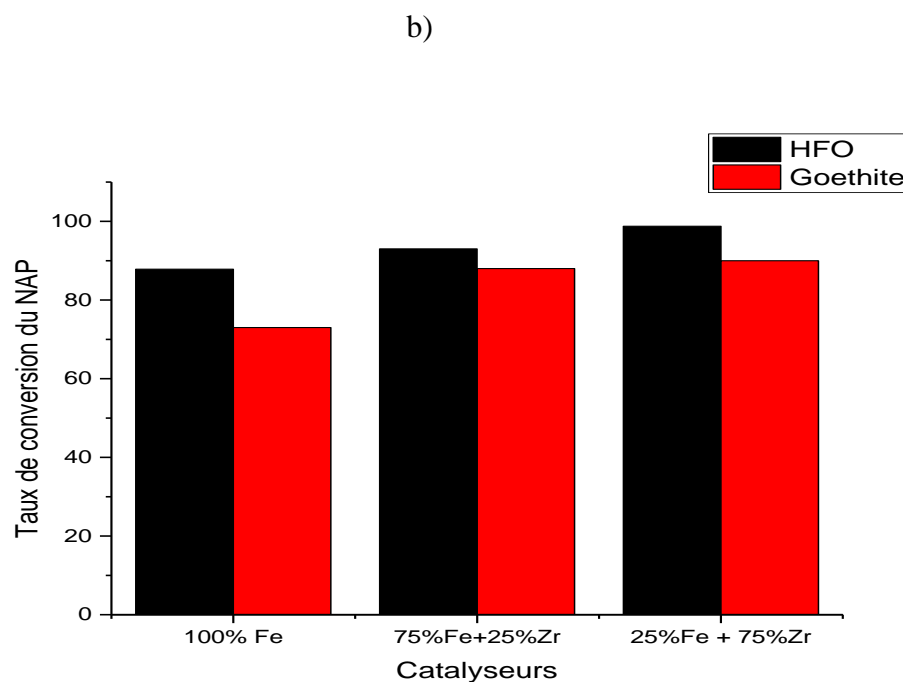


Figure 3.26 : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH = 3, T = 27 °C, t = 4h. a) grains, b) poudres.

D'après ces histogrammes, les meilleurs taux de conversion de NAP (90,55% pour les grains et 98,71% pour les billes) sont obtenus avec le catalyseur à base des constituants HFO et zirconium (25HFe/75Zr). Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la réaction d'oxydation catalytique, comme la taille des particules, la nature du métal et du support et les propriétés acido-basiques. Comme il a été déjà mentionné la bonne distribution des sites actifs du zirconium sur la surface interne et externe des ports facilite le contact entre les molécules de et le support.

➤ Mécanisme d'oxydation

Les sous-produits formés ne doivent pas être négligés car ils prennent part au processus de dégradation et peuvent entrer en compétition avec les composés de départ durant la réaction d'oxydation.

De plus, ils peuvent être plus toxiques que les composés parents, ce qui est préoccupant lorsque ces sous-produits sont réfractaires à l'oxydation. La nature de ces sous-produits va dépendre d'une part du procédé d'oxydation utilisé et de ses conditions de mise en œuvre, et d'autre part, de la nature et de la composition de la matrice.

Plusieurs études ont rapporté qu'il est généralement difficile de parvenir à une minéralisation complète. Le plus souvent elle est partielle, et des sous-produits d'oxydation subsistent dans le milieu. Ces produits intermédiaires comprennent généralement des quinones, des cétones et des aldéhydes [237-240].

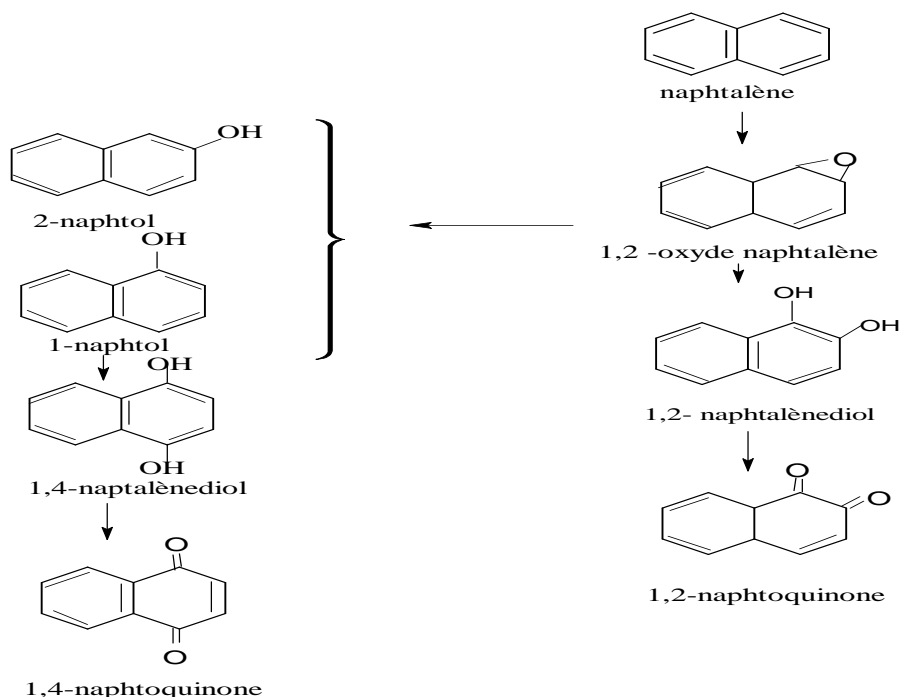


Figure 3.27 : Illustration du mécanisme de dégradation du naphthalène par emploi du $^{25}\text{HF}e^{75}\text{Zr}$ [241, 242, 243]

De nombreux sous-produits de la dégradation du naphthalène dans l'eau ont pu être identifiés [244]. En effet, les dérivés hydroxylés se forment d'abord puis s'oxydent en quinones. Le naphthalène s'oxyde initialement en naphtol puis se dégrade immédiatement en naphtoquinone qui, elle aussi, se décompose en benzaldéhyde et en acides benzoïque.

En présence de radicaux hydroxyles, le cycle aromatique se rompt pour former des acides carboxyliques aliphatiques de faible poids moléculaires [245].

Ces substrats sont moins toxiques que les composés parents et aucune information concernant leurs effets cancérigènes ou mutagènes n'a été donnée.

3.5.2. Systèmes binaires

Au vu des courbes (Figures 3.28 et 3.29), les résultats apparaissent comparables aussi bien à $\text{pH}=3$ qu'à $\text{pH}=7$.

Le support (25HFe75Zr) a pu éliminer une grande quantité pour les rapports (4-NP/NAP)=75/25 et (NAP/4-NP) = 75/25 contrairement aux autres rapports avec des rendements de 79,62% et 91,74% respectivement.

Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux solutés ont été utilisés séparément en systèmes monocomposés simples.

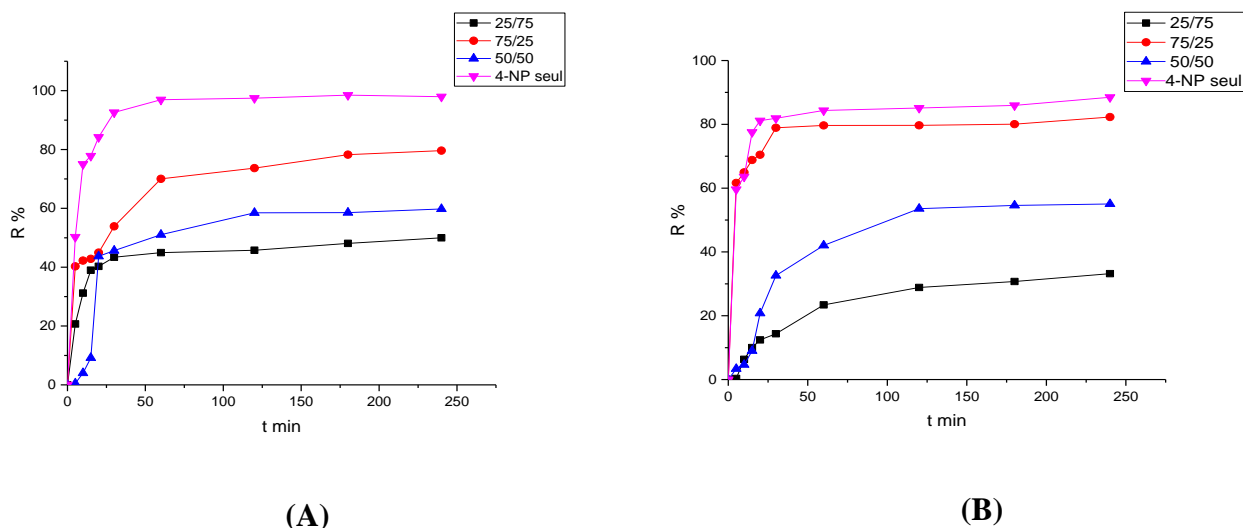


Figure 3.28 : Rendements de dégradation du 4-NP à différents rapports.

(A): 4-NP/NAP; (B): NAP/4-NP

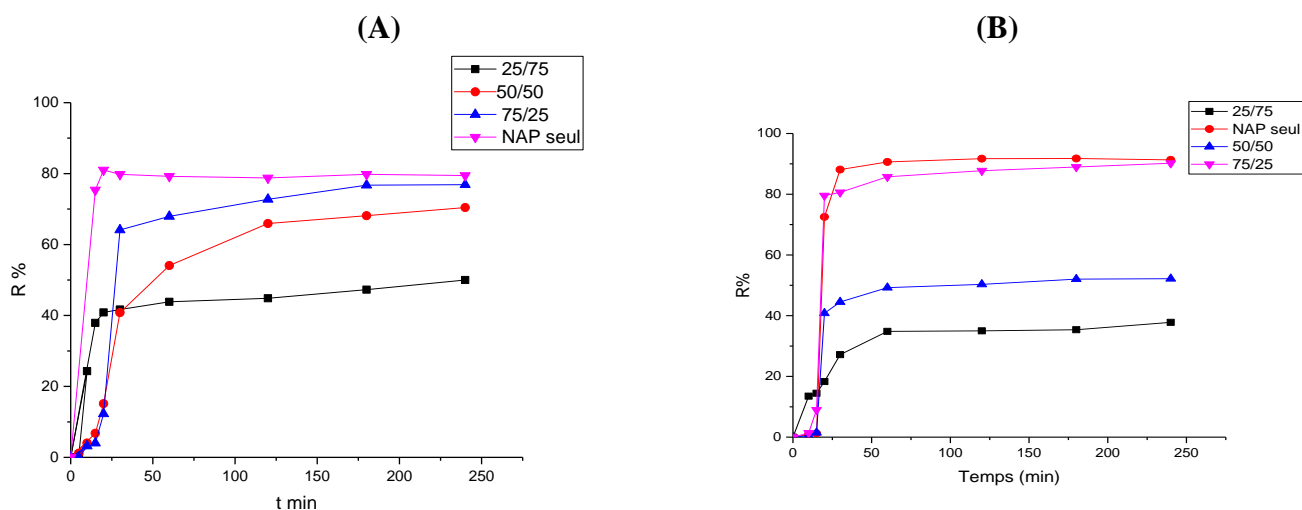


Figure 3.29 : Rendements de dégradation du NAP à différents rapports. **(A) :4-NP/NAP ; (B) : NAP/4-NP**

En milieu acide et milieu neutre, le 4-NP ayant un pKa égal à 7,15 existe majoritairement sous sa forme moléculaire et comporte un seul noyau aromatique. Les interactions pourraient avoir lieu donc grâce à la formation des complexes entre les molécules NAP et 4-NP par effet donneur et accepteur des électrons des noyaux de 4-NP et de ceux de NAP.

3.6. Tests catalytiques sur des grains en systèmes continus

3.6.1. Effet des paramètres opératoires

En régime continu sur un lit fixe, le test catalytique du 4-NP permet d'obtenir la courbe de percée qui traduit le profil de concentration du polluant à éliminer en sortie de colonne en fonction du temps.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressées aux critères de conception dans les systèmes à lit fixe en termes du temps de fonctionnement d'un matériau 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.

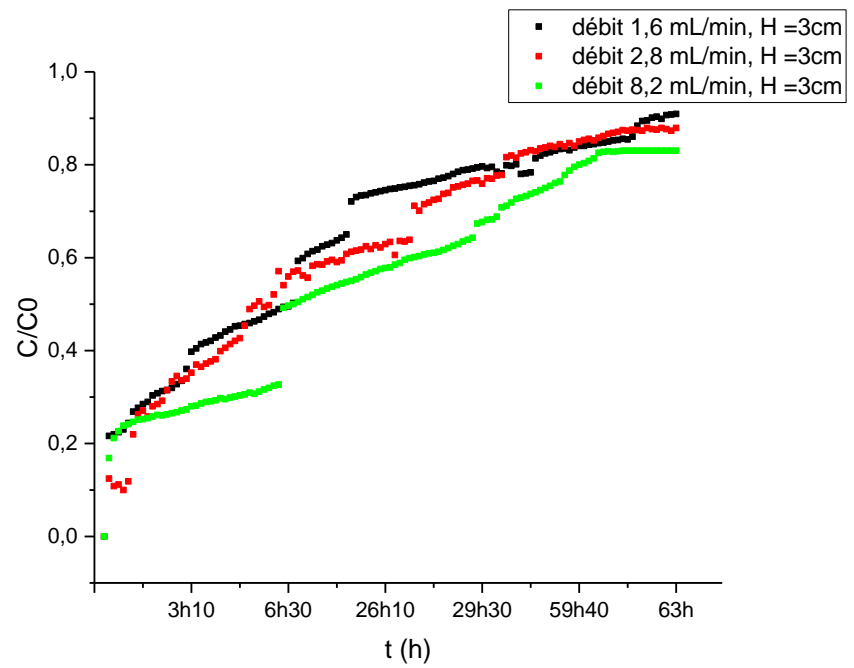
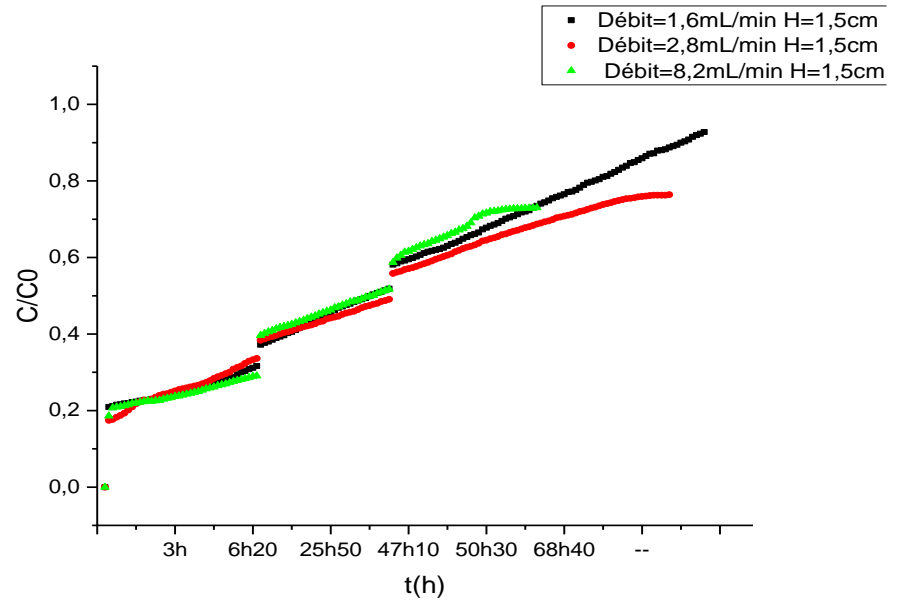
Avant d'appliquer le modèle de description que nous verrons plus loin, il est utile d'étudier l'effet de certains paramètres en mode dynamique sur les courbes de percée. Ces paramètres sont l'effet de la hauteur, l'effet du débit d'alimentation (vitesse d'écoulement), tout en gardant constants les paramètres suivants :

- Concentration initiale du 4-nitrophenol (4-NP) 11 mg/L.
- pH = 7.
- Diamètre interne de la colonne : 1 cm.
- Taille des grains : $0,4\text{mm} < d < 1\text{mm}$.
- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ (mol/L).

3.6.1.1. Effet du 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) uniquement avec la solution du 4-NP ($C_0 = 11\text{mg.L}^{-1}$), sous agitation continue, durant toute l'opération de l'écoulement. .

Les courbes de percée (C/C_0) en fonction du temps correspondantes sont présentées sous forme des courbes de percée ci-dessous :



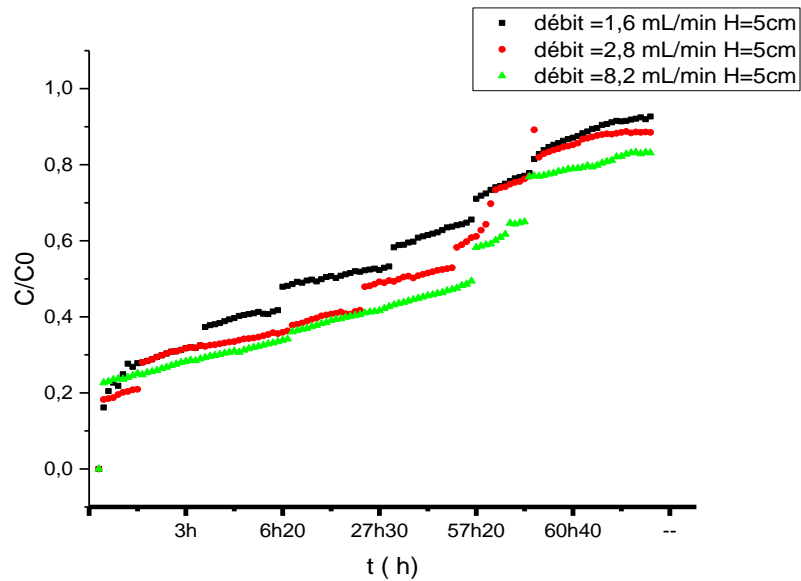


Figure 3.30 : Effets du débit d'alimentation sur les courbes de percée du 4-NP.

Au regard des résultats, il apparaît clairement qu'une augmentation du débit d'alimentation ainsi qu'une diminution de la hauteur du lit entraînent une diminution du temps de séjour des molécules du soluté dans le lit. En effet, lorsque le débit d'alimentation augmente, la hauteur de transfert.

De façon globale, ces courbes représentatives montrent qu'un faible débit de $1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ donne un meilleur temps de percée pour les trois hauteurs choisies ($H=1,5$; 3 et 5 cm). Plus le débit d'alimentation est élevé et plus les quantités du polluant mises en contact avec les grains sont importantes et plus la saturation du lit est donc rapide.

3.6.1.2. Effet de la hauteur du lit

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudié en laissant passer le 4-NP de concentration initiale constante ($C_0=11 \text{ mg/L}$) s'écouler avec un débit faible constant ($Q=1,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) tout en variant la hauteur du lit à base de grains de $25\text{HFe}/75\text{Zr}$ ($H=1,5$; 3 et 5 cm).

La courbe de percée, obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$, est présentée dans la Figure 3.31.

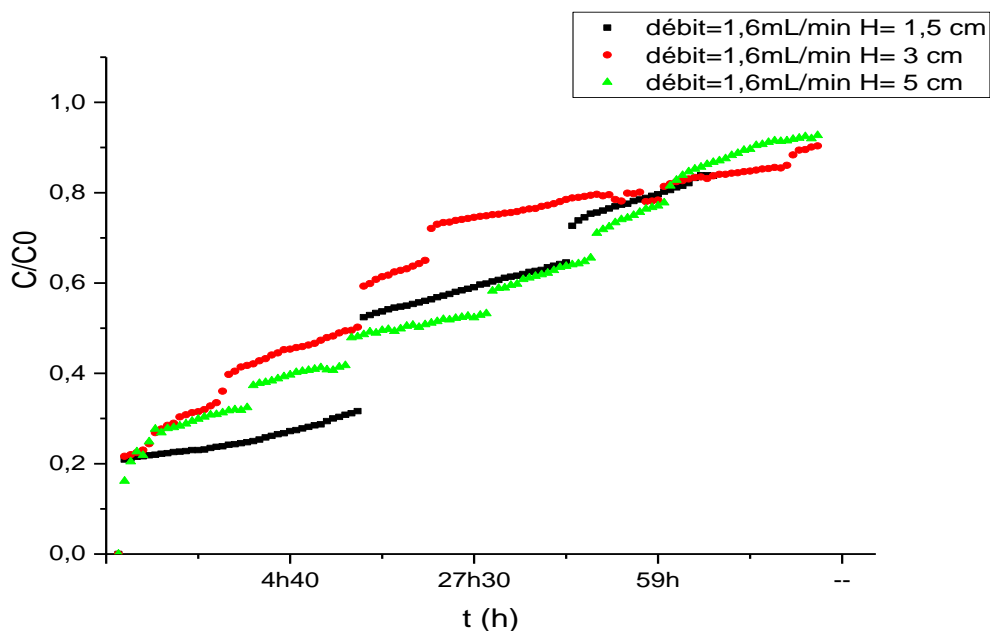


Figure 3.31 : Effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée.

A la lumière ces résultats et en comparant les courbes de percée obtenues, nous observons que la durée de fonctionnement du lit fixe augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Pour chaque hauteur choisie, le temps de saturation augmente avec la hauteur du lit et donc la masse des grains, ceci traduisant le fait d'une plus grande quantité des grains dans la colonne. L'augmentation de la hauteur du lit, donne une augmentation du temps de percée. Plus la quantité pour le matériau est importante, plus le temps de percée devient supérieur et plus la capacité de rétention augmente. Ce qui indique, que l'augmentation de la quantité des grains améliore le nombre de sites actifs.

3.7. Tests catalytiques sur des billes gélifiées en systèmes continus

Comme cité précédemment, nous avons utilisé le support 25HFe75Zr pour dégrader le 4-NP en système continu en variant les paramètres suivants : Débit d'alimentation ; Hauteur du lit fixe.

3.7.1. Effet du débit :

Les résultats de l'effet de débit sont montrés dans la Figure 3.32 ci-dessous :

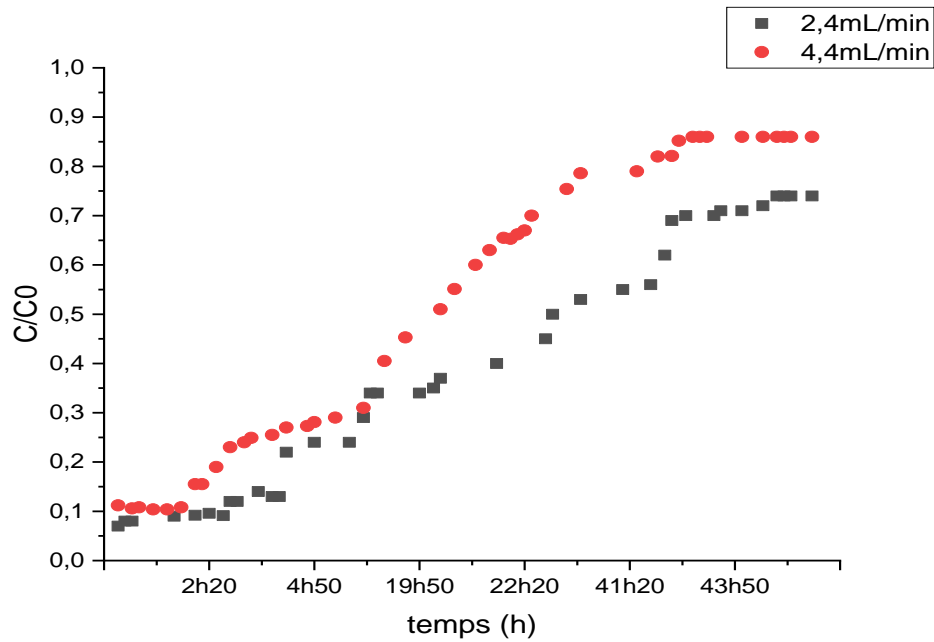


Figure 3.32 : Courbes de percée du 4-NP ($h= 10\text{cm}$).

L'examen de ces courbes montre que le temps de percée obtenu est plus rapide pour le deuxième débit (4,4 mL/min) que ceux obtenus pour le premier débit (2,5 mL/min).

Pour le deuxième débit, nous avons constaté aussi que :

- Le temps de séjour entre le 4-NP et les billes gélifiées est plus court.
- Un temps de percée rapide = 2h40min.

Ces résultats peuvent être justifiés par le fait que le 4-NP séjourne faiblement dans le lit à cause du fort débit utilisé (4,4 mL/min) et les molécules 4-NP n'avaient pas le temps suffisant pour se diffuser et réagir avec les sites de surfaces des billes gélifiées.

3.7.2. Effet de la hauteur

Les résultats de l'effet de la hauteur sont montrés dans la Figure 3.33 ci-dessous :

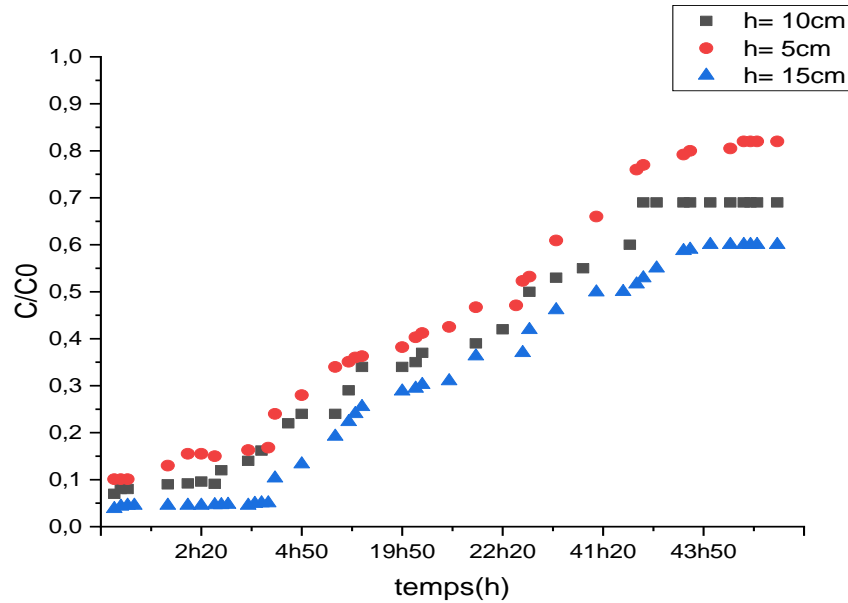


Figure 3.33 : Courbes de percée du 4-NP (Débit = 2,4mL/min).

L'examen des courbes de percée montre que le rendement augmente au fur et à mesure que la hauteur du lit augmente. Ceci s'explique par le fait que pour une hauteur élevée (15 cm), on assiste à une très grande surface de contact par rapport aux deux autres hauteurs utilisées. Par conséquent, plus la hauteur du lit fixe est grande et plus la surface de contact 4-NP/Billes gélifiées est grande et la dégradation catalytique du 4-NP est meilleure.

En effet, le temps de rétention augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit. Le temps de saturation pour les supports augmente aussi avec l'augmentation de la hauteur du lit. Ce qui aboutit à la même observation que précédemment, l'augmentation de la quantité des billes améliore le nombre de sites actifs.

CONCLUSION GENERALE

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

L'objectif majeur de ce travail c'est la recherche des catalyseurs stables en milieu aqueux et permettant l'oxydation catalytique de deux micro polluants susceptibles d'être présents dans les effluents des eaux industrielles telles que le 4-NP et le NAP en système monocomposé simple et en mélange binaire en phase hétérogène par le peroxyde d'hydrogène. Pour cela nous avons préparé différents catalyseurs sous forme des poudres, des grains et des billes gélifiées à base d' (oxy)hydroxyde de fer supportés sur le zirconium.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que :

- ✓ Les résultats des cinétiques d'oxydation en systèmes mono composés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 4 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo- équilibre.
- ✓ Les catalyseurs à base d'HFO sont potentiellement actifs en oxydation du 4-nitrophénol et du naphtalène.
- ✓ Pendant 4 heures d'oxydation, nous avons éliminé 92,74 % de 4-nitrophénol avec un diamètre de catalyseur qui compris entre $0.4\text{mm} < d < 1\text{mm}$.
- ✓ L'application des grains catalytiques dans la dégradation du naphtalène a permis d'éliminer 90,55 % de la quantité totale de ce polluant avec un diamètre qui compris entre $0,4\text{mm} < d < 1\text{mm}$.
- ✓ Les résultats d'oxydation des deux polluants dans les systèmes binaires montrent que le support (25HFe75Zr) élimine une quantité beaucoup plus pour les rapports (4-NP/Nap)=75/25 et (NAP/4-NP)=75/25 que les autres rapports avec des rendements de 79,62 % et 91,94 %.
- ✓ Le pH_{pzc} est un paramètre très important dans l'oxydation catalytique car la charge de la surface en milieu aqueux dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques et des paramètres physico-chimiques de la solution.
- ✓ La caractérisation au microscope électronique à balayage MEB montre que les supports semblent avoir une morphologie ordonnée, et elles ont une structure peu poreuse et de surface qui comportent des cavités.
- ✓ Les résultats d'IRTF montrent que différents groupements de HFO apparaissent dans le spectre du Zr-Fe. L'étude comparative des spectres IRTF superposés indique

l'immobilisation des particules des poudres (OHF ou Zr-Fe), PVA dans les billes d'alginate AS, confirmant par-là, le caractère hétérogène de ces nouveaux billes composites BR.

- ✓ L'examen de ces diffractogrammes montre réellement la présence des interactions entre les polymères du constituant AS avec les groupements hydroxyles des (oxy) hydroxydes de fer HF-Zr, HF-Fe et confirment les résultats obtenus par les méthodes MEB et IRTF.
- ✓ 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.
- ✓ Dans les conditions de la réaction. La teneur 75% zirconium + 25% fer donne les meilleurs résultats.

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

- Les résultats de l'application catalytique en système dynamique ont montré que plus le débit est faible et plus le temps de séjour est long, impliquant ainsi un meilleur rendement d'élimination ($R_1=54,99\%$) avec un temps de percée $t=2h40min$ pour un débit optimal de 2,4mL/min.
- L'application catalytique du 4-NP pour les différentes hauteurs révèle que la surface de contact 4-NP/billes gélifiées est proportionnelle à la hauteur, d'où un meilleur rendement d'élimination ($R= 66,02\%$) avec un temps de percée long $t= 4h$ pour la troisième hauteur ($h= 15cm$).

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.

Perspectives

A travers le travail effectué, la faisabilité d'un procédé basé sur l'utilisation de matériaux hybride de goethite /zirconium et ferrihydrite /zirconium pour l'élimination de différents polluants organiques a été démontrée. Cependant, certains aspects doivent être intégrés pour valider ces matériaux et leurs usages en traitement de l'eau.

- L'utilisation de ces matériaux pour l'élimination des polluants dans des eaux usées nécessite d'observer de manière plus précise les effets d'une matrice plus complexe.
- Une étude sur la régénération en réacteur continu et discontinu apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- D'autres configurations de réacteur peuvent être envisagées notamment une mise en œuvre des supports en lit fluidisé.
- L'utilisation d'autres biopolymères que l'alginate présentant des propriétés mécaniques ou chimiques différentes permettrait d'adapter ou d'optimiser l'usage de ce type de matériaux à des applications ou à des effluents particuliers.
- mise en œuvre en réaction d'oxydation en système multicomposé (mélange des polluants organiques et inorganiques) en mode continu sur lit fixe.

APPENDICE A**LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS**Liste des symboles

C_0 : Concentration initiale de polluant

C_t : Concentrationn final de polluant

d : Diamètre du grain mm

F : Indice de friabilité

H : Hauteur du lit

IC : Indice de Carr

m : masse du catalyseur

Q : Débit d'alimentation

T : Température

t_p : Temps de percée

t_R : Temps de rétention

V : Volume de la solution

ε : Porosité des billes.

λ : Longueur d'onde.

ξ : Potentiel zéta.

ρ : Masse volumique

Liste des abréviations

4-NP : 4-nitrophénol

AS : Alginate de sodium.

BET : Brunauer Emmett et Teller

BR : Billes renforcées

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycyclique

HFO : Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite)

IRFT : Infra Rouge a Transformé de Fourier.

JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards.

KBr : Bromure de potassium.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

NAP : Naphtalène

OHF : (oxy)hydroxides de fer

pH : potentiel d'hydrogène.

pKa : constante de dissociation

PVA : Polyvinyl alcool

PZC : le point de charge zéro.

APPENDICE B

Courbes d'étalonnages

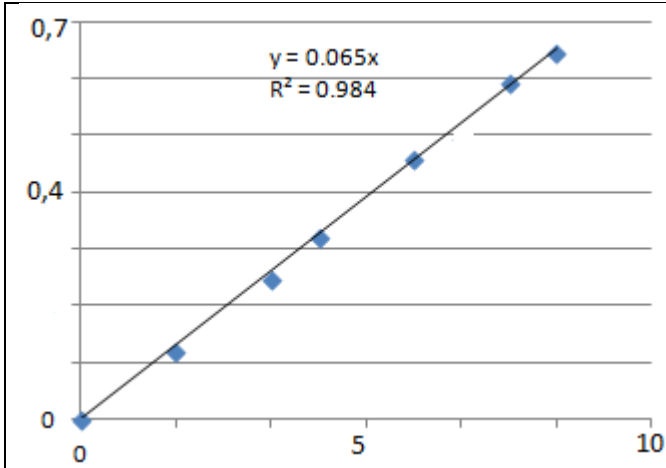


Figure B.1 : courbe d'étalonnage pour la solution de 4-NP de notre oxydation

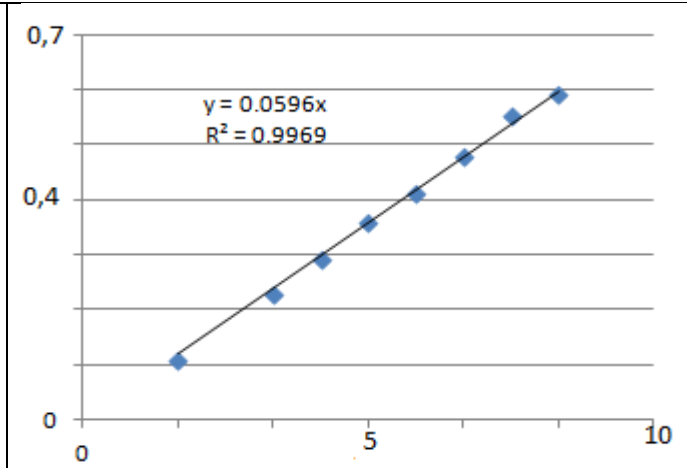


Figure B.2 : courbe d'étalonnage de 4-NP pour pH=2

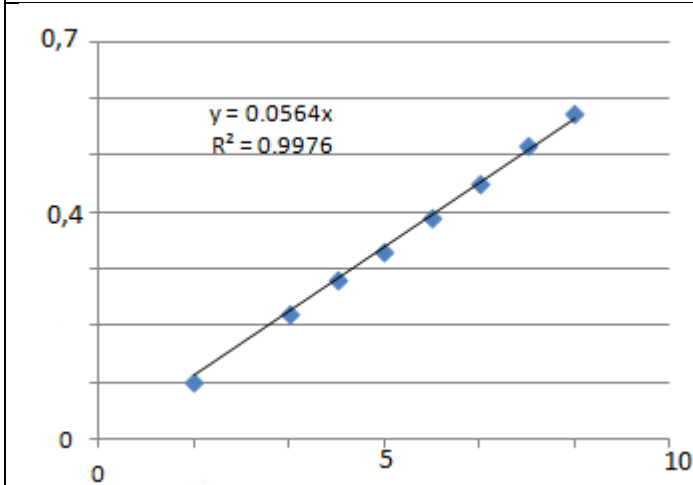


Figure B.3 : courbe d'étalonnage 4-NP pour pH=3

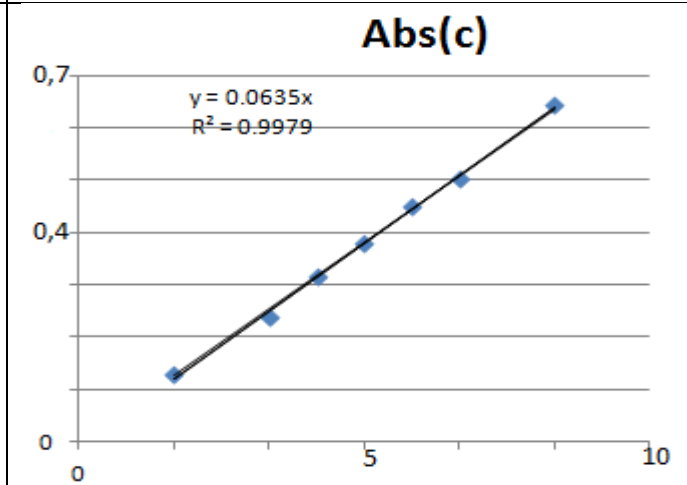


Figure B.4 : courbe d'étalonnage 4-NP pour pH=5

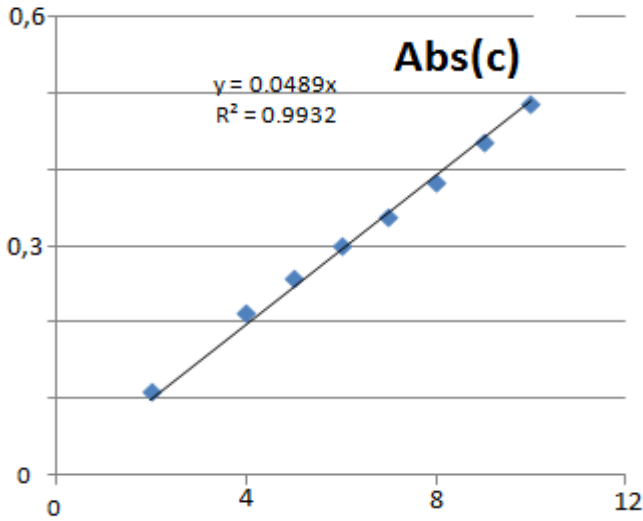


Figure B.5 : courbe d'étalonnage 4-NP pour pH=7

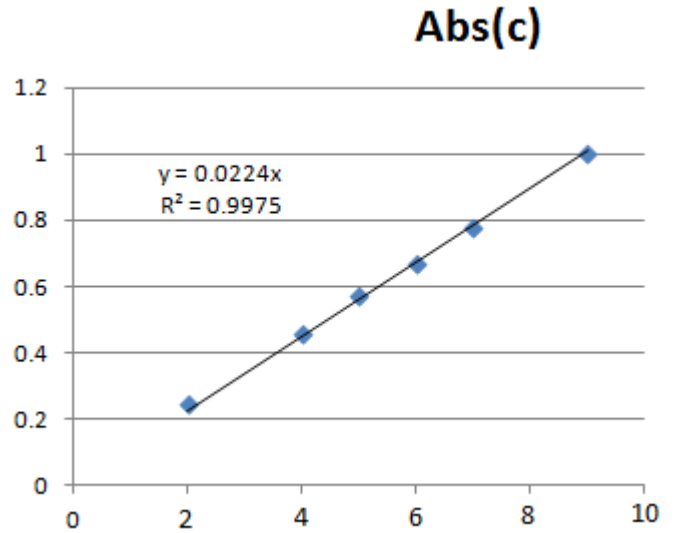


Figure B.6 : courbe d'étalonnage 4-NP pour pH=9

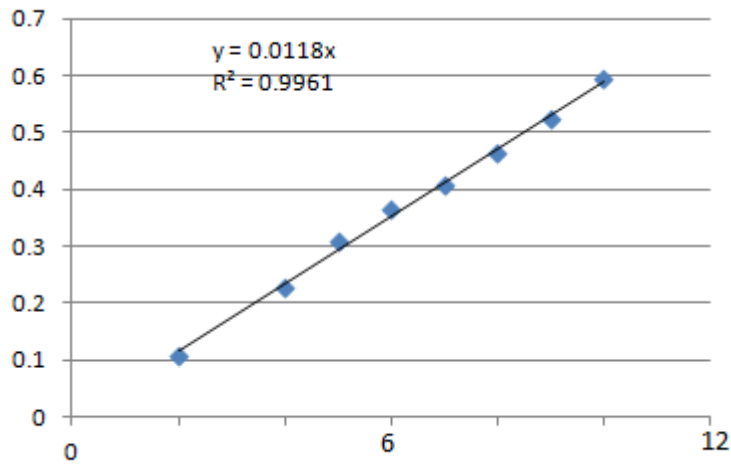


Figure B.7 : courbe d'étalonnage 4-NP pour pH=13

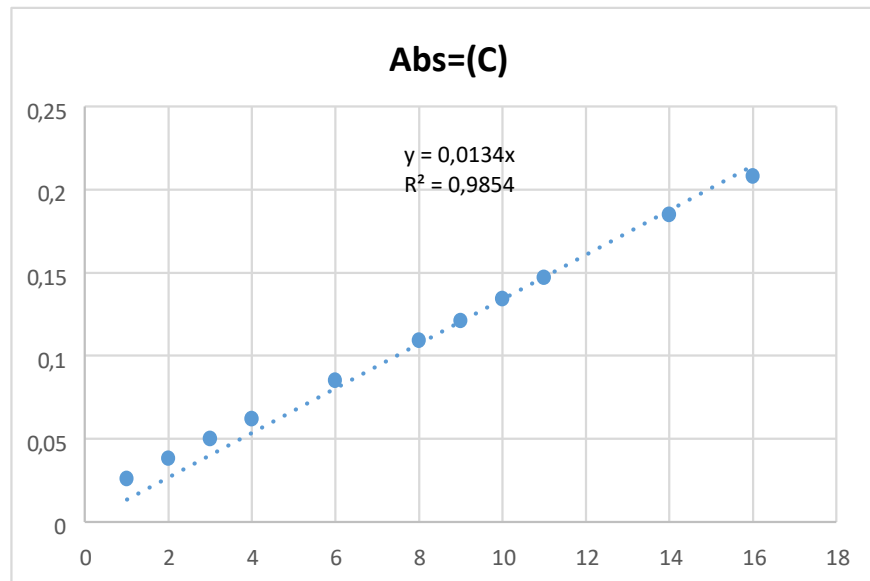
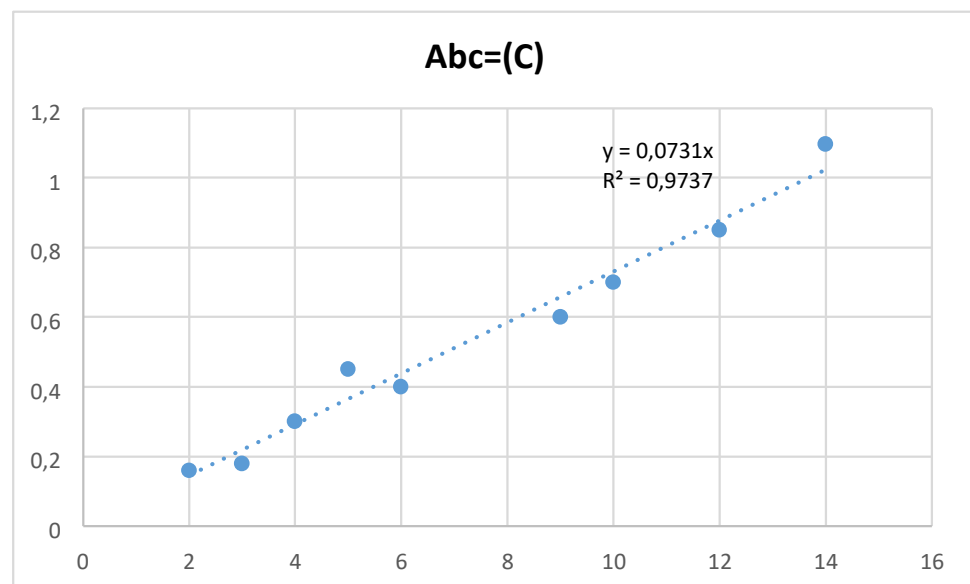


Figure B.8 : Courbe d'étalonnage de NAP pH=3



. :

Figure B.9 : Courbe d'étalonnage de NAP pH=5

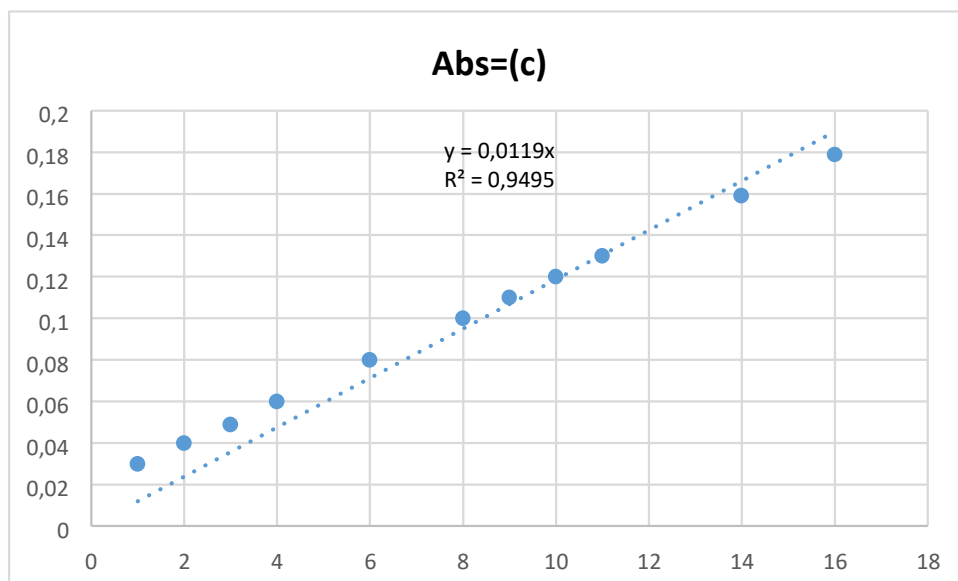


Figure B.10 : Courbe d'étalonnage de NAP pH=7

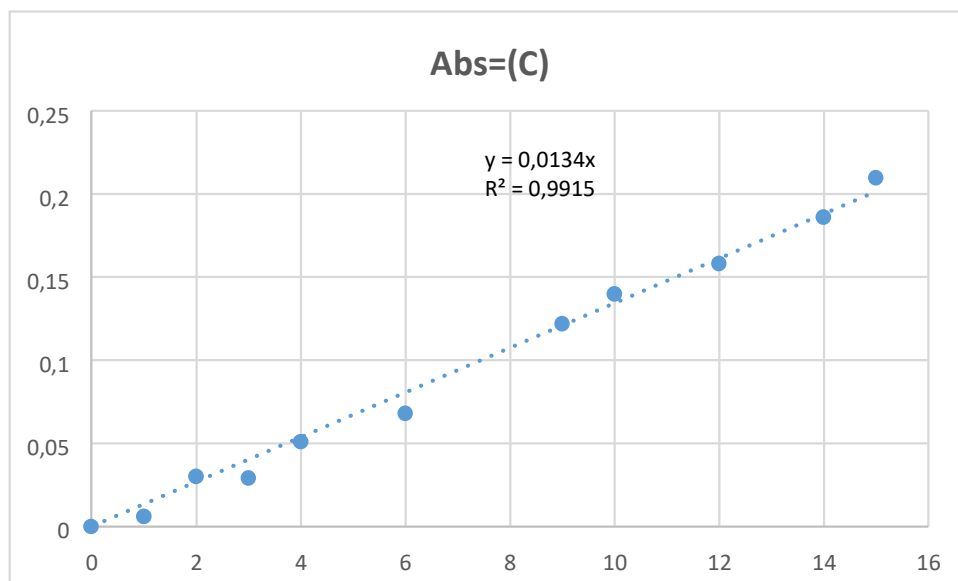


Figure B.11 : Courbe d'étalonnage de NAP pH=9

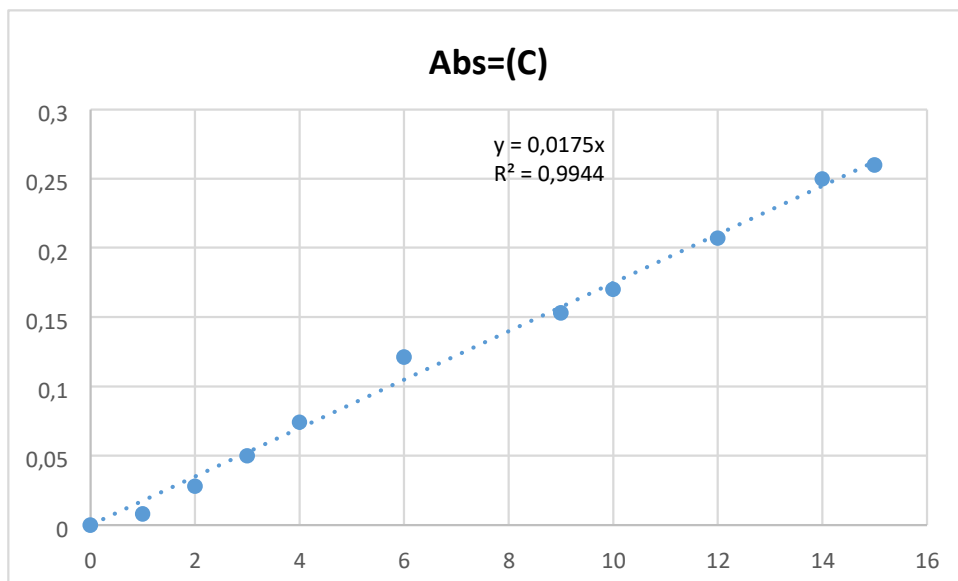


Figure B.12 : Courbe d'étalonnage de NAP pH=11

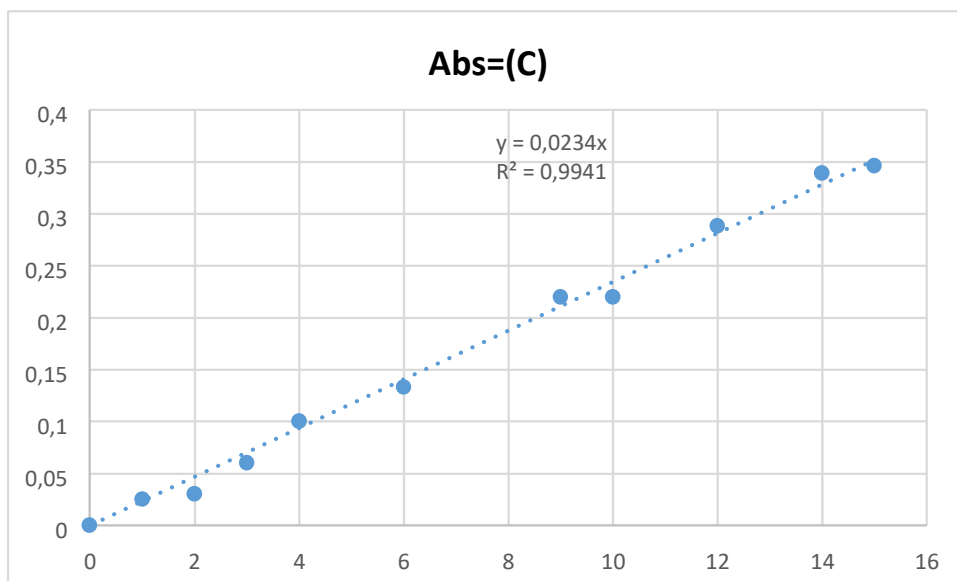


Figure B.13 : Courbe d'étalonnage de 4NP pH=3. $\lambda = 276$

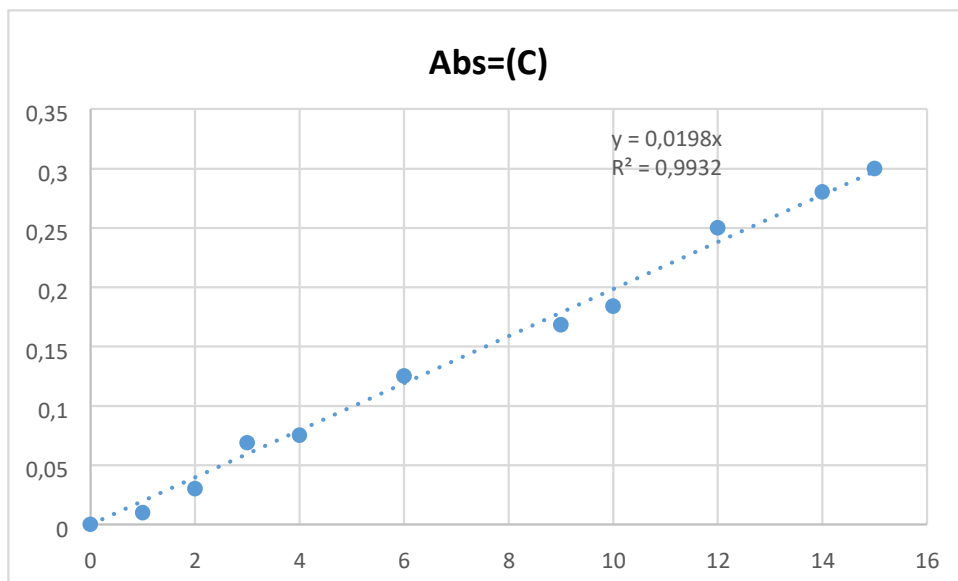


Figure B.14 : Courbe d'étalonnage de 4NP pH=7. $\lambda = 276$

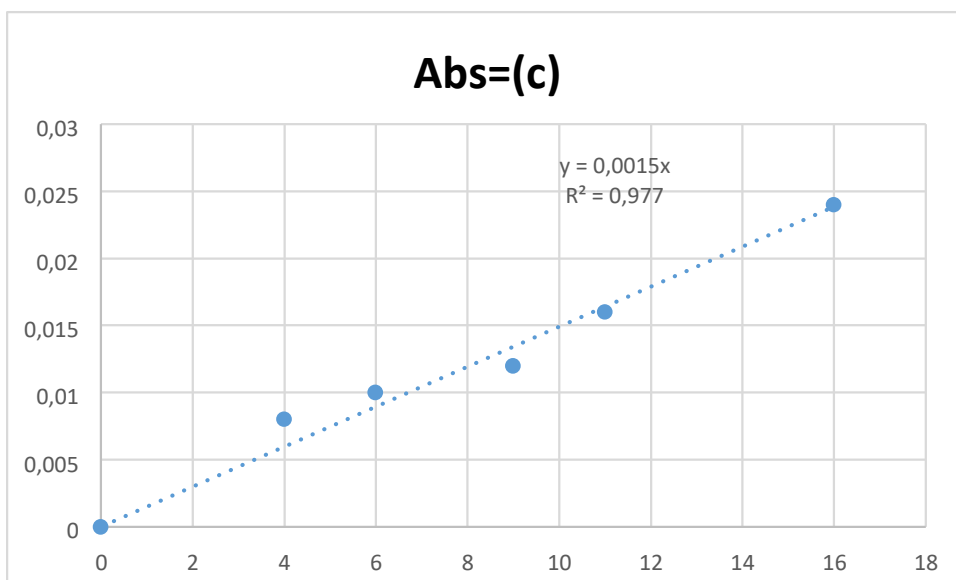


Figure B.15 : Courbe d'étalonnage de naphtalène pH=3 / $\lambda=395$

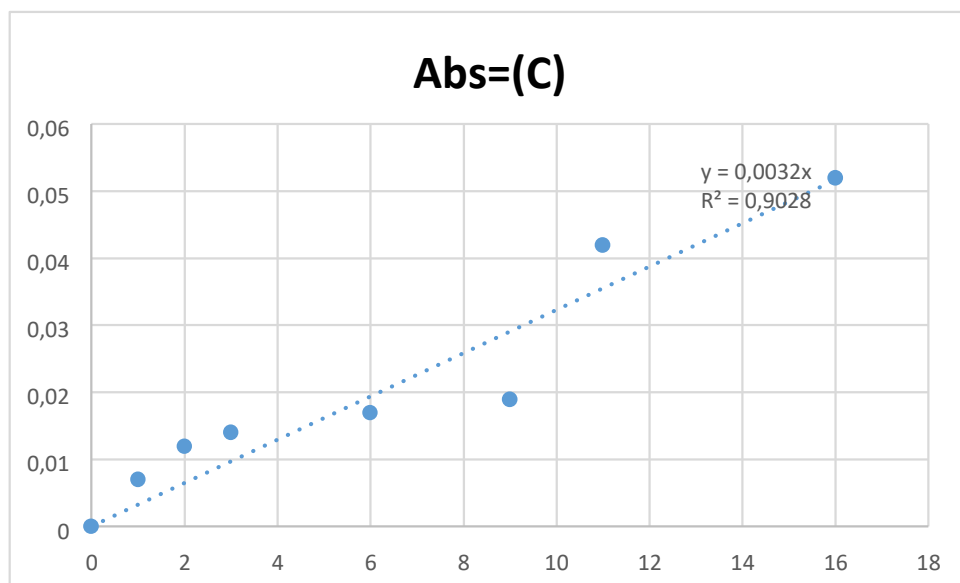


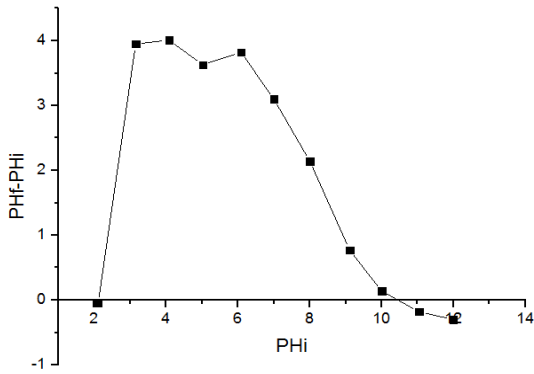
Figure B .16 Courbe d'étalonnage de naphthalène

pH=7 / $\lambda=395$

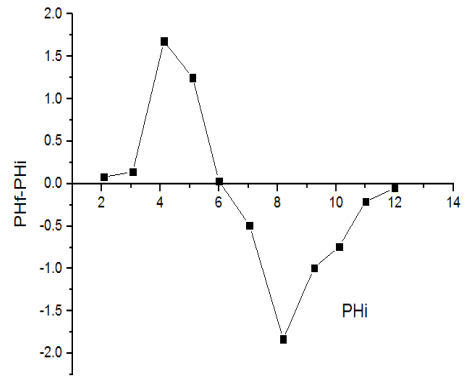
APPENDICE C

Caractérisation des matériaux élaborés

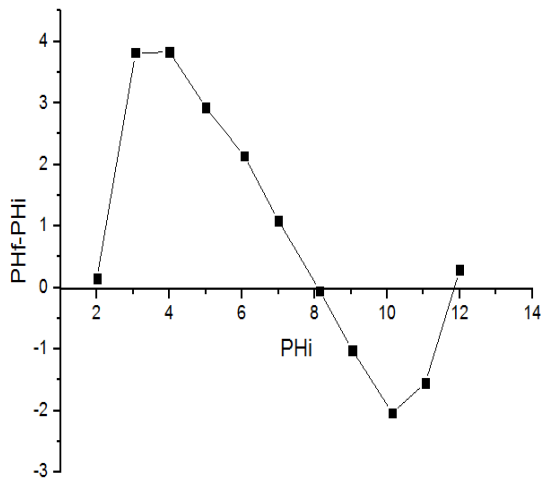
C.1. pH_{PZC} des poudres



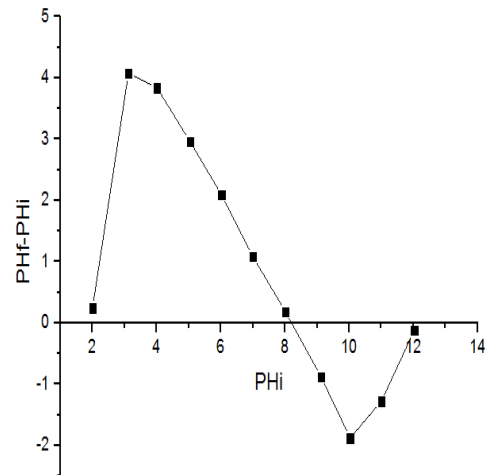
pH_{PZC} de HFO



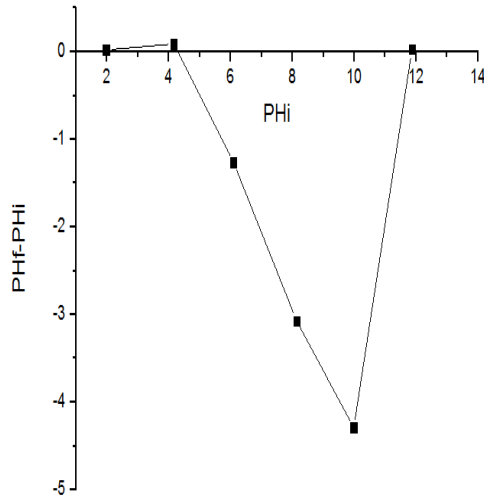
pH_{PZC} de la goethite



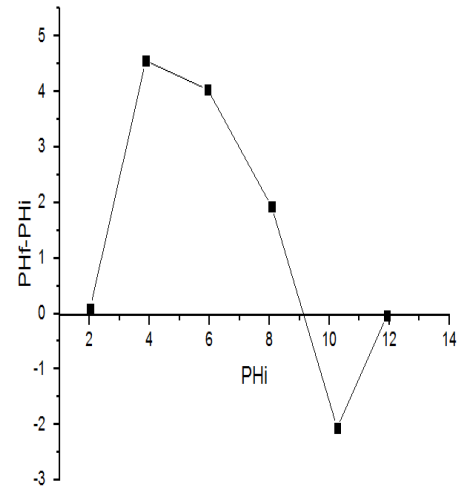
pH_{PZC} pour H75Fe25Zr



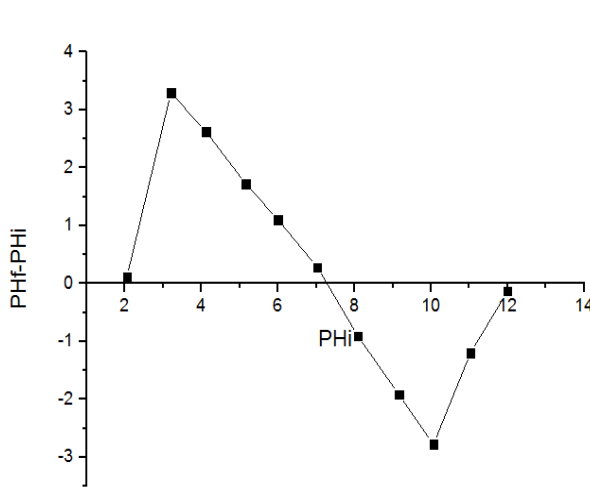
pH_{PZC} pour H50Fe50Zr



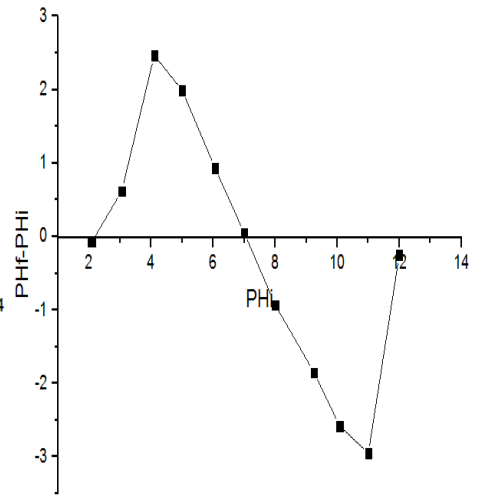
pH_{PZC} pour H25Fe75Zr



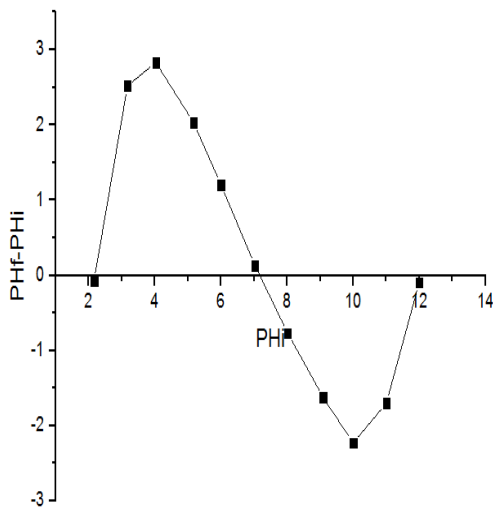
pH_{PZC} pour H100Zr



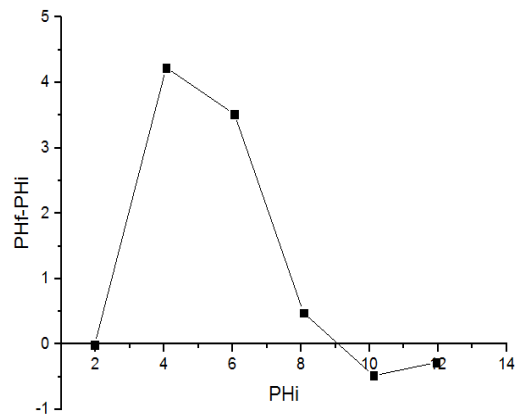
pH_{PZC} pour G75Fe25Zr



pH_{PZC} pour G50Fe50Zr

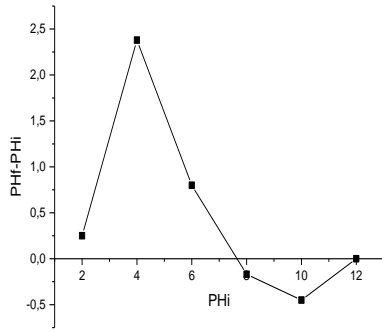


pH_{PZC} pour G25Fe75Zr

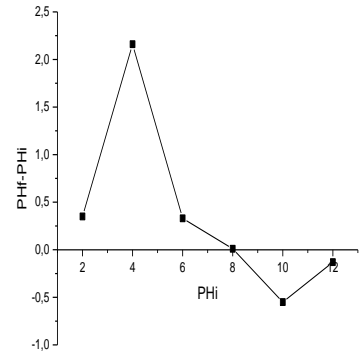


pH_{PZC} pour G100Zr

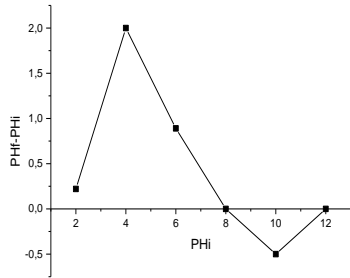
C.2. pH_{PZC} des billes



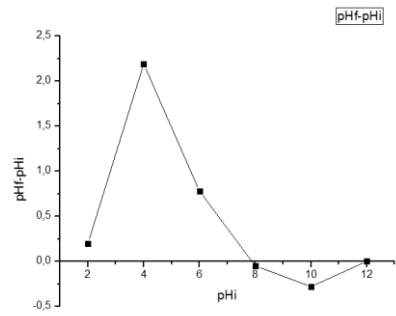
pH_{PZC} HFO



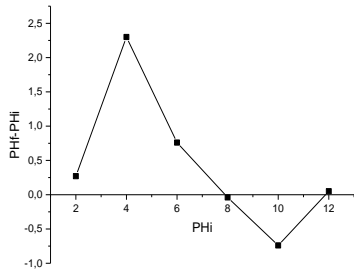
pH_{PZC} G75Fe25 Zr



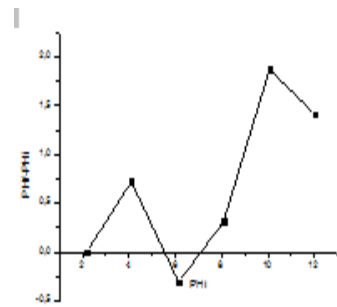
pH_{PZC} Goethite



pH_{PZC} H75Zr 25Fe

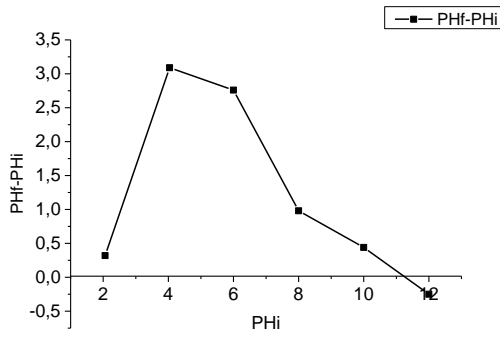


pH_{PZC} H75Fe25 Zr

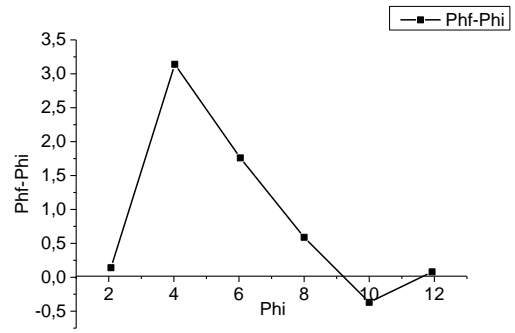


pH_{PZC} G25Fe75Zr

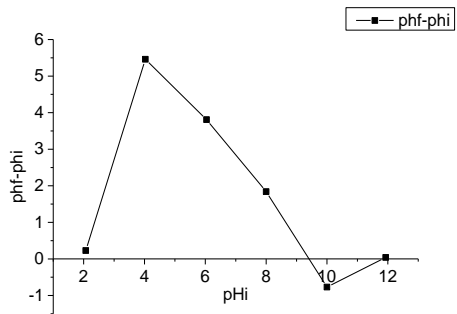
C.3. pH_{pzc} des grains



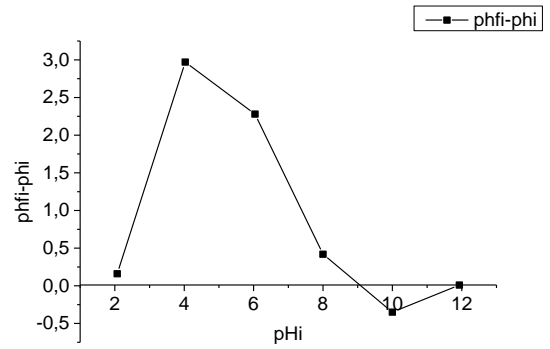
pH_{pzc} pour 75GFe25Zr



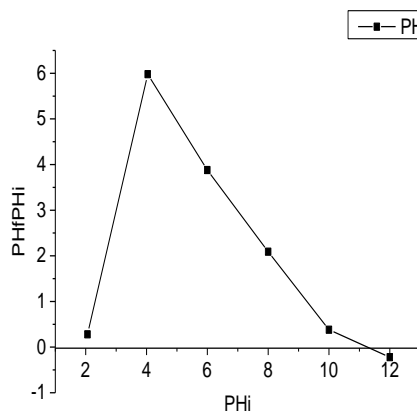
pH_{pzc} pour 25GFe75Zr



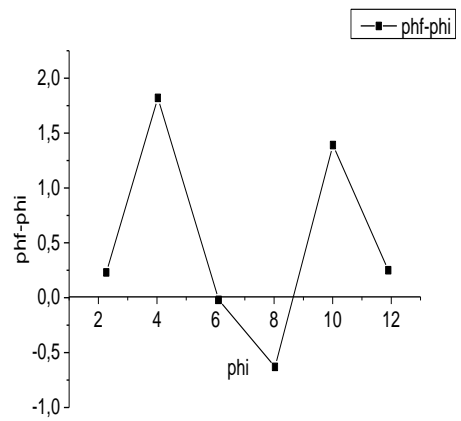
pH_{pzc} pour 50GFe50Zr



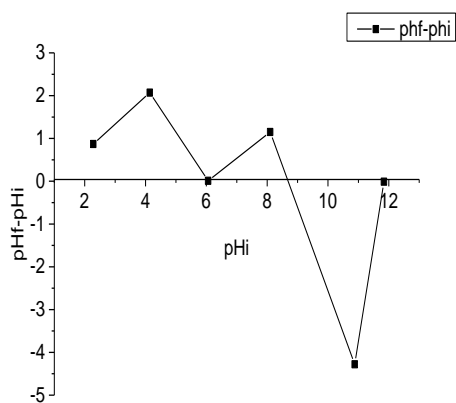
pH_{pzc} pour Goethite



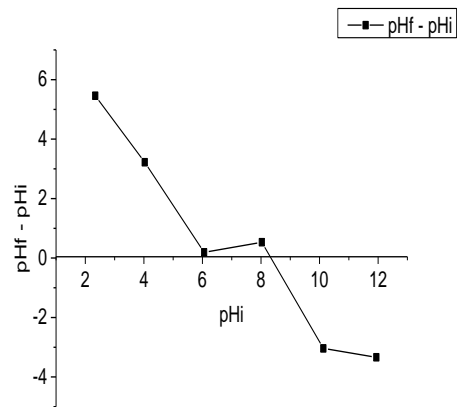
pH_{pzc} pour 75HFe25Zr



pH_{pzc} pour 25HFe75Zr

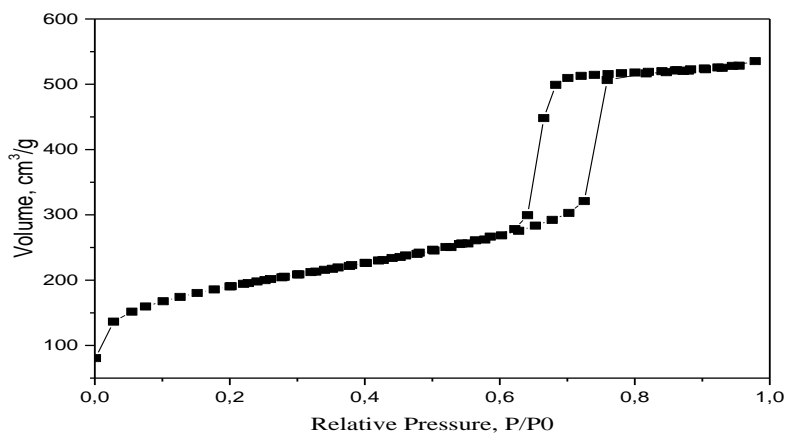


pHpzc pour 50Hf50Zr



pHpzc pour HfO

C.4. Mesures texturales



Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K de 25Hf/75Zr

APPENDICE D

Méthodes d'analyse

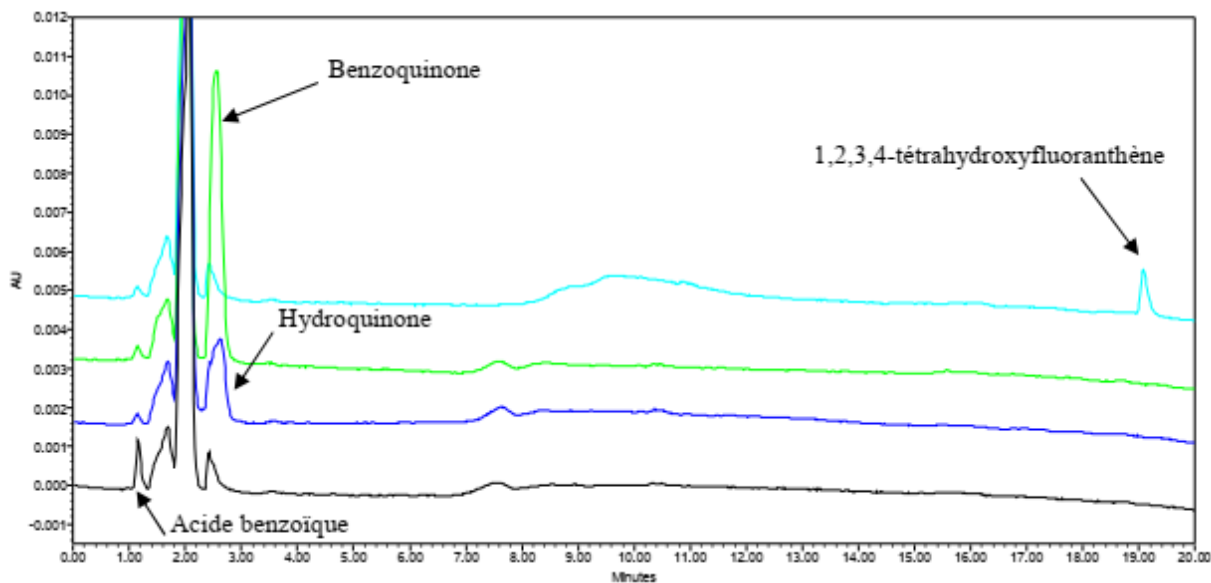


Figure D.1 : Analyse des standards de sous-produits d'oxydation possibles

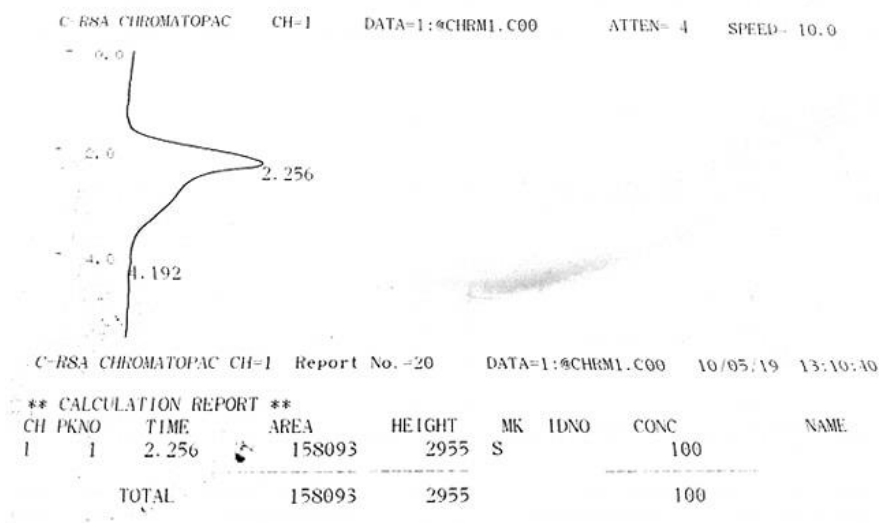


Figure D.2 : HPLC du mélange réactionnel d'oxydation du 4-NP par 25HFe75Zr après 1h

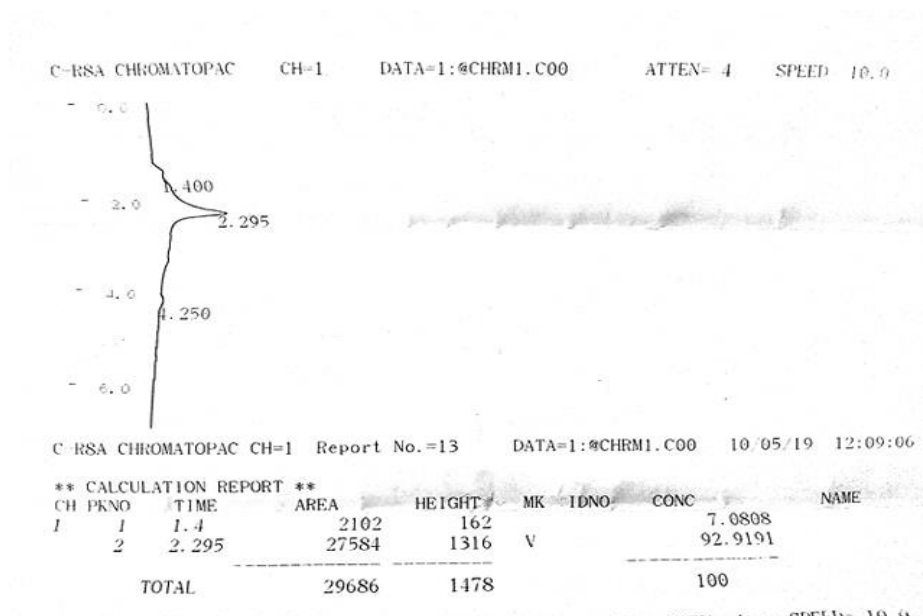


Figure D.3 : HPLC du mélange réactionnel d'oxydation du 4-NP par 25HFe75Zr après 4h

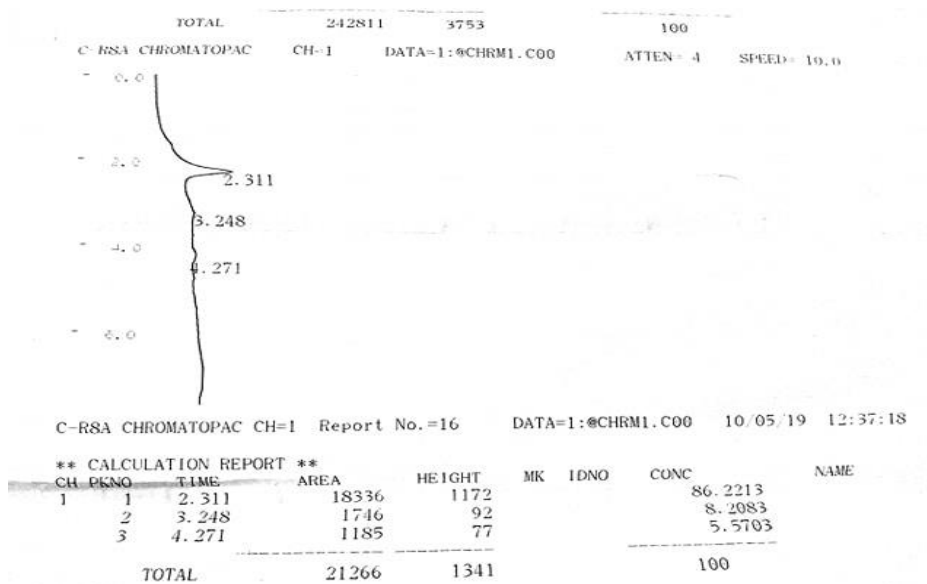
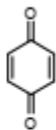
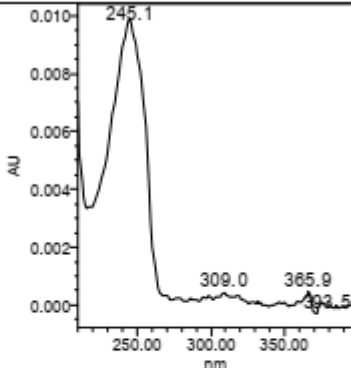

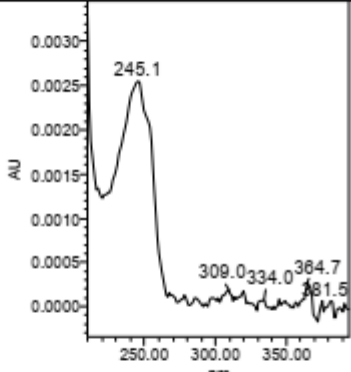

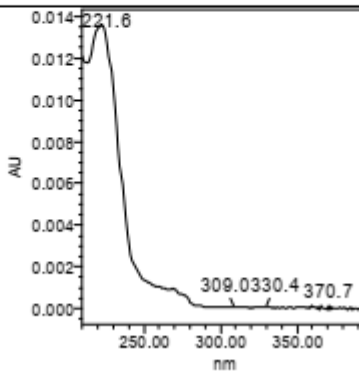


Figure D.4 : HPLC du mélange réactionnel d'oxydation du NAP par 25HFe75Zr après 4h

Tableau D.1 : Structure, masses moléculaires et spectres UV des composés susceptibles d'être des sous-produits d'oxydation.

Composés	Structure	MM (g)	Spectre UV
Benzoquinone		108	
Hydroquinone		110	
Acide benzoïque		122	

APPENDICE E

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications / Articles :

H. Loumi, F. Zermane, B. Cheknane, N. Bouchenafa, O. Bouras and A. Bonilla-Petriciolet. (2022). "Synthesis and characterization of new catalysts grains based on iron (oxy) hydroxides supported on zirconium for the degradation of 4-nitrophenol in aqueous solution". Adsorption Science & Technology, 2022.

Intitulé des conférences/ Séminaires/ Ateliers suivis :

- **H. Loumi**. Atelier de formation à la technique de lecture et de rédaction d'un article scientifique en anglais. Blida du 22 au 23 Mai 2016.
- **H. Loumi**. Atelier de formation à la recherche scientifique : bibliographie et rédaction. Blida du 29 au 31 Mai 2016.
- **H. Loumi**, F. Zermane, B. Cheknane, N. Bouchenafa, Omar Bouras. « Préparation et caractérisations des catalyseurs à base de zirconium et d'oxyhydroxides et leur application dans l'oxydation catalytique des phénols ». Séminaire nationale de génie des procédés ; (SNGP) Blida, 7 et 8 Novembre 2018.
- **H. Loumi**, F. Zermane, B. Cheknane, N. Bouchenafa, Omar Bouras, A. Selmane, N. Beldjillali. « Synthesis of an iron oxyhydroxide and zirconium beads and their application for the catalytic oxidation of 4-Nitrophenol ». (GEDD) Blida, 15 Décembre 2019.
- **H. Loumi**. Workshop sur le doctorat LMD, réglementation, éthique et déontologie. Blida du 16 au 17 Décembre 2019.
- **H. Loumi**, F. Zermane, B. Cheknane, N. Bouchenafa, Omar Bouras, A. Selmane, N. Beldjillali. « Préparation et caractérisation des billes à base d'oxyhydroxyde de fer et de zirconium et leur application dans l'oxydation catalytique du naphthalène ». (CAMSN) Blida, 17 Décembre 2019.

- **H. Loumi**, F. Zermane, B. Cheknane, N. Bouchenafa, Omar Bouras. « Oxydation catalytique de 4-nitrophenol par des grains catalytiques à base d'oxyhydroxydes de fer et de zirconium ». (TELPE) Hammamet Tunisie, 20 au 22 Décembre 2019.
- **H. Loumi**. Meilleure communication par poster. « Oxydation catalytique de 4-nitrophenol par des grains catalytiques à base d'oxyhydroxydes de fer et de zirconium ». (TELPE) Hammamet Tunisie, 20 au 22 Décembre 2019.
- **H. Loumi**, F. Zermane, B. Cheknane. “Elaboration of ferrihydrite-based beads for removal of naphthalene in aqueous Solution”. LatinEnvChemPSE Aguascalientes, México, 1 Juillet 2021.

REFERENCES

- [1] Bliefert, C., & Perraud, R. (2004). Chimie de l'Environnement : Air, eau, sols ; déchets 1 ère édition. *De Boeck Université*, 234-251.
- [2] Ghiotti, S. (2007). *Les territoires de l'eau* (pp. 264-p). CNRS.
- [3] Owa, F. W. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, 3.
- [4] BELHADJ, M. Z. (2017). *Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [5] Keddou épouse Addar, M. (2008). *Élaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane* (Doctoral dissertation, Boumerdes).
- [6] Bengrine, A., Da Silveira, C., Massy, Z. A., Boullier, A., Bugnicourt, J. M., & Chillon, J. M. (2011). Cerebral arterioles preparation and PECAM-1 expression in C57BL/6J and ApoE^{-/-}mice. *Frontiers in Bioscience (Landmark Edition)*, 16(6), 2367-2371.
- [7] Bouyarmane, H., Gouza, A., Masse, S., Saoiabi, S., Saoiabi, A., Coradin, T., & Laghzizil, A. (2016). Nanoscale conversion of chlorapatite into hydroxyapatite using ultrasound irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 495, 187-192.
- [8] Bouyarmane, H., Saoiabi, S., Laghzizil, A., Saoiabi, A., Rami, A., & El Karbane, M. (2014). Natural phosphate and its derivative porous hydroxyapatite for the removal of toxic organic chemicals. *Desalination and Water Treatment*, 52(37-39), 7265-7269.
- [9] Albinet, A., Minero, C., & Vione, D. (2010). UVA irradiation induces direct phototransformation of 2, 4-dinitrophenol in surface water samples. *Chemosphere*, 80(7), 759-763.
- [10] Mishra, K. P. & Gogate, P. R. (2011) Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity. *Ultrasonic Sonochemistry* 18, 739–744.
- [11] Xu, X., Liu, Z., Zhang, X., Duan, S., Xu, S., & Zhou, C. (2011). β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor : Simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochimica Acta*, 58, 142-149.

- [12] Wu, J., Wang, X., Kang, H., Zhang, J., & Yang, C. (2014). CuFe₂O₄ as heterogeneous catalyst in degradation of p-nitrophenol with photoelectron-Fenton-like process. *International journal of environmental studies*, 71(4), 534-545.
- [13] Peretz, S., & Cinteza, O. (2008). Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 319(1-3), 165-172.
- [14] Das, S., Essilfie-Dughan, J., & Hendry, M. J. (2015). Fate of adsorbed arsenate during phase transformation of ferrihydrite in the presence of gypsum and alkaline conditions. *Chemical Geology*, 411, 69-80.
- [15] Jiang, X., Peng, C., Fu, D., Chen, Z., Shen, L., Li, Q., Ouyang, T., & Wang, Y. (2015). Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Applied Surface Science*, 353, 1087–1094.
- [16] Webb, J., Macey, D.J., Chua-anusorn, W., St. Pierre, T.G., Brooker, L.R., Rahman, I., & Noller, B. (1999). Iron biominerals in medicine and the environment. *Coordination Chemistry Reviews*. 190–192, 1199–1215.
- [17] Meng, S., Wang, H., Liu, H., Yang, C., Wei, Y., & Hou, D. (2014). Evaluation of the ability of ferrihydrite to bind heavy metal ions: Based on formation environment, adsorption reversibility and ageing. *Applied geochemistry*, 45, 114-119.
- [18] Belzile, N., & Tessier, A. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(1), 103-109.
- [19] Fortin, D., Leppard, G. G., & Tessier, A. (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4391-4404.
- [20] Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons.
- [21] Jolivet, J.P., (1994). « L'interface oxyde-solution », chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', *Inter Editions, CNRS Editions*, Paris p 254.
- [22] Stumm, W. (1992). The Solid-Electrolyte Interface as Exemplified by Hydrous Oxides; Surface Chemistry and Surface Reactivity. In *Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology*, 443-472.

- [23] Liu, J., Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere* 144, 1148–1155.
- [24] Sajih, M., Bryan, N. D., Livens, F. R., Vaughan, D. J., Descostes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., & Morris, K. (2014). Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146, 150-163.
- [25] Birnie, A. C., & Paterson, E. (1991). The mineralogy and morphology of iron and manganese oxides in an imperfectly-drained Scottish soil. *Geoderma*, 50(3), 219-237.
- [26] Boukemara, L., & Boukhalifa-Djebbar, C. (2017). *Etude macroscopique et spectroscopique de la fixation des Ions phosphate sur les oxyhydroxydes de Fer-Application aux sédiments aquatiques* (Doctoral dissertation, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة).
- [27] Duc, M. (2002). *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes* (Doctoral dissertation, Ecole Centrale Paris).
- [28] 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.
- [29] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses* (Vol. 664). Weinheim: Wiley-VCH.
- [30] Fortin, D. (1992). *Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres* (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- [31] Gonzalez Lucena, F. (2010). *Mineral Magnetism of Environmental Reference Materials : Iron Oxyhydroxide Nanoparticles* (Doctoral dissertation, Université d'Ottawa/University of Ottawa).
- [32] Taylor, S. R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et cosmochimica acta*, 28(8), 1273-1285.
- [33] Jenne, E. A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *'Trace in inorganics in water'*, American Chemical Society, *Advances in Chemistry*, 337-387.

- [34] Barthélémy, K. (2012). *Adsorption des anions phosphate par des composés ferriques en vue du traitement des eaux usées : approche en réacteur homogène et en mode hydrodynamique contrôlé* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [35] Dehou, S. C. (2011). *Etude des propriétés d'adsorption des oxyhydroxydes de fer déposés sur un support naturel (la brique) : «application à l'élimination du fer dans les eaux de forages en République Centrafricaine»* (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [36] Guo, H., & Barnard, A. S. (2013). Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 27-42.
- [37] Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Philips, B. L. & Parise, J. B. (2007). The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, 316(5832), 1726-1729.
- [38] 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.
- [39] Adra, A. (2014). *Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide* (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [40] Antelo, J., Arce, F., & Fiol, S. (2015). Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chemical Geology*, 410, 53-62.
- [41] Jambor, J. L., & Dutrizac, J. E. (1998). Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical reviews*, 98(7), 2549-2586.
- [42] Her, N. (2007). *Transformation of 2-line ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption*. Texas A&M University.
- [43] Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (1996). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. *VCH Verlag, Weinheim*.
- [44] Navrotsky, A., Mazeina, L., & Majzlan, J. (2008). Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*, 319(5870), 1635-1638.

- [45] Fuller, C. C., Davis, J. A., & Waychunas, G. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(10), 2271-2282.
- [46] Towe, K. M., & Bradley, W. F. (1967). Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides". *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(3), 384-392.
- [47] Russell, J. D. (1979). Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay minerals*, 14(2), 109-114.
- [48] Chukhrov, F. V. (1973). On mineralogical and geochemical criteria in the genesis of red beds. *Chemical Geology*, 12(1), 67-75.
- [49] Eggleton, R. A., & Fitzpatrick, R. W. (1988). New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay minerals*, 36(2), 111-124.
- [50] Paskiewicz, I. (2006). *Incidences d'interactions racines-microorganismes-état hydrique sur la mobilisation et redistribution de métaux dans des sols nickelifères* (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).
- [51] Torrent, J., Schwertmann, U., & Schulze, D. G. (1980). Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. *Geoderma*, 23(3), 191-208.
- [52] Parikh, D. M. (2005). Handbook of pharmaceutical granulation technology. *Drugs and the pharmaceutical sciences*, 81.
- [53] Perry, R. H., & Chilton, C. H. (1973). Chemical Engineers Handbook 5th edition McGraw Hill. *New York*.
- [54] Kulinowski, P., Woyna-Orlewicz, K., Obrał, J., Rappen, G. M., Haznar-Garbacz, D., Węglarz, W. P., Jachowicz, R., Wyszogrodzka, G., Klaja, J., & Dorożyński, P. P. (2016). Multimodal approach to characterization of hydrophilic matrices manufactured by wet and dry granulation or direct compression methods. *International Journal of Pharmaceutics*, 499(1-2), 263-270.
- [55] Franceschinis, E., Santomaso, A. C., Trotter, A., & Realdon, N. (2014). High shear mixer granulation using food grade binders with different thickening power. *Food research international*, 64, 711-717.

- [56] Tikhonova, I. N., Popov, A. M., Tikhonov, N. V., & Tikhonov, V. V. (2014). Harnessing the capabilities of spray granulation in the food industry for the production of functional foods. *Procedia Chemistry*, *10*, 419-423.
- [57] Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J. P., & Cherguielaine, A. (2010). Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, *158*(3), 528-534.
- [58] Chen, L., Wang, T. J., Wu, H. X., Jin, Y., Zhang, Y., & Dou, X. M. (2011). Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. *Powder technology*, *206*(3), 291-296.
- [59] Ren, J., Li, N., Li, L., An, J. K., Zhao, L., & Ren, N. Q. (2015). Granulation and ferric oxides loading enable biochar derived from cotton stalk to remove phosphate from water. *Bioresource technology*, *178*, 119-125.
- [60] Tardos, G. I., Khan, M. I., & Mort, P. R. (1997). Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders. *Powder Technology*, *94*(3), 245-258.
- [61] Gu, L., Liew, C. V., & Heng, P. W. S. (2004). Wet Spheronization by Rotary Processing A Multistage Single-Pot Process for Producing Spheroids. *Drug development and industrial pharmacy*, *30*(2), 111-123.
- [62] Parikh, D. M. (2005). Handbook of pharmaceutical granulation technology. *Drugs and the pharmaceutical sciences*, *81*.
- [63] Boh, B. (2007). Developements et applications industrielles des microcapsules. V: *Van Damme, TF (ur.): Microencapsulation: des sciences aux technologies. Paris, Lavoisier*, 9-22.
- [64] Lezehari, M. (2011). *Preparation et caracterisation de supports adsorbants à base d'argiles pontees et d'alginates : application à l'adsorption de composes organiques et métaux lourds*. (Doctoral dissertation, Blida).
- [65] Lezehari, M., Basly, J. P., Baudu, M., & Bouras, O. (2010). Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *366*(1-3), 88-94.

- [66] Tirtom, V. N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., & Çelik, A. (2012). Removal of lead (II) ions from aqueous solution by using crosslinked chitosan-clay beads. *Desalination and water treatment*, 39(1-3), 76-82.
- [67] Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., & Abdollahi, M. (2013). Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 26-33.
- [68] Campañone, L., Bruno, E., & Martino, M. (2014). Effect of microwave treatment on metal-alginate beads. *Journal of Food Engineering*, 135, 26-30.
- [69] Chan, E. S., Lim, T. K., Voo, W. P., Pogaku, R., Tey, B. T., & Zhang, Z. (2011). Effect of formulation of alginate beads on their mechanical behavior and stiffness. *Particuology*, 9(3), 228-234.
- [70] Paques, J. P., van der Linden, E., van Rijn, C. J., & Sagis, L. M. (2013). Alginate submicron beads prepared through w/o emulsification and gelation with CaCl₂ nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 31(2), 428-434.
- [71] Krasaekoopt, W., Bhandari, B., & Deeth, H. (2003). Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt. *International dairy journal*, 13(1), 3-13.
- [72] Shima, M., Morita, Y., Yamashita, M., & Adachi, S. (2006). Protection of *Lactobacillus acidophilus* from the low pH of a model gastric juice by incorporation in a W/O/W emulsion. *Food Hydrocolloids*, 20(8), 1164-1169.
- [73] Poncelet, D., Babak, V., Dulieu, C., & Picot, A. (1999). A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 155(2-3), 171-176.
- [74] Lin, C. C., & Metters, A. T. (2006). Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling. *Advanced drug delivery reviews*, 58(12-13), 1379-1408.
- [75] Hou, X., Wang, X., Gao, B., & Yang, J. (2008). Preparation and characterization of porous polysucrose microspheres. *Carbohydrate polymers*, 72(2), 248-254.
- [76] Fayemi, O. E., Ogunlaja, A. S., Kempgens, P. F., Antunes, E., Torto, N., Nyokong, T., & Tshentu, Z. R. (2013). Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers. *Minerals engineering*, 53, 256-265.

- [77] Jiang, W., Chen, X., Pan, B., Zhang, Q., Teng, L., Chen, Y., & Liu, L. (2014). Spherical polystyrene-supported chitosan thin film of fast kinetics and high capacity for copper removal. *Journal of hazardous materials*, 276, 295-301.
- [78] Yang, W. W., Luo, G. S., & Gong, X. C. (2005). Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. *Separation and Purification Technology*, 43(2), 175-182.
- [79] Laguecir, A., Frère, Y., Danicher, L., Loureiro, J. M., Ernst, B., & Burgard, M. (2002). Polyacrylic gel beads reinforced by a polyamide membrane: application to copper removal in aqueous media. *Desalination*, 146(1-3), 311-317.
- [80] Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, 30(1), 38-70.
- [81] Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J., & Rinaudo, M. (1999). Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. *Biomaterials*, 20(15), 1427-1435.
- [82] Sergeev, G. B., & Petrukhina, M. A. (1996). Encapsulation of small metal particles in solid organic matrices. *Progress in Solid State Chemistry*, 24(4), 183-211.
- [83] Mørch, Y. A., Donati, I., Strand, B. L., & Skjak-Braek, G. (2006). Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on alginate microbeads. *Biomacromolecules*, 7(5), 1471-1480.
- [84] Hoffman, A. S. 2002. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43(3), 12.
- [85] Ngah, W. W., & Fatinathan, S. (2010). Pb (II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3), 338-346.
- [86] Yang, F., Liu, H., Qu, J., & Chen, J. P. (2011). Preparation and characterization of chitosan encapsulated Sargassum sp. biosorbent for nickel ions sorption. *Bioresource Technology*, 102(3), 2821-2828.
- [87] Cestari, A. R., Vieira, E. F., & Mota, J. A. (2008). The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads—The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 337-343.

- [88] Phuong, N. T. K. (2014). Entrapment of Mg– Al layered double hydroxide into alginate/polyvinyl alcohol beads for water remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1082-1087.
- [89] Lee, C. S., Gong, J., Huong, C. V., Oh, D. S., & Chang, Y. S. (2016). Macroporous alginate substrate-bound growth of Fe₀ nanoparticles with high redox activities for nitrate removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 298, 206-213.
- [90] Swain, S. K., Patnaik, T., Patnaik, P. C., Jha, U., & Dey, R. K. (2013). Development of new alginate entrapped Fe (III)–Zr (IV) binary mixed oxide for removal of fluoride from water bodies. *Chemical Engineering Journal*, 215, 763-771.
- [91] Prabhu, S. M., & Meenakshi, S. (2015). Novel one-pot synthesis of dicarboxylic acids mediated alginate–zirconium biopolymeric complex for defluoridation of water. *Carbohydrate polymers*, 120, 60-68.
- [92] Mandal, S., Patil, V. S., & Mayadevi, S. (2012). Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies. *Microporous and mesoporous materials*, 158, 241-246.
- [93] Pandi, K., & Viswanathan, N. (2015). Enhanced defluoridation and facile separation of magnetic nano-hydroxyapatite/alginate composite. *International journal of biological macromolecules*, 80, 341-349.
- [94] Sarker, A., Amirian, J., Min, Y. K., & Lee, B. T. (2015). HAp granules encapsulated oxidized alginate–gelatin–biphasic calcium phosphate hydrogel for bone regeneration. *International journal of biological macromolecules*, 81, 898-911.
- [95] Han, Y. U., Lee, C. G., Park, J. A., Kang, J. K., Lee, I., & Kim, S. B. (2012). Immobilization of layered double hydroxide into polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads for phosphate removal. *Environmental Engineering Research*, 17(3), 133-138.
- [96] Lee, C. G., & Kim, S. B. (2013). Magnetic alginate-layered double hydroxide composites for phosphate removal. *Environmental technology*, 34(19), 2749-2756.
- [97] Jung, K. W., Jeong, T. U., Kang, H. J., & Ahn, K. H. (2016). Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Bioresource technology*, 211, 108-116.

- [98] Van Beinum, W., Meeussen, J. C., & Van Riemsdijk, W. H. (2006). Competitive sorption and diffusion of chromate and sulphate in a flow system with goethite in gel beads. *Journal of contaminant hydrology*, 86(3-4), 262-278.
- [99] Lee, H., Kim, D., Kim, J., Ji, M. K., Han, Y. S., Park, Y. T., ... & Choi, J. (2015). As (III) and As (V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads. *Journal of hazardous materials*, 292, 146-154.
- [100] Basu, H., Singhal, R.K., Pimple, M.V., and Reddy, A.V.R. (2015). Arsenic Removal from Groundwater by Goethite Impregnated Calcium Alginate Beads. *Water. Air. Soil Pollut.* 226, 1–11.
- [101] Lee, C. G., Park, J. A., Lee, I., Kang, J. K., Yoon, S. Y., & Kim, S. B. (2013). Preparation of magnetic alginate-layered double hydroxide composite adsorbents and removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Water Science and Technology: Water Supply*, 13(3), 846-853.
- [102] Šillerová, H., Komárek, M., Liu, C., Poch, J., & Villaescusa, I. (2015). Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr (VI) removal from solutions. *International journal of biological macromolecules*, 80, 260-270.
- [103] Yan, Y., Zhang, Z., Stokes, J. R., Zhou, Q. Z., Ma, G. H., & Adams, M. J. (2009). Mechanical characterization of agarose micro-particles with a narrow size distribution. *Powder Technology*, 192(1), 122-130.
- [104] Lupo, B., Maestro, A., Gutiérrez, J. M., & González, C. (2015). Characterization of alginate beads with encapsulated cocoa extract to prepare functional food: Comparison of two gelation mechanisms. *Food Hydrocolloids*, 49, 25-34.
- [105] Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., Mäkilä, E., & Salonen, J. (2013). Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads. *Carbohydrate Polymers*, 93(1), 291-299.
- [106] Boissière, M., Tournette, A., Devoisselle, J. M., Di Renzo, F., & Quignard, F. (2006). Pillaring effects in macroporous carrageenan-silica composite microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(1), 109-116.

- [107] Lee, B. H., Li, B., & Guelcher, S. A. (2012). Gel microstructure regulates proliferation and differentiation of MC3T3-E1 cells encapsulated in alginate beads. *Acta biomaterialia*, 8(5), 1693-1702.
- [108] Chan, E.S., Wong, S.L., Lee, P.P., Lee, J.S., Ti, T.B., Zhang, Z., Poncelet, D., Ravindra, P., Phan, S.H. and Yi, Z.H., “Effects of starch filler on the physical properties of lyophilized calcium–alginate beads and the viability of encapsulated cells”, *Carbohydrate Polymers*, V. 83, (2011), 225 – 232.
- [109] Abd Rahim, S. N., Sulaiman, A., Hamzah, F., Hamid, K. H. K., Rodhi, M. N. M., Musa, M., & Edama, N. A. (2013). Enzymes encapsulation within calcium alginate-clay beads: Characterization and application for cassava slurry saccharification. *Procedia Engineering*, 68, 411-417.
- [110] Wang, Y., Chen, H., Wang, J., & Xing, L. (2014). Preparation of active corn peptides from zein through double enzymes immobilized with calcium alginate–chitosan beads. *Process Biochemistry*, 49(10), 1682-1690.
- [111] Zhang, J., Wang, Q., & Wang, A. (2010). In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite nanocomposite beads as drug-controlled release matrices. *Acta Biomaterialia*, 6(2), 445-454.
- [112] El-Aassar, M. R., Hafez, E. E., El-Deeb, N. M., & Fouda, M. M. (2014). Microencapsulation of lectin anti-cancer agent and controlled release by alginate beads, biosafety approach. *International journal of biological macromolecules*, 69, 88-94.
- [113] Charkhi, A., Kazemeini, M., Ahmadi, S. J., & Kazemian, H. (2012). Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. *Powder Technology*, 231, 1-6.
- [114] Hosseini-Bandegharai, A., Hosseini, M. S., Sarw-Ghadi, M., Zowghi, S., Hosseini, E., & Hosseini-Bandegharai, H. (2010). Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of Cr (VI) sorption into toluidine blue o-impregnated XAD-7 resin beads and its application for the treatment of wastewaters containing Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 190-198.
- [115] Dwivedi, C., Kumar, A., Juby, K. A., Kumar, M., Wattal, P. K., & Bajaj, P. N. (2012). Preparation and evaluation of alginate-assisted spherical resorcinol–formaldehyde resin

beads for removal of cesium from alkaline waste. *Chemical engineering journal*, 200, 491-498.

[116] Hassan, A. F., Abdel-Mohsen, A. M., & Elhadidy, H. (2014). Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *International journal of biological macromolecules*, 68, 125-130.

[117] Bezbaruah, A. N., Krajangpan, S., Chisholm, B. J., Khan, E., & Bermudez, J. J. E. (2009). Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1339-1343.

[118] Wu, D., Zhao, J., Zhang, L., Wu, Q., & Yang, Y. (2010). Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads. *Hydrometallurgy*, 101(1-2), 76-83.

[119] Bezbaruah, A. N., Krajangpan, S., Chisholm, B. J., Khan, E., & Bermudez, J. J. E. (2009). Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1339-1343.

[120] Sujana, M. G., Mishra, A., & Acharya, B. C. (2013). Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies. *Applied Surface Science*, 270, 767-776.

[121] Sigdel, A., Park, J., Kwak, H., & Park, P. K. (2016). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 35, 277-286.

[122] Oladipo, A. A., & Gazi, M. (2014). Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: optimization and modelling using non-linear regression technique. *Journal of Water Process Engineering*, 2, 43-52.

[123] Benhouria, A., Islam, M. A., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., & Hameed, B. H. (2015). Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical engineering journal*, 270, 621-630.

[124] Barreca, S., Orecchio, S., & Pace, A. (2014). The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies. *Applied Clay Science*, 99, 220-228.

[125] Ely, A. (2010). *Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : Application au traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Limoges).

- [126] Tuğcu-Demiröz, F., Acartürk, F., Takka, S., & Konuş-Boyunağa, Ö. (2007). Evaluation of alginate based mesalazine tablets for intestinal drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 67(2), 491-497.
- [127] Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., & Darragi, F. (2012). Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 403, 69-78.
- [128] Lencina, M. M., Andreucetti, N. A., Gómez, C. G., & Villar, M. A. (2013). Recent studies on alginates based blends, composites, and nanocomposites. In *Advances in Natural Polymers*, 193-254.
- [129] Grasdalen, H., Larsen, B., & Smisrod, O. (1981). ¹³C-NMR studies of monomeric composition and sequence in alginate. *Carbohydrate Research*, 89(2), 179-191.
- [130] Rafiee, A., Alimohammadian, M. H., Gazori, T., Riazi-rad, F., Fatemi, S. M. R., Parizadeh, A., A., Haririan, I., & Havaskary, M. (2014). Comparison of chitosan, alginate and chitosan/alginate nanoparticles with respect to their size, stability, toxicity and transfection. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 4(5), 372-377.
- [131] Gacesa, P. (1988). Alginates. *Carbohydrate polymers*, 8(3), 161-182.
- [132] Goh, C. H., Heng, P. W. S., & Chan, L. W. (2012). Alginates as a useful natural polymer for microencapsulation and therapeutic applications. *Carbohydrate polymers*, 88(1), 1-12.
- [133] Draget, K. I., Skjåk-Bræk, G., & Smidsrød, O. (1997). Alginate based new materials. *International journal of biological macromolecules*, 21(1-2), 47-55.
- [134] Haug, A., Larsen, B., & Smidsrod, O. (1967). Alkaline degradation of alginate. *Acta Chemica Scandinavica*, 21(10), 2859-2870.
- [135] Perez, R., Kaas, R., Campello, F., Arbault, S., & Barbaroux, O. (1992). *La culture des algues marines dans le monde*. Editions IFREMER.
- [136] Khotimchenko, Y. S., Kovalev, V. V., Savchenko, O. V., & Ziganshina, O. A. (2001). Physical-chemical properties, physiological activity, and usage of alginates, the polysaccharides of brown algae. *Russian Journal of Marine Biology*, 27(1), S53-S64.

- [137] Oberyukhtina, I. A., Bogolitsyn, K. G., & Popova, N. P. (2001). Physicochemical properties of solutions of sodium alginate extracted from brown algae *Laminaria digitata*. *Russian journal of applied chemistry*, *74*(10), 1645-1649.
- [138] Drury, J. L., Dennis, R. G., & Mooney, D. J. (2004). The tensile properties of alginate hydrogels. *Biomaterials*, *25*(16), 3187-3199.
- [139] Klimiuk, E., & Kuczajowska-Zadrozna, M. (2002). The effect of poly (vinyl alcohol) on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents. *Polish Journal of environmental studies*, *11*(4), 375-384.
- [140] Hui, B., Zhang, Y., & Ye, L. (2015). Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb (II) removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 868-876.
- [141] Agulhon, P., Robitzer, M., Habas, J. P., & Quignard, F. (2014). Influence of both cation and alginate nature on the rheological behavior of transition metal alginate gels. *Carbohydrate Polymers*, *112*, 525-531.
- [142] Bierhalz, A. C., da Silva, M. A., Braga, M. E., Sousa, H. J., & Kieckbusch, T. G. (2014). Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. *LWT-Food Science and Technology*, *57*(2), 494-501.
- [143] Das, B., Dutta, S., Nayak, A. K., & Nanda, U. (2014). Zinc alginate-carboxymethyl cashew gum microbeads for prolonged drug release: development and optimization. *International journal of biological macromolecules*, *70*, 506-515.
- [144] Kaklamani, G., Cheneler, D., Grover, L. M., Adams, M. J., & Bowen, J. (2014). Mechanical properties of alginate hydrogels manufactured using external gelation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, *36*, 135-142.
- [145] Braccini, I., Grasso, R. P., & Pérez, S. (1999). Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydrate Research*, *317*(1-4), 119-130.
- [146] Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., Funami, T., Williams, P. A., & Li, L. (2007). Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate. *The Journal of Physical Chemistry B*, *111*(10), 2456-2462.

- [147] Chabane, L. (2017). *Etude physico-mécanique des billes gélifiantes Composite à base de montmorillonites ponter, d'alginate et de PVA : Application à L'adsorption dynamique de polluantes organique sur lit fixe*. (Doctoral dissertation, Blida).
- [148] Satoh, K., "Poly(vinyl alcohol) (PVA): Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2014), 1 – 6.
- [149] Batis, H., & Chastrette, M. (2004). La catalyse : de Berzelius au Traité de Grignard. *L'actualité chimique*, 276, 52-58.
- [150] Imelik, B., & Vedrine, J. C. (Eds.). (2013). *Catalyst characterization: physical techniques for solid materials*. Springer Science & Business Media.
- [151] Haruta, M., Lemaitre, J., Delannay, F., & Delmon, B. (1984). Preparation and properties of colloidal spherical particles of molybdenum and cobalt sulfides. *Journal of colloid and interface science*, 101(1), 59-71.
- [152] Andres, M., Charcosset, H., Chiche, P., Davignon, L., Djega-Mariadassou, G., Joly, J. P., & Prégermain, S. (1983). Catalysis of coal hydroliquefaction by synthetic iron catalysts. *Fuel*, 62(1), 69-72.
- [153] Gushee, B. E., Katz, L., & Ward, R. (1957). The Preparation of a Barium Cobalt Oxide and other Phases with Similar Structures^{1, 2}. *Journal of the American Chemical Society*, 79(21), 5601-5603.
- [154] Sis, L. B., Wirtz, G. P., & Sorenson, S. C. (1973). Structure and properties of reduced LaCoO₃. *Journal of Applied Physics*, 44(12), 5553-5559.
- [155] Mona, J., Kale, S. N., Gaikwad, A. B., Murugan, A. V., & Ravi, V. (2006). Chemical methods to synthesize FeTiO₃ powders. *Materials Letters*, 60(11), 1425-1427.
- [156] Shishido, T., Yamamoto, M., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., ... & Takehira, K. (2006). Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: General*, 303(1), 62-71.
- [157] Calvino-Casilda, V., Martin-Aranda, R., Sobczak, I., & Ziolk, M. (2006). Modification of acid–base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports. *Applied Catalysis A: General*, 303(1), 121-130.

- [158] Jiang, S. P. (2006). A review of wet impregnation—an alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. *Materials Science & Engineering A*, 418(1-2), 199-210.
- [159] Bond, G. C., & Tahir, S. F. (1991). Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis*, 71(1), 1-31.
- [160] Amara, M., Bettahar, M., Gengembre, L., & Olivier, D. (1987). Preparation, spectroscopic characterization and stability of silica-supported copper (I) species. *Applied catalysis*, 35(1), 153-168.
- [161] Chen, M., Zheng, H., Shi, C., Zhou, R., & Zheng, X. (2005). Synthesis of nanoparticle Ce–Mg–O mixed oxide as efficient support for methane oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237(1-2), 132-136.
- [162] Le Bihan, L., Mauchaussé, C., Payen, E., & Grimblot, J. (1999). Use of ammonium tetrathiomolybdate as a new precursor for the preparation of hydrodesulfurization catalysts by a sol-gel method. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 127, pp. 105-112). Elsevier.
- [163] Capek, I. (2004). Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in colloid and interface science*, 110(1-2), 49-74.
- [164] Lawrence, M. J., & Rees, G. D. (2000). Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced drug delivery reviews*, 45(1), 89-121.
- [165] Gallagher, P. K., & Johnson Jr, D. W. (1972). Kinetics of the formation of BaSnO₃ from barium carbonate and tin (IV) oxide or oxalate precursors. *Thermochimica Acta*, 4(3-5), 283-289.
- [166] Tanaka, Y., Takeguchi, T., Kikuchi, R., & Eguchi, K. (2005). Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A: General*, 279(1-2), 59-66.
- [167] Ponc, V., & Bond, G. C. (1996). Alloys in Catalysis. *Platinum Metals Rev*, 40(2), 70-71.
- [168] Bye, G. C., McEvoy, M., & Malati, M. A. (1982). Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution by five silica samples. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 32(7-12), 781-789.

- [169] Lahbabi, N., Rais, Z., Hajjaji, M., & Kacim, S. (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), 14-24.
- [170] Gaffour, H., & Mokhtari, M. (2016). Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 42(6), 6025-6038.
- [171] Ayral, C. (2009). *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif* (Doctoral dissertation, Toulouse).
- [172] Martínez, F., Calleja, G., Melero, J. A., & Molina, R. (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 60(3-4), 181-190.
- [173] Idrissi, M., Miyah, Y., Chaouch, M., El Ouali Lalami, A., Lairini, S., Nenov, V., & Zerrouq, F. (2014). CWPO du phenol, utilisant des catalyseurs a base de manganese (CWPO of phenol Using manganese-based catalysts). *Journal of Materials and Environmental Science*, 5, 2309-2313.
- [174] Fajerwerg, K., Foussard, J. N., Perrard, A., & Debellefontaine, H. (1997). Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM-5. *Water Science and Technology*, 35(4), 103-110.
- [175] Zerrouq, F., Kherbeche, A., Chaqroune, A., & Barrault, J. (2001). "Oxydation catalytique par H_2O_2 du phénol en milieu aqueux dilué en présence des catalyseurs Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 et CuO supportés sur TiO_2 . *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 26, 203-210.
- [176] Zrnčević, S., & Gomzi, Z. (2005). CWPO: An environmental solution for pollutant removal from wastewater. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(16), 6110-6114.
- [177] Matos, J., Laine, J., & Herrmann, J. M. (1998). Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18(3-4), 281-291.
- [178] Tryba, B., Morawski, A. W., Inagaki, M., & Toyoda, M. (2006). The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H_2O_2 on TiO_2 , Fe– TiO_2 and Fe–C– TiO_2 photocatalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, 63(3-4), 215-221.

- [179] Rodríguez, M., Abderrazik, N. B., Contreras, S., Chamarro, E., Gimenez, J., & Esplugas, S. (2002). Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(2), 131-137.
- [180] Radji, G. *Synthèse et caractérisation de phases HDL et de leurs oxydes : applications catalytiques* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Mohamed Boudiaf d'Oran).
- [181] Alejandre, A., Medina, F., Fortuny, A., Salagre, P., & Sueiras, J. E. (1998). Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1), 53-67.
- [182] Alejandre, A., Medina, F., Salagre, P., Fabregat, A., & Sueiras, J. E. (1998). Characterization and activity of copper and nickel catalysts for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18(3-4), 307-315.
- [183] Timofeeva, M. N., Khankhasaeva, S. T., Badmaeva, S. V., Chuvilin, A. L., Burgina, E. B., Ayupov, A. B., ... & Kulikova, A. V. (2005). Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59(3-4), 243-248.
- [184] Crowther, N., & Larachi, F. (2003). Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation. *Applied Catalysis B : Environmental*, 46(2), 293-305.
- [185] Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M., & Bergaya, F. (1998). Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (AlCu)-pillared clays. *Applied Catalysis B : Environmental*, 15(3-4), 269-274.
- [186] De Los Monteros, A. E., Lafaye, G., Cervantes, A., Del Angel, G., Barbier Jr, J., & Torres, G. (2015). Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides. *Catalysis Today*, 258, 564-569.
- [187] Abdellaoui, M., Barrault, J., Bouchoule, C., Srasra, N. F., & Bergaya, F. (1999). Oxydation catalytique du Phénol par le peroxyde d'hydrogène en présence d'argiles pontées par des espèces mixtes [Al-Cu]. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(3), 419-429.

- [188] Shie, J. L., Chang, C. Y., Chen, J. H., Tsai, W. T., Chen, Y. H., Chiou, C. S., & Chang, C. F. (2005). Catalytic oxidation of naphthalene using a Pt/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3-4), 289-297.
- [189] Aranda, A., Agouram, S., López, J. M., Mastral, A. M., Sellick, D. R., Solsona, B., Taylor, S. H., & García, T. (2012). Oxygen defects: The key parameter controlling the activity and selectivity of mesoporous copper-doped ceria for the total oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 77-88.
- [190] Zhou, Z., Yu, Y., Qin, J., Zhang, J., Cheng, F., & Wu, W. (2017). Liquid-phase oxidation of naphthalene with H₂O₂ in the presence of ordered mesoporous V-m-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Chemical Sciences*, 129(9), 1373-1380.
- [191] Liu, M., Wu, X., Liu, S., Gao, Y., Chen, Z., Ma, Y., Ran, R., & Weng, D. (2017). Study of Ag/CeO₂ catalysts for naphthalene oxidation: Balancing the oxygen availability and oxygen regeneration capacity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 231-240.
- [192] Garcia, T., Solsona, B., & Taylor, S. H. (2006). Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), 92-99.
- [193] Tuhkanen T.A. & Beltrán F.J. (1995) « Intermediates of the oxidation of naphthalene in water with the combination of hydrogen peroxide and UV radiation ». *Chemosphere*, 30 (8), 1463-1475.
- [194] Hykrdová, L., Jirkovský, J., Mailhot, G., & Bolte, M. (2002). Fe (III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalysed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151(1-3), 181-193.
- [195] Yoshikawa, T., Tago, T., Nakamura, A., Konaka, A., Mukaida, M., & Masuda, T. (2011). Investigation of reaction routes for direct conversion of glycerol over zirconia–iron oxide catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 37(9), 1247-1256.
- [196] Wang, X., Zhao, J., Hou, X., Wang, F., & Tang, C. (2011). Preparation and properties of zirconia nanotube-supported zirconium sulfate catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 104(1), 227-234.

- [197] Srilakshmi, C., Ramesh, K., Nagaraju, P., Lingaiah, N., & Sai Prasad, P. S. (2006). Studies on preparation, characterization and ammoxidation functionality of zirconium phosphate-supported V_2O_5 catalysts. *Catalysis letters*, *106*(3), 115-122.
- [198] Zhang, H. J., Ma, H. F., Zhang, H. T., Ying, W. Y., & Fang, D. Y. (2012). Effect of incorporation manner of Zr promoter on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Coal Science and Engineering (China)*, *18*(2), 182-187.
- [199] Xiao-Chuan, Z., Jun, L., Kai-Yun, S., Gui-Jie, L., & Xiang-Kai, F. (2012). Organic-Inorganic Hybrid Support-Zirconium Poly (Styrene-Phenylvinylphosphonate)-Phosphate: Application for Heterogeneous Olefin Epoxidation. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, *28*(5), 1031-1037.
- [200] Ali, T. T., Narasimharao, K., Ahmed, N. S., Basahel, S., Al-Thabaiti, S., & Mokhtar, M. (2014). Nanosized iron and nickel oxide zirconia supported catalysts for benzylolation of benzene: Role of metal oxide support interaction. *Applied Catalysis A: General*, *486*, 19-31.
- [201] Fumoto, E., Tago, T., & Masuda, T. (2006). Production of lighter fuels by cracking petroleum residual oils with steam over zirconia-supporting iron oxide catalysts. *Energy & fuels*, *20*(1), 1-6.
- [202] Al-Dossary, M., Ojeda, M., & Fierro, J. L. G. (2015). Syngas conversion to hydrocarbons on zirconia-supported iron catalysts. *Catalysis Letters*, *145*(5), 1126-1137.
- [203] Sable, S. S., Shah, K. J., Chiang, P. C., & Lo, S. L. (2018). Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by advanced oxidation processes (AOPs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *91*, 434-440.
- [204] Boot, L. A., Van Dillen, A. J., Geus, J. W., & Van Buren, F. R. (1996). Iron-based dehydrogenation catalysts supported on zirconia. II. The behavior in the dehydrogenation of 1-butene. *Journal of Catalysis*, *163*(1), 195-203.
- [205] Sadiq, M., Zamin, G., & Ilyas, R. M. (2014). Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Supported on Zirconia and Its Application in the Gas-Phase Oxidation of Cyclohexanol to Cyclohexanone. *Modern Research in Catalysis*, *2014*.
- [206] Wu, H., Dou, X., Deng, D., Guan, Y., Zhang, L., & He, G. (2012). Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental technology*, *33*(14), 1545-1552.

- [207] Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., & Bollinger, J. C. (2002). Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of colloid and interface science*, 255(1), 52-58.
- [208] Chabane, L., Cheknane, B., Zermane, F., Bouras, O., & Baudu, M. (2017). Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 120, 291-302.
- [209] Rouessac, F., Rouessac, A., & Daniel Cruché. (2004). *Analyse chimique*. Dunod.
- [210] Jayson, G. G., Lawless, T. A., & Fairhurst, D. (1982). The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 86(2), 397-410.
- [211] Haddou, M. (2010). *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).
- [212] Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., & Basly, J. P. (2010). Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*, 350(1), 315-319.
- [213] Son, P. A., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2014). Preparation of zirconium carbonate as water-tolerant solid base catalyst for glucose isomerization and one-pot synthesis of levulinic acid with solid acid catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111(1), 183-197.
- [214] Zhao, Y., Li, W., Zhang, M., & Tao, K. (2002). A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia. *Catalysis Communications*, 3(6), 239-245.
- [215] Towe, K. M., & Bradley, W. F. (1967). Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides". *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(3), 384-392.
- [216] Weidler, P. G. (1997). BET sample pretreatment of synthetic ferrihydrite and its influence on the determination of surface area and porosity. *Journal of Porous Materials*, 4(3), 165-169.

- [217] Clausen, L., & Fabricius, I. (2000). BET measurements: outgassing of minerals. *Journal of colloid and interface science*, 227(1), 7-15.
- [218] Scheinost, A. C., Abend, S., Pandya, K. I., & Sparks, D. L. (2001). Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 35(6), 1090-1096.
- [219] Cornell, R. M., & Schindler, P. W. (1980). Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe (III) hydroxide. *Colloid and Polymer Science*, 258(10), 1171-1175.
- [220] Geelhoed, J. S., Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (1997). Phosphate and sulfate adsorption on goethite: single anion and competitive adsorption. *Geochimica et cosmochimica acta*, 61(12), 2389-2396.
- [221] 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 A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 234(1-3), 71-75.
- [222] Puccia, V., Luengo, C., & Avena, M. (2009). Phosphate desorption kinetics from goethite as induced by arsenate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1-3), 221-227.
- [223] Kim, J., Li, W., Philips, B. L., & Grey, C. P. (2011). Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a 31 P NMR study. *Energy & Environmental Science*, 4(10), 4298-4305.
- [224] Wang, X., McDonald, R. G., Hart, R. D., Li, J., & Van Riessen, A. (2014). Acid resistance of goethite in nickel laterite ore from Western Australia. Part II. Effect of liberating cementations on acid leaching performance. *Hydrometallurgy*, 141, 49-58.
- [225] Ely, A. (2010). Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse. Université de Limoges.
- [226] Mostafa, A. M., & Mwafy, E. A. (2020). Synthesis of ZnO/CdO thin film for catalytic degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Structure*, 1221, 128872.
- [227] Chen, H., Sun, Z., Yang, Z., Zhang, Z., Wang, J., Feng, M., & Yang, Q. (2017). Degradation of 3, 4-dichlorobenzotrifluoride by the Fenton-like process using zirconia-

coated magnetite magnetic nanoparticles as an effective heterogeneous catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(22), 18575-18584.

[228] Chen, D., Chen, S., Jiang, Y., Xie, S., Quan, H., Hua, L., Luo, X., & Guo, L. (2017). Heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-MOF derived magnetic carbon nanocomposites for degradation of 4-nitrophenol. *Royal Society of Chemistry advances*, 7(77), 49024-49030.

[229] Gopalakrishnan, R., Loganathan, B., Dinesh, S., & Raghu, K. (2017). Strategic green synthesis, characterization and catalytic application to 4-nitrophenol reduction of palladium nanoparticles. *Journal of Cluster Science*, 28(4), 2123-2131.

[230] Ma, M., Yang, Y., Li, W., Feng, R., Li, Z., Lyu, P., & Ma, Y. (2019). Gold nanoparticles supported by amino groups on the surface of magnetite microspheres for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of materials science*, 54(1), 323-334.

[231] Fang, J., Chen, X., Wu, Y., & Liu, H. (2020). Facile and green synthesis of Au nanorods/graphene oxide nanocomposite with excellent catalytic properties for reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Science*, 55(14), 5880-5891.

[232] Wang, Y., He, L., Lv, G., & Sun, X. (2021). Experimental and theoretical insights into the RCS-Involved electro-catalytic transformation of 4-nitrophenol. *Chemosphere*, 262, 128015.

[233] Othman, I., Abu Haija, M., & Banat, F. (2019). Catalytic properties of phosphate-coated CuFe_2O_4 nanoparticles for phenol degradation. *Journal of nanomaterials*, 2019.

[234] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243.

[235] Hermosilla, D., Cortijo, M., & Huang, C. P. (2009). The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 637-646.

[236] Nezamzadeh-Ejehieh, A., & Ghanbari-Mobarakeh, Z. (2015). Heterogeneous photodegradation of 2, 4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 21, 668-676.

[237] Brown, G. S., Barton, L. L., & Thomson, B. M. (2003). Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management*, 23(8), 737-740.

- [238] Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., & Camel, V. (2005). Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59(10), 1427-1437.
- [239] Lundstedt, S., Persson, Y., & Öberg, L. (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65(8), 1288-1294.
- [240] Ferrarese, E., Andreottola, G., & Oprea, I. A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139.
- [241] Hykrdová, L., Jirkovský, J., Mailhot, G., & Bolte, M. (2002). Fe (III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalysed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 151(1-3), 181-193.
- [242] Xu, G. T., Zigler Jr, J. S., & Lou, M. F. (1992). Establishment of a naphthalene cataract model in vitro. *Experimental eye research*, 54(1), 73-81.
- [243] Xu, G. T., Zigler, J. S., & Lou, M. F. (1992). The possible mechanism of naphthalene cataract in rat and its prevention by an aldose reductase inhibitor (ALØ1576). *Experimental eye research*, 54(1), 63-72.
- [244] Pramauro, E., Prevot, A. B., Vincenti, M., & Gamberini, R. (1998). Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: effect of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 36(7), 1523-1542.
- [245] Tuula, A. T., & Fernando, J. B. (1995). Intermediates of the oxidation of naphthalene in water with the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*, 30(8), 1463-1475.

