

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DE BLIDA-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Laboratoire : Eau, environnement et développement durable (EEDD)

**Laboratoire : Chimie physique des interfaces des matériaux appliquées à
l'environnement**

Intitulé du mémoire

**Elaboration des grains catalytiques à base de
zirconium et d'oxyhydroxydes de fer pour
l'élimination des polluants organiques**

Présenté par :

LEBEL BACHIR

NOUI MOHAMED

Promoteur : B.CHEKNANE

Co-Promoteur : H.LOUMI

Année universitaire 2018- 2019

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة الأكسدة الحفازة للنيتروفينول 4 و النفثالين في الحفز غير المتجانس ، في وجود بيروكسيد الهيدروجين. تعتمد المحفزات المحددة على هيدروكسيد الحديد ومسحوق الزركونيوم ثم تتحول إلى حبوب من خلال عملية التحبيب الرطب بمعدل القص العالي. تم تقييم الأداء الحفزي لمحفزات الحبوب في تفاعل التحلل من 4-نتروفينول ونافتالين في نظام أحادي المكون والخليط الثنائي. فيما يتعلق بالنشاط الحفاز للعوامل الحفازة المختلفة، في تفاعلات الأكسدة الحفزية في نظام أحادي المكون، وجد أن النشاط أكثر أهمية للوسيط المحايد من الوسائط الحمضية والأساسية لتدهور 4-NP، بالإضافة إلى أن معدل تحويل 4-NP الأمثل هو 92.74 % و $[4-NP] = 11 \text{ mg / L}$. فيما يتعلق بالنفثالين، فقد وجد أن النشاط أكثر أهمية بالنسبة للوسائط الحمضية ذات معدل تحويل مثالي يبلغ 90.55 % و $[NAP] = 17 \text{ mg/L}$ للمحفز $[Zr\% \text{ Fe} + 75\% \text{ HFO} 25]$. التطبيق في مزيج ثنائي من أزواج (NAP / 4-NP) و (4-NP / NAP) من نسب كتل مختلفة، أظهرت النتائج التجريبية الرئيسية أفضل تحويل 91.75 % في الوسط الحمضي و 79.6 % في الوسط الأساسي للمحفز $[Zr\% \text{ Fe} + 75\% \text{ HFO} 25]$.

الكلمات المفتاحية: أوكسي هيدروكسيد، الزركونيوم، التحبيب، الحفز، 4-NP، النفثالين.

RESUME

L'objectif essentiel de ce travail est l'étude de l'oxydation catalytique du 4-nitrophénol et naphthalène en catalyse hétérogène, en présence de peroxyde d'hydrogène. Les catalyseurs choisis sont à base des (oxy)hydroxyde de fer et de zirconium en poudre puis transformer en grain à partir de procédé de la granulation humide à haut taux de cisaillement. Les performances catalytiques des catalyseurs en grain ont été évaluées dans la réaction de dégradation de 4-nitrophénol et de naphthalène en système monocomposé simple et en mélange binaire. Sur le plan de l'activité catalytique des différents catalyseurs, dans les réactions d'oxydation catalytique en système monocomposé simple on constate que l'activité est plus importante pour les milieux neutre que les milieux acide et basique pour la dégradation de 4-NP, le taux de conversion optimal de 4NP est 92.74% à $[4NP] = 11 \text{ mg/L}$. concernant le naphthalène on constate que l'activité est plus importante pour les milieux acide avec un taux de conversion optimal de 90.55% à $[NAP] = 17 \text{ mg/L}$ pour le catalyseur $[HFO 25\% \text{ Fe} + 75\% \text{ Zr}]$. L'application en mélange binaire de deux couples (NAP/4-NP) et (4-NP /NAP) de différent rapport massiques les principaux résultats expérimentaux montrent la meilleure conversion de 91.75% en milieu acide et 79.62% dans le milieu basique pour le catalyseur $[HFO25\% \text{ Fe} + 75\% \text{ Zr}]$.

Mot clés : oxyhydroxide, zirconium, granulation, catalyse, 4NP, naphthalène.

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. The selected catalysts are based on (oxy) hydroxide iron and zirconium powder and then transform into grain from wet granulation process at high shear rate. The catalytic performances of the grain catalysts were evaluated in the degradation reaction of 4-nitrophenol and naphthalene in single-component system and binary mixture. As regards the catalytic activity of the various catalysts, in the catalytic oxidation reactions in single-component system it is found that the activity is more important for the neutral media than the acidic and basic media for the degradation of 4-NP, in addition the optimal 4NP conversion rate is 92.74% and $[4NP] = 11 \text{ mg / L}$. concerning naphthalene, it is found that the activity is more important for acidic media with an optimal conversion rate of 90.55% and $[NAP] = 17 \text{ mg / L}$ for the catalyst [HFO 25% Fe + 75% Zr]. The application in binary mixture of two pairs (NAP / 4-NP) and (4-NP / NAP) of different mass ratio the main experimental results show the best conversion of 91.75% in acid medium and 79.62% in the basic medium for the catalyst [HFO25% Fe + 75% Zr].

Key words: oxyhydroxide, zirconium, granulation, catalysis, 4NP, naphthalene.

REMERCIEMENTS

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

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire Eau Environnement et Développement Durable (EEDD) et Chimie physique des interfaces des matériaux appliquées à l'environnement (CPIMAE) de la Faculté de Technologie de l'Université Saad Dahlab-Blida1.

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

Nous tenons à témoigner notre profonde gratitude et sincères remerciement à Madame **Faiza ZERMANE** pour son aide précieuse, ses encouragements, ses qualités humaines et ses suggestions qu'elle nous faites pour l'amélioration de ce travail, à M^{elle} **LOUMI Hafsa** et qui nous énormément aidé et soutenu seconde après seconde dans cette étape très importante et pour les encouragements et la confiance qu'elles nous témoignés tout au long de cette recherche.

C'est un plaisir devoir d'exprimer notre gratitudes à tous les personnes ayant contribué, chacun à sa manière, pour le bon déroulement de notre formation.

Nous adressons nos vifs remerciements aux membres du jury qui nous ont faites l'honneur et d'accepté de juger ce travail.

Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail en plus particulier à : **Mme NADJET, Mme NAFISSA, Mme Zahira, Mr Mourad et Mr TAHAR**

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

Dédicace

A l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master,

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

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

A mes adorables soeurs ,Nesrine, Sara et khawla, vous trouvez dans ce travail l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude, et que dieu vous préserve bonne santé et longue vie.

A mes beaux-frères Mohamed, Merzak et sofiane pour leur aide pratique et moral

A mon cher binôme Mohamed NOUI, qui a eu la patience de me supporter durant ce mémoire.

A mes amis ;Abdelmalek, Halima,

A ma chère sœur Hafsa

A tout la promotion 2019

À tous ceux qui connu LEBEL Bachir

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents : en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation.

*À mes sœurs, **Amel, Kenza, Lina, Soulafa***

À toute la famille ;

*À mon frère **Bachir LEBEL***

*À tous mes amis ; **Yehia, Aissa, Hamza, Younes, Asma, Nouredine, Otmane, Salim, Sadek, Naceur et Youcef (que Dieu le protège).***

*A ma chère soeur **Hafsa***

A Tous la promotion 2019

*À tous ceux qui connu **Noui Mohamed***

TABLE DES MATIERS

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.1. Généralités sur les oxyhydroxydes de fer.....	3
1.1.1. Origine.....	3
1.1.2. Définition.....	4
1.1.3. Importance et intérêt des oxydes de fer.....	5
1.1.4. Classification des oxyhydroxydes de fer.....	6
1.2. Aperçu sur le procédé de granulation.....	9
1.2.1. Procédés de la granulation humide.....	9
1.3. Notions de base sur la catalyse hétérogène.....	12
1.3.1. Définition.....	12
1.3.2. Mécanismes réactionnels de la catalyse hétérogène.....	14
1.3.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	13
1.3.4. Classification des réactions catalysées.....	14
1.4. Les travaux réalisés dans le domaine de l'oxydation catalytique des phénols et naphthalène.....	15
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	18
2.1. Introduction.....	18
2.2. Préparation des oxyhydroxydes de fer en poudre.....	18
2.2.1. Goethite.....	18
2.2.2. Hydroxyde de Fer amorphe (HFO).....	18
2.3. Préparation des catalyseurs.....	19
2.3.1. Protocole de préparation des catalyseurs à base de goethite en poudre.....	19
2.3.2. Protocole de préparation des catalyseurs à base de HFO en poudre.....	19
2.4. Préparation des catalyseurs à base d'HFO et goethite et de zirconium sous forme grains.....	21
2.4.1. Méthode de préparation.....	22
2.5. Méthodes de caractérisation de différents supports préparés (en poudre et en grains).....	24
2.5.1. Mesure de la surface spécifique (BET).....	24
2.5.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	24
2.5.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	25

2.5.4. Test de friabilité.....	25
2.5.5. Test de tassement.....	26
2.5.6. Détermination du Point Zéro Charge (PZC).....	27
2.5.7. Spectrophotométrie UV-Visible.....	27
2.5.8. La chromatographie liquide haute performance.....	28
2.6. Application à la réaction d'oxydation.....	28
2.6.1. Aperçu sur les polluants utilisés.....	29
2.6.2. Réaction d'oxydation catalytique en systèmes monocomposés simples.....	30
2.6.3. Réaction d'oxydation catalytique en mélanges binaires.....	30
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	33
3.1. Introduction.....	33
3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	33
3.2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	33
3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
3.2.3. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	38
3.2.5. pH du point de charge zéro (pHpZC).....	40
3.2.5 Caractérisation des grains.....	42
3.3. Résultats de test catalytique.....	43
3.3.1. Système monocomposé simples.....	43
3.3.2. Système binaire.....	54
CONCLUSION.....	57
REFERANCES	

APPENDICE

A. Appareillages et matières premières

B. Les courbes d'étalonnage

C. Résultats de la quantité dégradée (courbes)

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer.....	4
Figure 1.2	Représentation schématique du l'octaèdre.....	5
Figure 1.3	Diagramme (E-pH) du système fer-eau.....	6
Figure 1.4	Structure de la goethite.....	7
Figure I.5	Procédé de granulation humide en lit fluidisé.....	10
Figure 1.6	Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement.....	11
Figure 1.7	Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonnée de réaction a : réaction non catalysée b : réaction catalysée.....	13
Figure 2.1	Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.....	21
Figure 2.2	Les étapes de la granulation humide de différents catalyseurs.....	23
Figure 2.3	Les grains catalytiques de différents diamètres.....	24
Figure 2.4	Schéma illustré le dispositif de la réaction d'oxydation catalytique.....	31
Figure 3.1	Spectres IRTF des (oxy)hydroxydes préparées.....	33
Figure 3.2	Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour goethite.....	34
Figure 3.3	Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour HFO.....	33
Figure 3.4	Images MEB montrant la morphologie des deux oxyhydroxydes de fer préparés A : Goethite ; B : HFO.....	35
Figure 3.5.	Images MEB montrant la morphologie des quatre supports A: 25GFe75Zr, B: 75GFe25Zr, C: 25HFe75Zr, D: 75HFe25Zr.....	36
Figure 3.6	Spectres MEB de différents supports sous forme grains A: 25GFe75Zr, B: 75GFe25Zr, C: 25HFe75Zr, D: 75HFe25Zr.....	37
Figure 3.7	pHpzc pour 75GFe25Zr	40
Figure 3.8	pHpzc pour 25GFe75Zr.....	40
Figure 3.9	pHpzc pour 50GFe50Zr.....	40
Figure 3.10	pHpzc pour Goethite.....	40
Figure 3.11	pHpzc pour 75HFe25Zr.....	41
Figure 3.12	pHpzc pour 25HFe75Zr.....	41
Figure 3.13	pHpzc pour 50HFe50Zr.....	41
Figure 3.14	pHpzc pour HFO.....	41

Figure 3.15	Effet de masse sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique.....	43
Figure 3.16	Effet de [4-NP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique.....	44
Figure 3.17	Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique à $0.4 < d < 1$	45
Figure 3.18	Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique à $1 < d < 2$	46
Figure 3.19	Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique à $2 < d < 2.5$	46
Figure 3.20	Histogramme de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7, T= 27°C Pendant un temps t=4h.....	48
Figure 3.21	Histogramme de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à pH= 7, T= 27°C Pendant un temps t=4h.....	48
Figure 3.22	Effet de masse sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique	50
Figure 3.23	Effet de [NAP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique.....	51
Figure 3.24	Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique à $0.4 < d < 1$	52
Figure 3.25	Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique à $1 < d < 2$	52
Figure 3.26	Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique à $2 < d < 2.5$	52
Figure 3.27	Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3, T= 27°C Pendant un temps t=4h.....	53
Figure 3.28	Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3, T= 27°C Pendant un temps t=4h.....	54
Figure 3.29	Le rendement de dégradation pour le mélange (4NP/NAP) à C4NP...	55
Figure 3.30	Le rendement de dégradation pour le mélange (NAP/4NP) à C4NP...	55
Figure 3.31	Le rendement de dégradation pour le mélange (4NP/NAP) à CNAP...	56
Figure 3.32	Le rendement de dégradation pour le mélange (NAP/4NP) à CNAP...	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer.....	8
Tableau 2.1	Présentation des différents catalyseurs préparés.....	20
Tableau 2.2	Conditions opératoires utilisées dans la granulation.....	22
Tableau 2.3	Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés.....	29
Tableau 2.4	Conditions expérimentales utilisées dans réaction compétitive des deux polluants.....	31
Tableau 3.1	Compositions minéralogiques des quatre catalyseurs obtenues par MEB/EDS.....	38
.Tableau 3.2	Valeurs de surface spécifique des catalyseurs préparés sous forme grains.....	39
Tableau 3.3	Valeurs de la surface spécifique de HFO et Goethite dans la littérature.....	39
Tableau 3.4	Valeurs des points isoélectriques de catalyseurs.....	42
Tableau 3.5	Résultats pharmaco-techniques.....	42
Tableau 3.6	Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du 4-Np.....	44
Tableau 3.7	Effet du pH sur le rendement de dégradation du 4-NP.....	47
Tableau 3.8	Paramètres d'analyse chromatographique.....	49
Tableau 3.9	Les sous-produits formés au cours de la dégradation du 4-nitrophénol avec leurs temps de rétention.....	49
Tableau3.10	Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du NAP.....	50
Tableau 3.11	Effet du pH sur le rendement de dégradation du NAP.....	53

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

BET : Brunauer Emmett et Teller

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Fe : Fer

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycyclique

HFO : Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite)

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

IC : Indice de Carr

IRFT : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

KBr : Bromure de potassium.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

pH : potentiel d'hydrogène.

pKa : constante de dissociation

P_{ZC} : le point de charge zéro.

Zr : Zirconium

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

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

% : Pourcentage.

°C : Degrés Celsius.

4-NP : 4-nitrophénol

NAP : Naphtalène

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Depuis la révolution industrielle, le monde entier a connu une industrialisation intensive. Ce développement industriel a causé l'apparition d'une variété des polluants organiques et de minéraux dans l'environnement. Ces produits endommageant la vie des êtres vivants. Nous pouvons les retrouver sous formes d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) notamment employés en agriculture ce qui altèrent la qualité des cours d'eau et des nappes souterraines vers lesquels ils sont entraînés. Ce peut être des métaux lourds, des produits inorganiques d'une source industrielle ou urbaine. D'autres parts, les pesticides avec leurs différentes formes, ainsi que les herbicides, les insecticides, fongicides etc. Sont utilisés par les agriculteurs. Cela crée une accumulation dans les sols et les nappes phréatiques d'où une pollution des cours d'eau, sous l'effet du ruissellement de l'eau et de l'infiltration dans le sous-sol.

Ces produits rejetés dans l'environnement par voie directe ou indirecte peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. Ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et toxiques parce qu'ils sont principalement des composés organiques phénoliques, des organochlorés, des organoazotés, des hydrocarbures, etc...

Le 4-nitrophénol (4-NP), est un exemple de polluant organique qui se trouve dans les eaux usées et les sols contaminés. Ce polluant rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur coloré et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthylparathion)

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

Les hydrocarbures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en particulier sont parmi les polluants les plus nuisibles pour l'environnement, leur élimination reste un objectif visé par beaucoup de spécialistes qui travaillent dans ce domaine. Ils sont connus pour

leurs toxicités et dangers pour l'environnement, et sont couramment retrouvés dans les effluents industriels. Le naphthalène est le plus léger des HAP, et est souvent rencontré dans les effluents industriels puisqu'il est très utilisé dans le domaine de la chimie de synthèse.

L'objectif de notre étude sera de synthétiser d'abord des catalyseurs sous forme des grains à base de mélange d'oxyhydroxydes de fer (particulièrement l'HFO et la goethite) et le zirconium ensuite tester ces supports dans l'oxydation catalytique du 4-nitrophenol et naphthalène.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré pour donner une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les catalyseurs à base d'oxyhydroxydes de fer et l'intérêt du développement de la technique de granulation adaptée aux ces supports.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Le mode opératoire, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, le catalyseur et réacteur catalytique utilisé y seront présentés :

- I. Synthèse des catalyseurs à base d'HFO et goethite et de zirconium sous forme grains à différents rapports.
- II. Caractérisation des supports solides élaborés par (IRTF, BET, MEB, pH_{pzc}).
- III. Application à :
 - la réaction catalytique du 4-nitrophénol
 - la réaction catalytique du naphthalène.
 - la réaction catalytique du mélange binaire (naphthalène/4-nitrophénol).

Le troisième chapitre présente les principaux résultats obtenus sur le rendement catalytique avec la variation des paramètres d'influence. Enfin nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE 1
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités sur les oxyhydroxydes de fer

1.1.1. Origine

Les oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes de fer naturel résultent essentiellement de l'altération des roches renfermant des minéraux ferromagnésiens. Ces oxydes sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières [1,2].

Les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'oxydes insolubles. Au niveau des sols, ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes. Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces [1].

Les oxyhydroxydes de fer sont très répandus dans les sols, ils contribuent à leur coloration. A température ambiante, la goethite et l'hématite sont stables, l'une ou l'autre de ces formes apparaissant suivant le degré d'humidité, alors que l'épidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés, ou il y a présence des ions Fe(II) dissous [3].

En milieu marin, les oxyhydroxydes de fer sont principalement identifiés dans les nodules ou couches de ferromanganèse se formant à l'interface sédiment/eau, généralement suite à des processus diagénétiques. Dans les milieux fluviaux, les oxyhydroxydes de fer sont amorphes ou peu ordonnés, comme la ferrihydrite et la ferroxhyte [4].

Il existe plusieurs modes de synthèse sont répertoriés dans la littérature, la Figure 1.2 résume les principales méthodes de synthèse et des oxydes et oxyhydroxydes de fer.

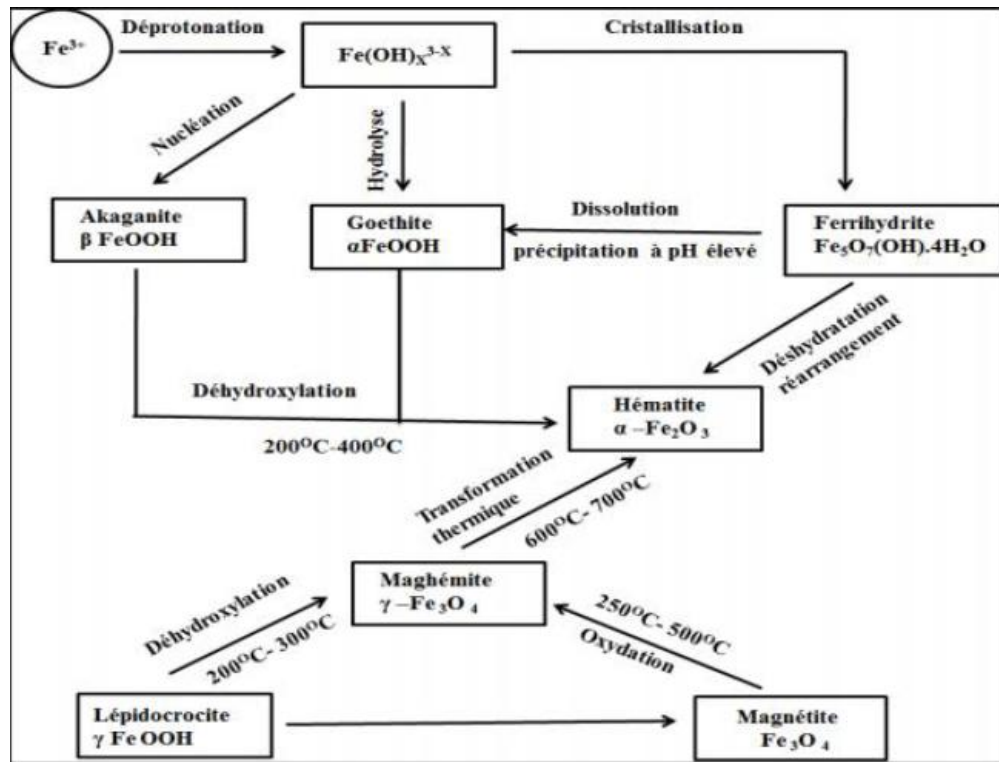


Figure 1.1: Présentation schématique des voies de transformation dans la famille des oxydes et oxyhydroxydes de fer [5]

1.1.2. 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)[6].

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

L'unité structurale des oxydes et oxyhydroxydes de fer est l'octaèdre $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ (Figure 1.2). Ces octaèdres peuvent être liés par leurs sommets, leurs arêtes ou leurs faces [7,8]. Les différences entre les oxydes et les oxyhydroxydes, résident dans le mode d'assemblage des unités octaédriques et dans le degré d'oxydation du fer.

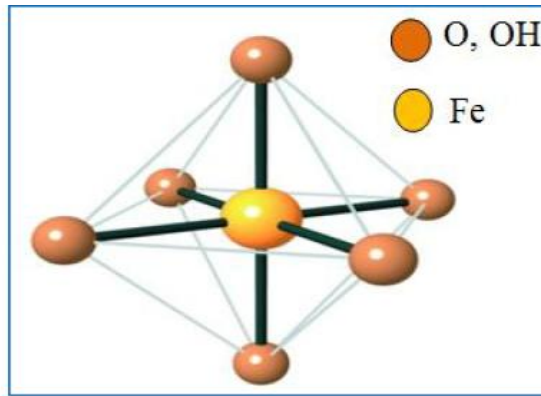


Figure 1.2 : Représentation schématique de l'octaèdre $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ [9].

1.1.3. Importance et intérêt des oxydes de fer

Près de 80 % des éléments chimiques sont en effet des métaux (sauf l'or) et tous se combinent de façons variées à l'oxygène. L'oxygène et les métaux, réunis, constituent près de 75 % de la masse de la croûte terrestre où le fer représente 5.9 % [10].

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) [11].

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

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

1.1.4. Classification des oxyhydroxydes de fer

Selon Guo et Barnard (2013), il existe 14 espèces d'oxydes de fer, dont 10 présentes dans la nature. Les plus abondantes sont la goethite ($\alpha - \text{FeOOH}$), l'hématite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4), suivies du ferrihydrite ($\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), la maghémite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) et la lépidocrocite ($\gamma - \text{FeOOH}$) [12].

Ces oxydes de fer sont responsables de la mobilité et du destin de nombreuses espèces chimiques dans les sols et aquatiques environnements grâce aux processus d'adsorption, en particulier sur la goethite et le ferrihydrite [12,13].

Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer sont stables en milieu alcalin et se produisent par précipitation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . La Figure 1.3 représente le diagramme potentiel-pH du système fer-eau. Il traduit l'existence de deux composés solides stables dans l'eau, la magnétite (Fe_3O_4) et la goethite ($\alpha - \text{FeOOH}$) qui sont couramment observées sur les matériaux ferreux enfouis. Généralement, à température ambiante, la goethite et l'hématite sont stables, alors que la lépidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés, où il y a présence des ions $\text{Fe}(\text{II})$ dissous [14,15].

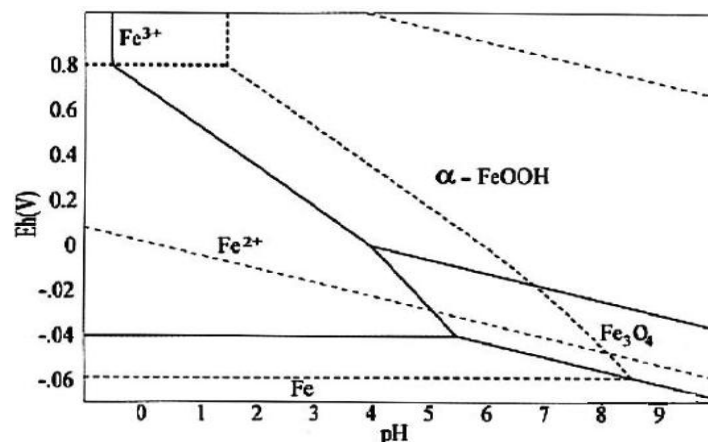


Figure 1.3 : Diagramme (E-pH) du système fer-eau [15].

A. La goethite

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

La précipitation de solutions de sels ferriques aboutit généralement à la formation d'un 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 [6].

La goethite appartient à la classe des hydroxydes elle est chimiquement constituée de fer, d'oxygène et d'hydrogène. Elle contient en général plus de 63% de fer. Elle cristallise dans le système orthorhombique le plus souvent en prismes, parfois très allongés et striés verticalement, moins fréquemment en formes aplaties, constituées de fines tablettes. [16]

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 [16].

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 [17].

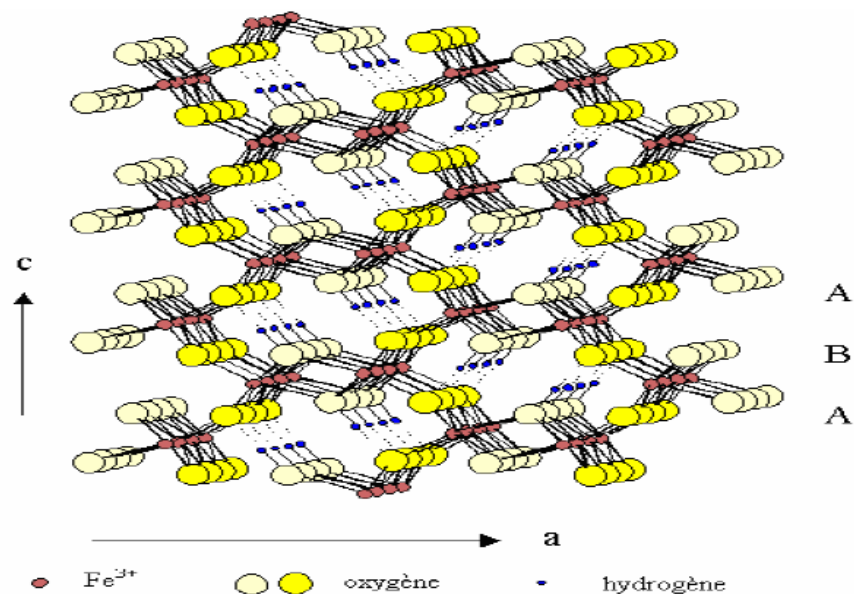


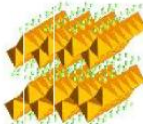
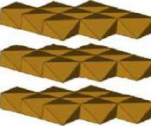
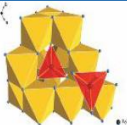

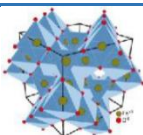
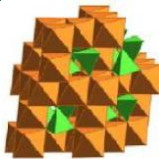


Figure 1.4 : Structure de la goethite $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$

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

Tableau 1.1 : Les oxydes et les oxyhydroxydes de fer

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

B. Hydroxide de fer amorphe (Ferrihydrite) ou HFO

La ferrihydrite est un oxyhydroxyde de fer (III), de structure désordonnée, rencontré couramment dans le milieu naturel (eaux, sols, sédiments). Elle précipite en milieu aqueux lorsqu'il y a une oxydation rapide de Fe^{2+} (soluble) et en Fe^{3+} (insoluble) ou par neutralisation rapide d'un milieu acide contenant du Fe^{3+} dissous. C'est un matériau nanocristallin intrinsèque [18]

Elle est souvent un précurseur important pour la formation des oxyhydroxydes comme la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19]. Les valeurs du produit de solubilité de la ferrihydrite sont dans le domaine de $37\sim 39$ [19].

La ferrihydrite est considérée comme une phase métastable par rapport à la goethite et l'hématite qui sont plus cristallines. Sa transformation en ces oxyhydroxydes plus stables est généralement associée à un relargage des éléments toxiques piégés à sa surface [20, 21].

1.2. Aperçu sur le procédé de granulation

Selon l'encyclopédie de la technologie pharmaceutique, la granulation est un procédé d'agrandissement de taille par lequel de petites particules s'agglomèrent dans de plus grands agrégats solides plus ou moins résistants et plus ou moins poreux appelés granulés ou grains [22].

Le procédé de la granulation des particules solides sous forme de poudre peut être divisé en deux principales catégories à savoir :

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

1.2.1. Procédés de la granulation humide

Dans le domaine 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 et agricoles sont le granulater à lit fluidisé et le mélangeur-granulateur [23].

A. Granulateur à lit fluidisé

La fluidisation est un procédé qui est utilisé depuis les années 1940. Elle est largement utilisée dans de nombreuses applications industrielles notamment dans l'industrie pharmaceutique grâce aux travaux de Wurster en 1960 [24].

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.7). La chaleur nécessaire pour évaporer le solvant est apportée par l'air de fluidisation. Cette technique a l'avantage de réaliser plusieurs opérations telles que le mouillage, le mélange et le séchage dans le même appareil.

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

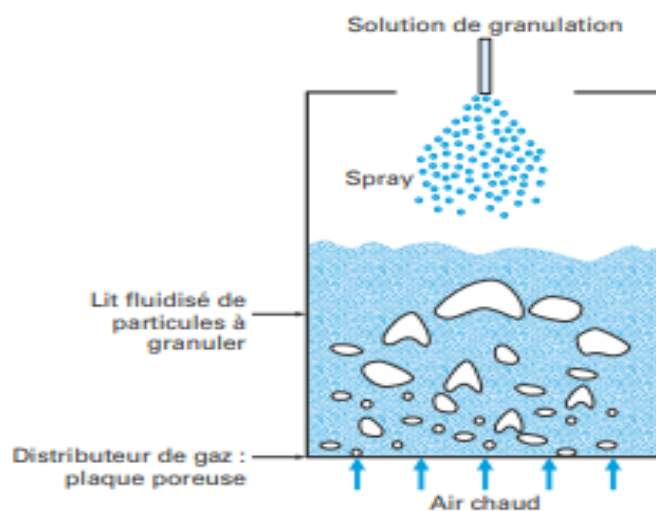


Figure 1.5 : Procédé de granulation humide en lit fluidisé

B. Mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement

Le premier mélangeur-granulateur utilisé dans l'industrie pharmaceutique, au début des années 1970, est celui de l'ödige .Ce mélangeur (figure1.8) est constitué d'un cylindre horizontal équipé d'un axe central et une charrue contenant des lames tournant à des vitesses relativement élevées [24].

Les granulateurs à fort taux de cisaillement utilisent une action mécanique pour assurer le mélange de la poudre par un effet de cisaillement. Dans la majorité des cas, cette action est induite par le mouvement d'un mobile d'agitation composé d'un ensemble de pales rotatives à axe horizontal ou vertical.

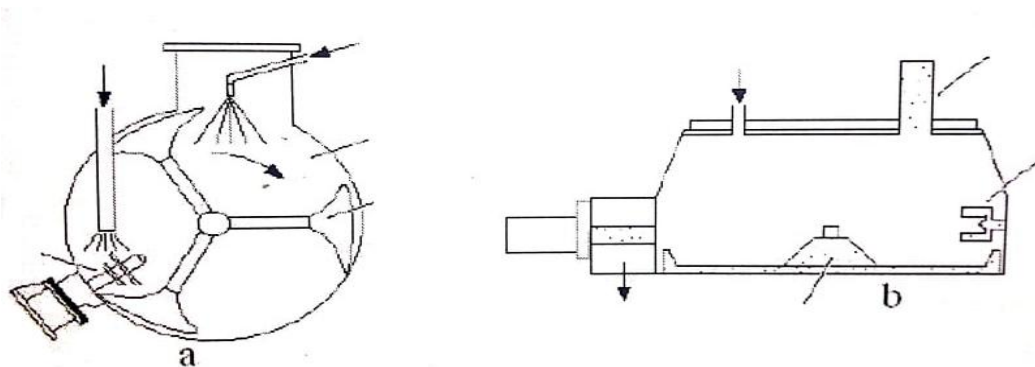


Figure 1.6 : Mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement ;

(a) : horizontal et (b) : verticale [24]

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

✓ Avantages et inconvénients du mélangeur granulateur

Le mélangeur-granulateur à taux de cisaillement élevé offre de nombreux avantages tels que [25] :

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

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

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

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

1.3. Notions de base sur la catalyse hétérogène

1.3.1. Définition

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

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

Les réactifs se fixent sur la surface du catalyseur (souvent par des liaisons non covalentes ou par adsorption) ; les nouveaux liens ainsi créés affaiblissent certaines liaisons internes aux molécules de réactifs, ce qui les rend plus réactives [25].

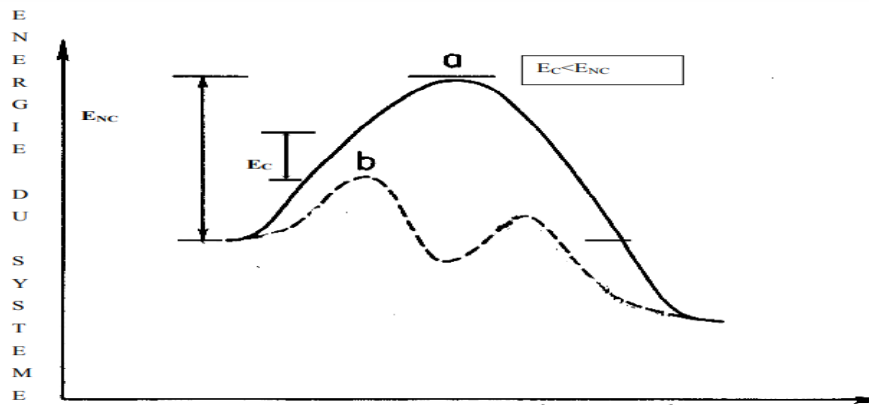


Figure 1.7 : Variation de l'énergie du système en fonction de la coordonnée de réaction
[26]

a : réaction non catalysée.

b : réaction catalysée.

1.3.2. Mécanismes réactionnels de la catalyse hétérogène :

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

A. L'adsorption physique ou physisorption

Un réactif de la phase gazeuse peut se «déposer» à la surface du catalyseur. Les forces mises en jeu sont des forces d'interactions moléculaires regroupées sous l'appellation force de van der Waals. Ce mode de liaison n'est pas suffisant pour la catalyse, le réactif doit être chimisorbé [27].

B. L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption consiste en la création d'une vraie liaison chimique entre la surface du catalyseur et le réactif. La molécule chimisorbée devient alors plus réactive et peut alors subir la transformation chimique [27].

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

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

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

C. Désorption

Tout comme la première étape qui consiste en une adsorption, la dernière étape est une étape de désorption, à savoir la molécule produite quitte la surface du catalyseur pour se retrouver dans le milieu ambiant [27].

1.3.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs

Les catalyseurs présentent les caractéristiques suivantes :

➤ Activité

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction [28]. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

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

➤ Sélectivité

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

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

➤ Stabilité

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

1.3.4. Classification des réactions catalysées

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

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

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

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

➤ **Les phénols**

Lahbabi, N., M. Hajjaji, et All, [29] ont étudié l'oxydation du phénol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine, En utilisant des catalyseurs à base de fer et de cuivre dont l'oxydation a été effectuée dans des conditions normales de température et de pression. Les résultats montrent que les catalyseurs à base de fer sont potentiellement actifs en oxydation du phénol. Après 1h d'oxydation le phénol a été totalement éliminé avec un taux d'élimination de 80% et un abattement en de 60%.

L'Élimination du 4-nitrophenol a été étudiée par Gaffour, H., [30] par des procédés d'oxydation avancée dans le but de contribuer à l'étude de la dégradation du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée. En travaillant à une température ambiante. Les

résultats trouvés montrent d'un que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour la minéralisation du 4-Nitrophénol, d'un autre côté le procédé Fenton montre que le rendement de dégradation et le taux d'abattement augmentent avec l'augmentation du rapport R et du temps du traitement, et que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est celui d'UV/H₂O₂/Fe²⁺.

Aryal, C., [31] a effectué l'élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif en étudiant l'interaction oxydation–adsorption. Divers charbons commerciaux, mais aussi issus de boues activées, ont été caractérisés avant et après oxydation. L'étude comparative en oxydation catalytique de 4 CA commerciaux en grains montre une désactivation intense sur les premières utilisations, puis une stabilisation. Enfin, les essais de faisabilité du procédé de régénération oxydante ont été effectués sur des effluents industriels. La régénération du charbon actif comme adsorbant est moins limitée qu'avec des mélanges de phénols substitués.

La réaction de photo-Fenton en phase hétérogène a été étudiée par F. Martinez et All [32]. L'élimination du phénol en solution aqueuse est effectuée à température ambiante, sous irradiation UV-vis (313 nm) à un pH neutre. La concentration en peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans la stabilité du catalyseur. A 0.5g/L du catalyseur, un abattement total du phénol, ainsi qu'une remarquable minéralisation organique sont observés.

Idrissi, M., Y. Miyah, et All [33] ont étudié l'activité catalytique du catalyseur à base de manganèse supporté sur une bentonite, dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux dilué ; les résultats des tests catalytiques montrent que les solides à base de Mn sont actifs mais instables en milieu aqueux, dans les conditions de la réaction. La teneur 5% en manganèse donne les meilleurs résultats, en association avec le support Argile, L'abattement du carbone organique total est faible pour tous les catalyseurs étudiés.

Une étude originale sur le traitement en phase hétérogène d'une solution phénolique par le peroxyde d'hydrogène avec le Fe-ZSM-5 comme catalyseur a été effectuée par Fajerweg et All. [34] A 90°C et sous pression atmosphérique, une élimination totale du phénol et une diminution significative du taux abattement ont été obtenues.

Zerrouq, F., A. Kherbeche, et All. [35] ont étudié l'activité catalytique des catalyseurs à base de molybdène Supporté sur un oxyde de titane, dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux dilué ; ils ont montré que ces catalyseurs sont très actifs en oxydation. Le

pourcentage optimal de Mo est situé aux environs de 5% et les catalyseurs associés sont plus actifs que le molybdène seul. L'abatement du carbone organique total est faible,

➤ **Naphtalène**

Je-Lueng Shie et all, [36] ont effectué l'oxydation catalytique de naphtalène en utilisant un catalyseur Pt / g- Al₂O₃ à différentes conditions. Le Procédé de fonctionnement indique que le catalyseur Pt / g-Al₂O₃ utilisé accélère la vitesse de réaction de décomposition de NAP et diminue la température de la réaction avec la diminution de la vitesse spatiale. Une conversion élevée (supérieure à 95%) peut être réalisée à une température modérée de réaction de 480 K et la vitesse spatiale au-dessous de 35 000 h⁻¹. La température de réaction nécessaire pour dépasser 1000 K pour obtenir des conversions de plus de 95% pour le cas sans catalyseur Pt / g-Al₂O₃.

Asuncion aranda et all,[37] 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 utilisant de l'éthylène glycol (EG). Ces catalyseurs ont montré l'activité relativement élevée dans l'oxydation totale du naphtalène et le plus important encore, une sélectivité élevée remarquable envers CO₂. La sélectivité élevée a été postulée pour être liée à la forte concentration de lacunes d'oxygène du catalyseur d'oxyde de cérium.

L'oxydation en phase liquide du naphtalène avec du H₂O₂ en présence de catalyseurs V-m-Al₂O₃ mésoporeux ordonné a été effectuée par zhiwei zhou et all [38]. Le catalyseur 8V-m-Al₂O₃ indique le rendement catalytique élevé que les autres échantillons en raison de sa surface spécifique plus élevée, un volume de pores appropriés et la taille, dont la conversion du naphtalène et de la sélectivité de l'anhydride phtalique sont de 45,4% et 61,0%, respectivement, et il a une bonne réutilisabilité. En même temps, l'acide ascorbique est essentiel pour réduire les espèces de vanadium de valence élevée à valence plus faible pour l'oxydation du naphtalène par le peroxyde d'hydrogène.

Minghan lu et all [39] ont réalisé l'étude des catalyseurs Ag / CeO₂ pour l'oxydation du naphtalène .Dans les conditions spécifiques de ce travail, les catalyseurs l'Ag / CeO₂ avec 1% en poids. Ag montre la meilleure activité catalytique pour l'oxydation du naphtalène en raison de l'équilibre optimal entre les deux facteurs (la disponibilité de l'oxygène et de la capacité de régénération de l'oxygène).

CHAPITRE 2
MATERIEL ET METHODES
EXPERIMENTALE

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Introduction

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

2.2. Préparation des oxyhydroxydes de fer en poudre

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

2.2.1. Goethite

La goethite α -FeO(OH) a été synthétisée selon le protocole de base de Schwertmann et Cornell [1] , pour obtenir 8 à 9 g de goethite, il faut mélanger rapidement 100 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1M) (> 98 %, Prolabo) avec 180 mL de NaOH (5M) (> 98 %, Prolabo) sous agitation et bullage d'azote afin d'éviter la carbonatation par le dioxyde de carbone atmosphérique.

Le mélange est ensuite dilué à 2 L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 72°C pendant une durée de 72 heures, Le précipité obtenu a été lavé à plusieurs reprises dans 500 mL d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates. Après séchage à l'étuve à 60°C pendant environ 24 heures, Le solide est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

2.2.2. Hydroxyde de Fer amorphe (HFO)

La synthèse de la ferrihydrite ou bien Oxyhydroxyde de fer amorphe (HFO) a été réalisée selon la méthode de Schwertmann et Cornell. La préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 ml d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M).

La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant, lavages répétés à l'eau bi-distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 25 °C. Après broyage, la poudre est récupérée dans un flacon sombre et protégée contre d'éventuelles contaminations par les produits organiques [40,41].

2.3. Préparation des catalyseurs

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

Le procédé de préparation consiste à mélanger m (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ plus une masse (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ avec 180 mL de 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 72 °C pendant une durée de 72 heures. Le précipité a été lavé à plusieurs reprises dans 500 mL d'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès des nitrates [40, 41]. Après séchage à l'étuve à 60 °C pendant environ 24 heures. Le solide obtenu est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

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

Le procédé de préparation consiste à dissoudre lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de pastilles NaOH dans 500 mL d'une solution contenant une masse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) plus une masse en g de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

Le mélange est ensuite dilué à 2 L avec de l'eau bi-distillée puis placé à l'étuve à 72 °C pendant une durée de 72 heures.

La séparation solide-liquide est réalisée directement par décantation. Après élimination du surnageant, lavages répétés à l'eau bi-distillée et centrifugations, le résidu solide obtenu est séché dans une étuve à 25 °C. Après broyage, la poudre est récupérée.

Dans la présente étude nous avons préparés huit(8) catalyseurs à base de la goethite et de l'HFO. Le protocole suivi pour la préparation des différents catalyseurs a été déjà optimisé puisque ce travail rentre dans le cadre d'une thèse de doctorat. Les catalyseurs préparés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Présentation des différents catalyseurs préparés

Catalyseur	Elément de base	Composition	Symbole
75% Nitrate de fer + 25% Nitrate de zirconium	Goethite	m_1 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m_2 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	75GFe25Zr
50% Nitrate de fer + 50% Nitrate de zirconium	Goethite	m_3 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m_4 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	50GFe50Zr
25% Nitrate de fer + 75% Nitrate de zirconium	Goethite	m_5 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + m_6 (g) de $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	25GFe75Zr
100% Nitrate de fer	Goethite	m_7 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 180 mL NaOH	100GFe
75% Nitrate de fer + 25% Nitrate de Zirconium	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m_1 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5M) + m_2 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$	75HFe25Zr
50% Nitrate de fer + 50% Nitrate de Zirconium	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m_3 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5M) + m_4 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$	50HFe50Zr
25% Nitrate de fer + 75% Nitrate de Zirconium	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m_5 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.5M) + m_6 (g) de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot X \text{H}_2\text{O}$	25HFe75Zr
100% Nitrate de fer	HFO	60 g de NaOH dans 500 mL d'une solution de m_7 (g) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100HFe

Dans la suite de notre mémoire on va utiliser les symboles proposés dans le tableau ci-dessus.

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

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

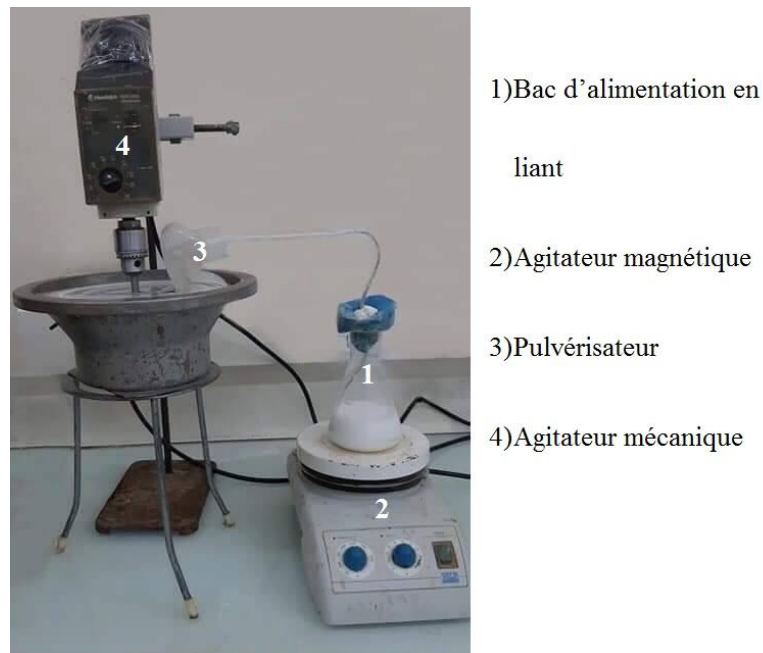


Figure 2.1 : Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.

Cette installation se compose essentiellement d'une cuve soumise à des vitesses d'agitation allant de 0 à 1000 tr/min. L'injection de liant dans le système est assurée à l'aide d'un pulvérisateur manuel placé au-dessus de la cuve d'agitation

Ce procédé est également appelé « one-step granulator » ou bien «one-top granulator » car il a la possibilité de pouvoir réaliser dans un même appareil le mélange à sec de poudres et la granulation humide.

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

Tableau 2.2 : Conditions opératoires utilisées dans la granulation

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

2.4.1. Méthode de préparation

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

Cette étape est suivie par la granulation humide qui consiste à pulvériser la solution liante sur le lit de poudre en variant la vitesse du mélangeur de 100 jusqu'à 1000 tr/min pendant une durée de 6 min. La durée de l'opération est prise en compte dès le début de l'addition de la solution liante [42].

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

Les différentes étapes de la granulation humide sont reportées sur le schéma de la Figure 2.2 suivante :

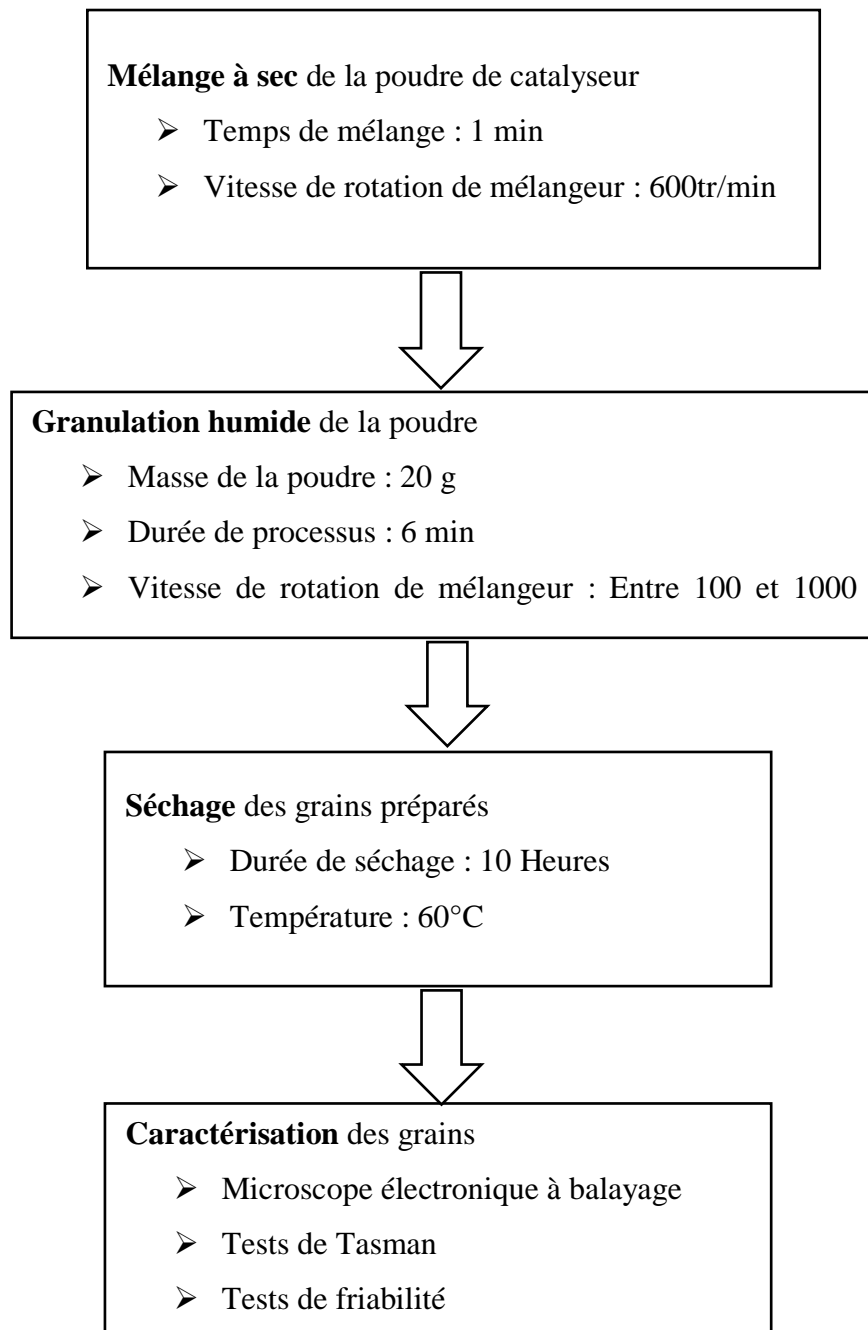


Figure 2.2: Les étapes de la granulation humide de différents catalyseurs

La figure suivante présente certains grains catalytiques de différents diamètres.

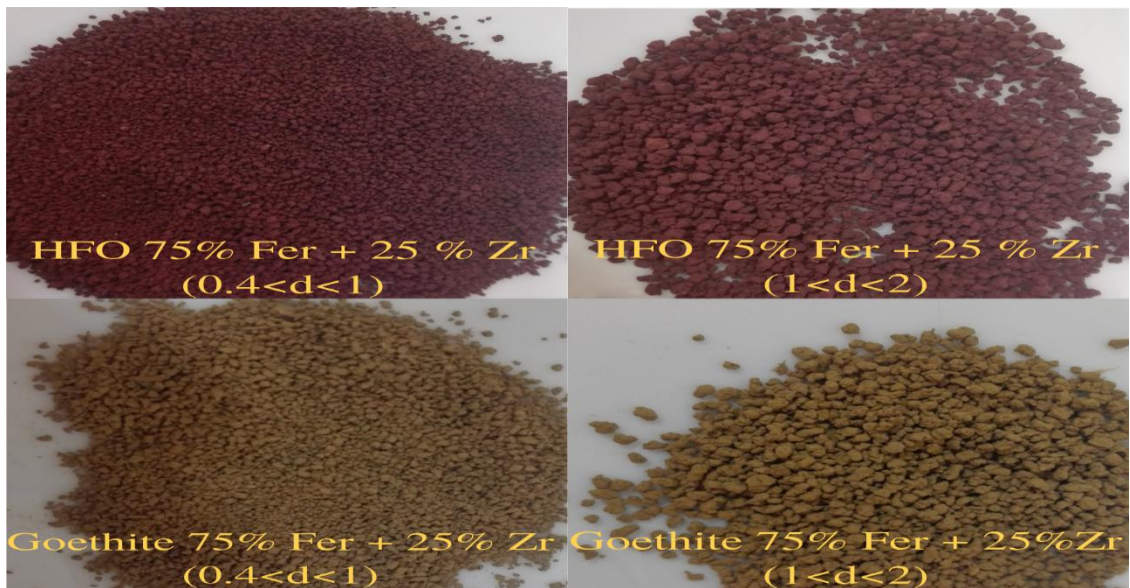


Figure 2.3 : Les grains catalytiques de différents diamètres

2.5. Méthodes de caractérisation de différents supports préparés (en poudre et en grains)

2.5.1. 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 isotherme en multicouches de gaz qui a été développée initialement par Brunauer Emmett et Teller (BET).

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque mesure, les échantillons sont préalablement dégazés sous une pression réduite ($P < 10^{-4}$ Torr) à une température de 200 °C pendant une durée de 6 heures.

2.5.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est utilisée depuis une centaine d'année pour identifier et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère, L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X.

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.

A. Préparation de l'échantillon

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

2.5.3. 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 [42].

2.5.4. Test de friabilité

La friabilité est une propriété qui décrit la résistance mécanique des grains soumis à des chocs et/ou à l'abrasion. Elle peut être caractérisée par différents tests : tamisage, tambour rotatif, fluidisation ; etc.

Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de 1g (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 (p_2) et l'indice de friabilité est calculé selon l'équation suivante :

$$F(\%) = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1} \right) \cdot 100 \dots \text{Eq2.1}$$

2.5.5. Test de tassement

Le tassement des poudres traduit la capacité des particules à se réarranger spontanément (sous l'effet de la gravité) puis sous l'effet de sollicitations mécaniques (sous l'effet de chutes successives). Pour cela, le test décrit à la Pharmacopée Européenne consiste à étudier le comportement des poudres, placées dans une éprouvette, et soumises à des « chutes » successives et normalisées.

L'essai du volume apparent est destiné à déterminer, dans des conditions définies, les volumes apparents d'une masse connue des grains avant et après tassement, et puis de déterminer l'aptitude au tassement. L'essai est réalisé selon la Pharmacopée Européenne.

Dans une éprouvette sèche de 250 ml gradué à 2 ml, nous avons introduit sans tasser une masse (g) de grain, et nous avons lit le volume apparent (V_0) [mais nous devons prendre une moyenne, car le niveau de grain dans l'éprouvette n'est pas uniforme], puis nous avons fait subir à l'éprouvette 50 et 100 coup, et nous avons noté les volumes apparents correspondants (moyennes) V_{50moy} , V_{100moy}

L'aptitude au tassement se calcule comme suit :

$$V = V_{50} - V_{100} \dots \text{Eq2.2}$$

La réponse « Aptitude au tassement » est liée à la réponse « Indice de Carr » par la relation :

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

C'est-à-dire :

$$IC = \left(\frac{\text{Aptitude au tassement}}{V_{50}} \right) \times 100 \dots \text{Eq2.4}$$

2.5.6. Détermination du Point Zéro Charge (pZC) :

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

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH_i initial de chlorure de sodium NaCl de concentration de 0.1 N est ajusté de 2 à 12 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0.1N). On ajoute à chaque 30 ml de NaCl dans des flacons, une masse de 0.03 g de poudre à base des catalyseurs préparés puis les solutions obtenues soumises à une agitation pendant 24h à une vitesse de 225 tour/ mn, après le pH final sera mesuré.

La détermination expérimentale du pZC ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de pH_f-pH_i en fonction de pH_i. C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du pH_i [44].

2.5.7. Spectrophotométrie UV-Visible :

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur le passage de l'état de repos à un état excité d'un électron d'une molécule lors de l'absorption d'une onde lumineuse de longueur d'onde comprise entre 100nm (domaine UV) à 800nm (Visible et limite : rouge). Nous obtenons donc un spectre d'absorption en liaison avec la présence de doubles liaisons conjuguées et de groupes chromophores au sein des molécules.

D'après la loi de Béer 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).

$$DO(\lambda) = -\log_{10} I/I_0 = \epsilon(\lambda).L.C \dots \text{Eq2.5}$$

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz. Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ce soluté sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

2.5.8. La chromatographie liquide haute performance

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est la plus connue. Son champ d'application recouvre une gamme très large de famille de composés organiques incluant les composés non analysable avec la chromatographie en phase gazeuse tels que les composés thermosensibles ou de masses moléculaires très grandes.

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.

2.6. Application à la réaction d'oxydation

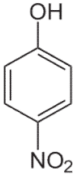
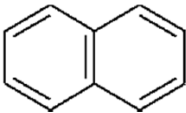
Ce volet lié à l'application des huit grains préparés en tant qu'un catalyseur dans des systèmes discontinus, est réparti en deux grandes parties :

- 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 naphthalène (NAP) qui est très faiblement soluble dans l'eau.

Le Tableau 2.3 présente les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces deux polluants.

Tableau 2.3 : Caractéristiques physico-chimiques des polluants utilisés.

<i>Polluants organiques</i>	Structure chimique	<i>Masse molaire (g.mole⁻¹)</i>	λ_{max} (nm)	<i>pKa</i>	<i>S (g.L⁻¹)</i>
4-Nitrophénol		139,10	318	7,08	16
Naphtalène		128.174	276	4.2	0.032

2.6.1. Aperçu sur les polluants utilisés

A. 4-Nitrophénol (4-NP)

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 [43].

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 : $\lambda_{max} = 318$ nm à pH acide et $\lambda_{max} = 395$ nm à pH basique. Ce changement de couleur rend ce composé intéressant pour une utilisation en tant qu'indicateur de pH.

La concentration initiale utilisée dans cette étude est de 11,12 g.L⁻¹ [45].

B. Naphtalène (NAP)

Le naphtalène est l'un des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à deux cycles benzéniques. C'est l'un des composés les plus volatils de cette famille. Sa formule chimique est $C_{10}H_8$.

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.

2.6.2. Réaction d'oxydation catalytique en systèmes monocomposés simples

A. Protocole de la réaction d'oxydation du 4-nitrophenol

Le protocole de la réaction d'oxydation de 4-NP en système discontinu consiste à mélanger 0,2 g des différents catalyseurs avec différents diamètres séparément dans 100 ml d'une solution de 4-NP (11.12 mg/L) en présence de 5mL d'agent oxydant (H_2O_2 .1 M), à la température ambiante. Des prélèvements sont effectués pour estimer le taux d'oxydation du phénol.

B. Protocole de la réaction d'oxydation du naphtalène

Le protocole de la réaction d'oxydation de NAP consiste à mélanger 0.2 g des différents catalyseurs avec différents diamètres séparément dans 100 ml d'une solution de NAP (17mg/L) en présence de 5ml d'agent oxydant (H_2O_2 . 0.1 M), à la température ambiante. Des prélèvements sont effectués pour estimer le taux d'oxydation du naphtalène.

2.6.3. Réaction d'oxydation catalytique en mélanges binaires

La procédure utilisée dans la réaction des oxydations en systèmes multicomposés 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 suivant :

Tableau 2.4 : Conditions expérimentales utilisées dans réaction compétitive des deux polluants.

	$\frac{4-NP}{NAP}$				$\frac{NAP}{4-NP}$			
Rapport molaire	25/75	75/25	50/50	25/50	25/75	75/25	50/50	25/50
pH	7				3			
Diamètre de catalyseur	0.4<d<1				0.4<d<1			
Température (°C)	25 ±1				25 ±1			

Le dispositif utilisé pour réaliser la réaction catalytique est schématisé dans la figure ci-dessous (figure 2.6).

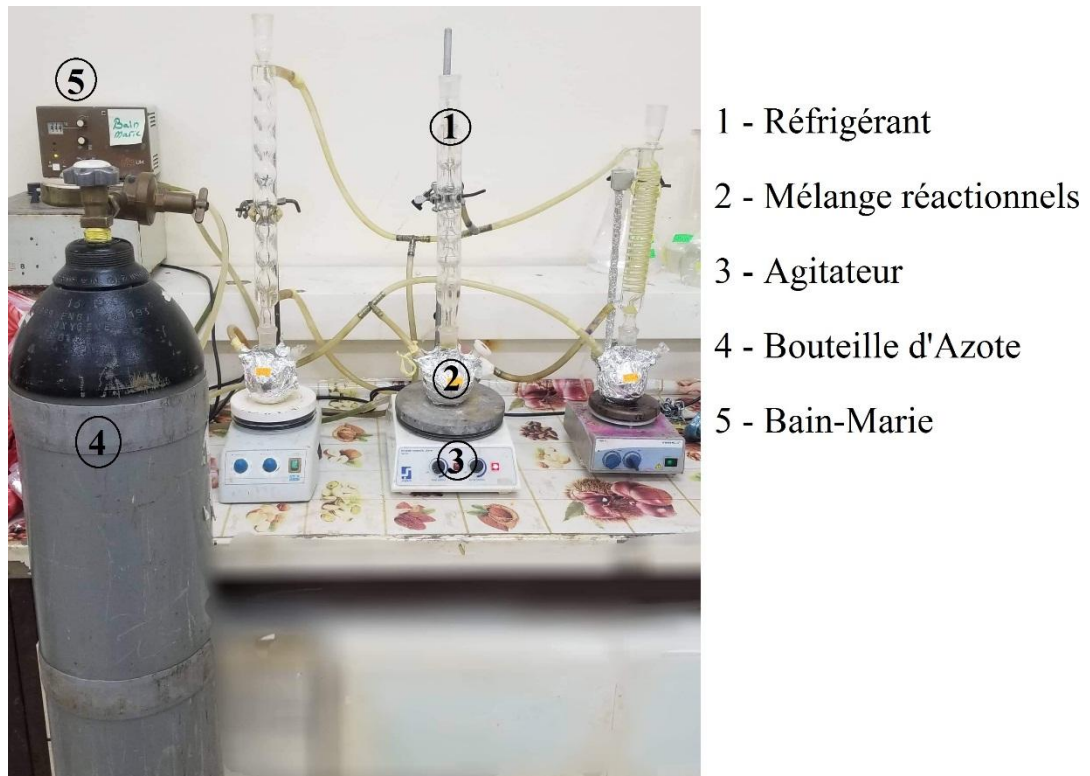


Figure 2.4 : Schéma illustré le dispositif de la réaction d'oxydation catalytique

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 deux formules suivantes :

Pour un couple de polluant (A/B), nous avons les deux équations suivantes [43]:

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B2}d_{\lambda1} - \varepsilon_{B1}d_{\lambda2}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq2.6}$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A1}d_{\lambda2} - \varepsilon_{A2}d_{\lambda1}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq2.7}$$

Où

$(\varepsilon_{A1}, \varepsilon_{B1})$ et $(\varepsilon_{A2}, \varepsilon_{B2})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à $\lambda_{\max A}$ et de celles de B à $\lambda_{\max B}$.

$d_{\lambda1}$ et $d_{\lambda2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

. Calcul des quantités dégradées

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq 2.8}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de polluant par unité de masse de catalyseur (mg.g-1);

C0 : la concentration initiale de la solution (mg.L-1);

Ce: la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L-1);

V: le volume de l'adsorbat (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

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

3.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

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

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

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

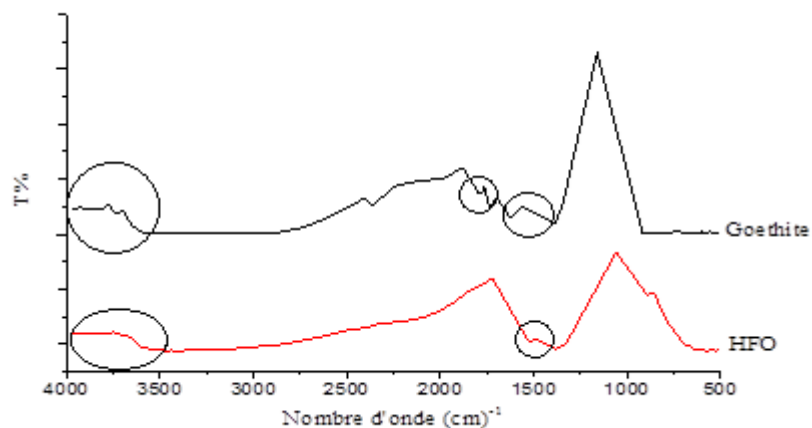


Figure 3.1 : Spectres IRTF des (oxy)hydroxydes préparées.

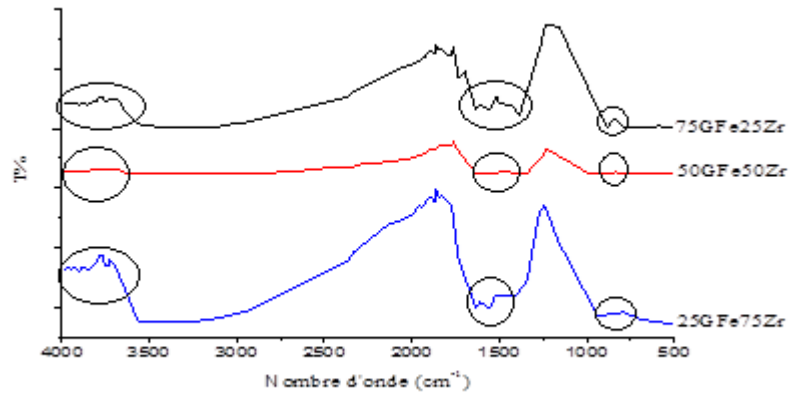


Figure 3.2 : Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour goethite.

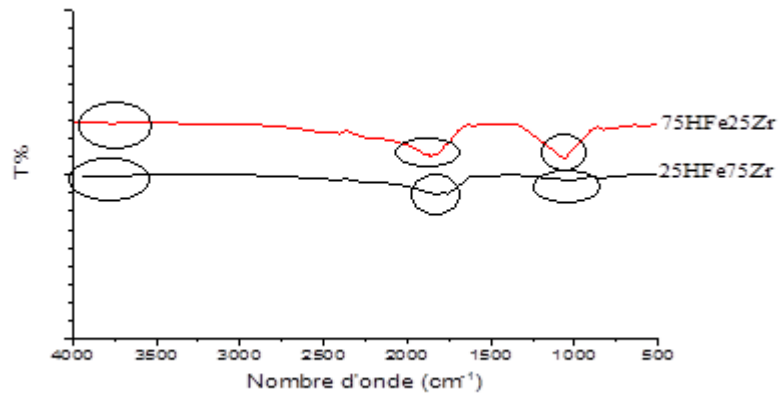


Figure 3.3 : Spectres IRTF des catalyseurs préparés pour HFO.

Les spectres IRTF sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution ($R= 8$). Les Figure ci-dessous présente les différents spectres relatifs aux quatre catalyseurs étudiés. Les échantillons analysés sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines. Au regard de ces spectres IRTF, il apparaît de façon plus claire qu'ils présentent des modifications dans les bandes d'absorption.

La coexistence entre de zirconium et les oxyhydroxydes 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).

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

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

3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différents catalyseurs préparés et d'avoir une première estimation des particules obtenues. Au terme de cette caractérisation, nous avons pu effectuer l'analyse chimique, à travers les pourcentages obtenus dans les différents spectres relatifs à chaque support. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures 3.4 et 3.5 ci-après.

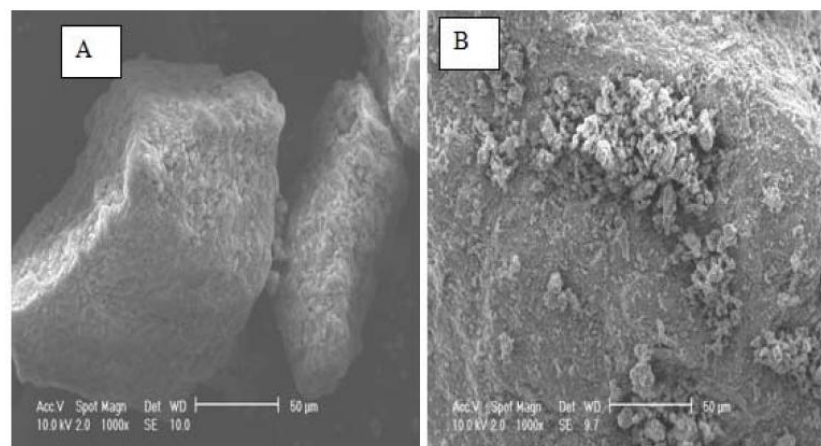


Figure 3.4 : Images MEB montrant la morphologie des deux oxyhydroxydes de fer préparés A : Goethite ; B : HFO

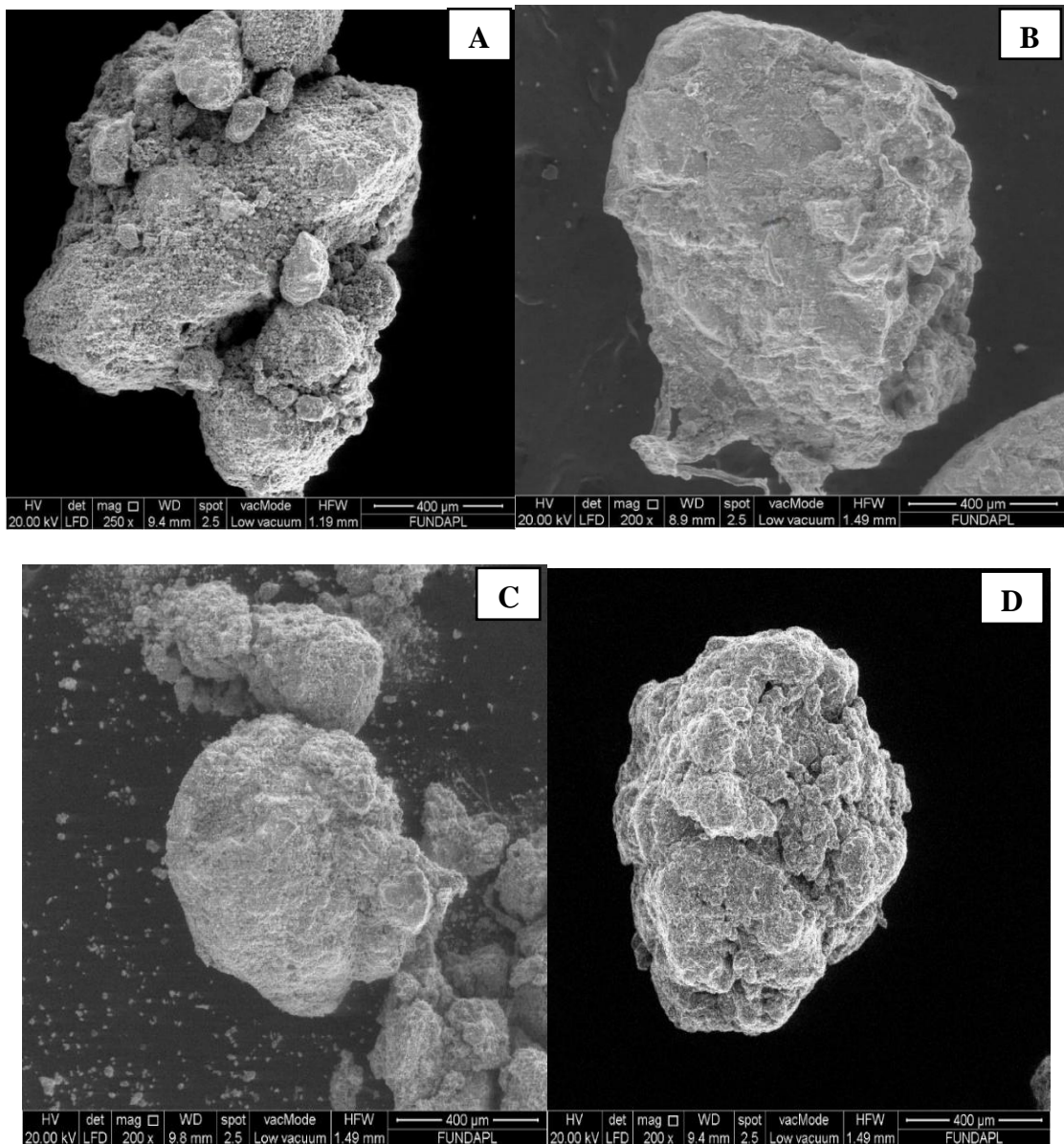


Figure 3.5. : Images MEB montrant la morphologie des quatre supports

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

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

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

Les résultats de l'analyse chimique obtenus en utilisant MEB/EDS des échantillons étudiés sont dressés sous forme de spectres (Figure 3.6) et regroupés en termes de valeurs dans le Tableau.3.1, ci-après.

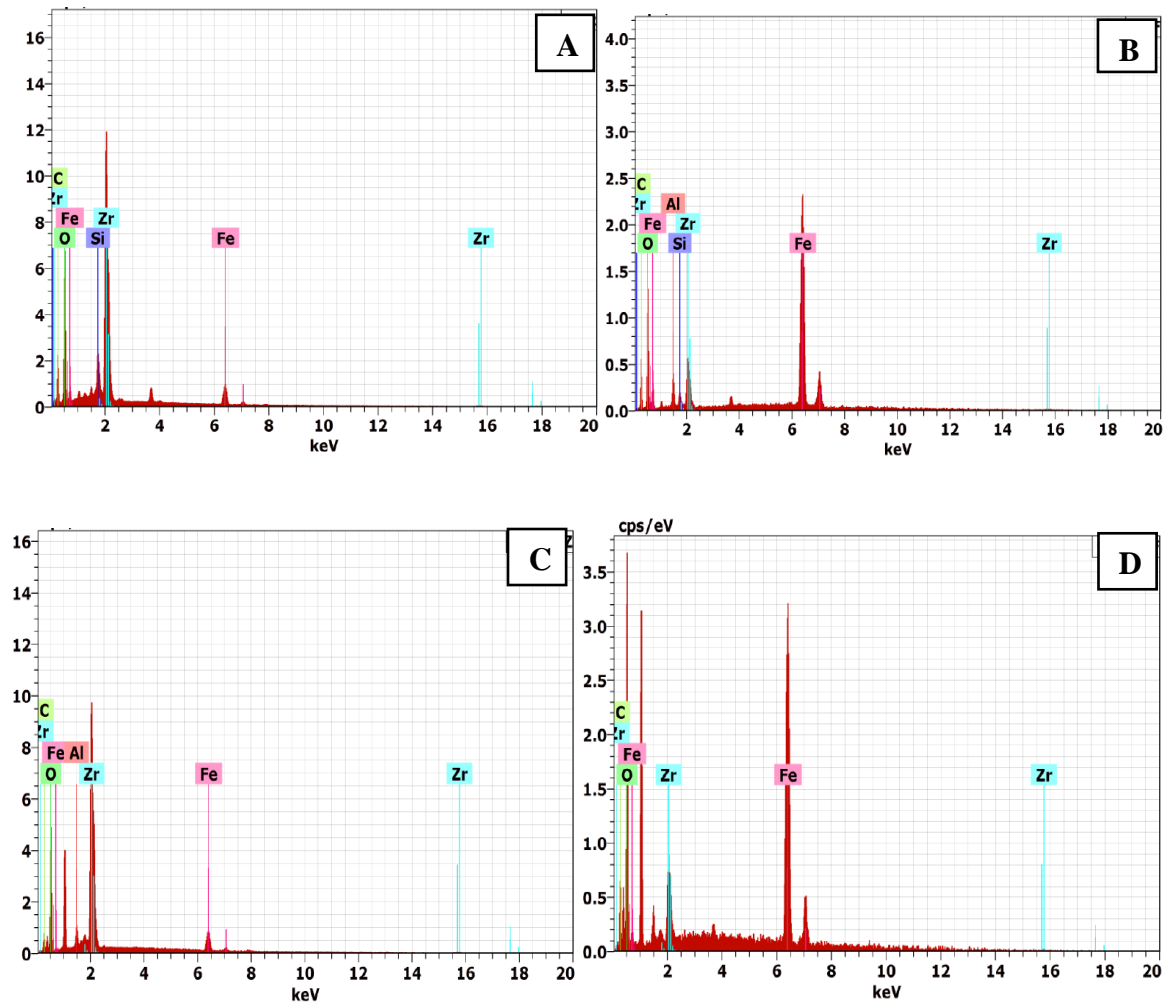


Figure 3.6 : Spectres MEB de différents supports sous forme grains

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

La néoformation des oxyhydroxydes métalliques de fer sont mises 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 (EDS).

Tableau 3.1 : Compositions minéralogiques des quatre catalyseurs obtenues par MEB/EDS

Elément	% massique			
	75GFe25Zr	25GFe75Zr	75HFe25Zr	25HFe75Zr
C	17.20	21.31	13.44	11.32
O	19.46	7.02	31.74	38.07
Al	4.53	/	/	1.23
Si	1.41	1.73	/	/
Fe	40.70	5.04	46.98	6.66
Zr	16.69	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 figure 3.5 montrent, de façon claire, que les quatre rapports contiennent en plus de fer, du zirconium et quelques traces de la silice et d'aluminium. L'examen de ces spectres montre également que l'intensité de la diffraction (hauteur de pic) correspondant à chaque élément est proportionnelle à la quantité de ce dernier comme l'illustre aussi le Tableau 3.1.

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

3.2.3. Analyse de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET)

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

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

Tableau 3.2 : Valeurs de surface spécifique des catalyseurs préparés sous forme grains

Catalyseur	Surface spécifique m ² /g
75GFe25Zr	114.809
25GFe75Zr	188.496
75HFe25Zr	213.911
25HFe75Zr	267.66

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

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

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

Catalyseur	Surface spécifique m ² /g	Référence
HFO	176-313	Weidler et al., 1997
	215-301	Clausen et al., 2000
	245	Scheinost et al., 2001
	277	Leone et al., 2001
	336	Debnath et al., 2010
	293.73	Wei and Xiang., 2013
Goethite	70	Cornell et Schindler., 1980
	96.4	Geelhoed et al., 1997
	104	Lin et al., 2004
	77.8	Pucciaa et al., 2009
	63	Kim et al., 2011
	45	Wang et al., 2013

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

3.2.5. pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

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

Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. A pH inférieur au pH_{pzc} la charge de surface du matériau est positive et à pH supérieur au pH_{pzc} , elle est négative.

La détermination expérimentale du pZC ne peut être achevée qu'après le tracé des valeurs de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i . C'est le point d'intersection de la courbe avec la ligne du pH_i . Les résultats de cette analyse sont présentés dans les figures suivantes

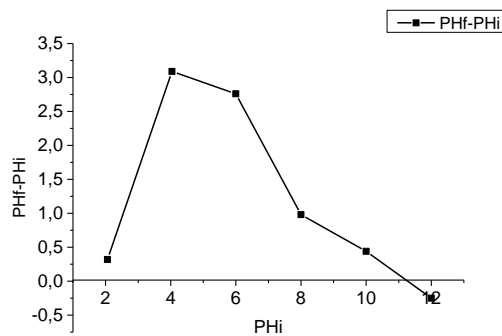


Figure 3.7 : pH_{pzc} pour 75GFe25Zr

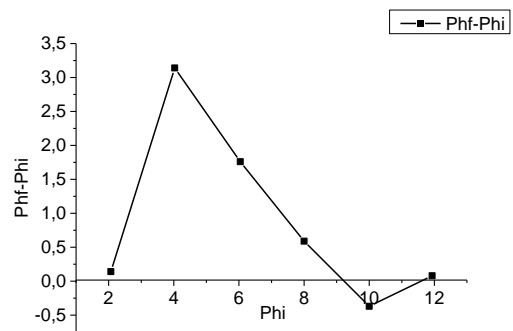


Figure 3.8 : pH_{pzc} pour 25GFe75Zr

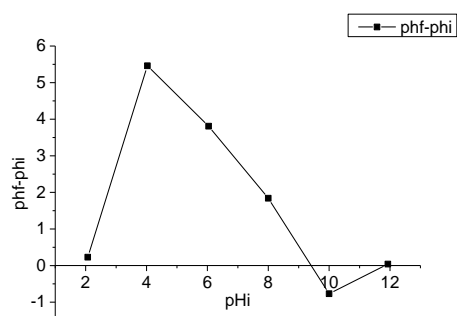


Figure 3.9 : pH_{pzc} pour 50GFe50Zr

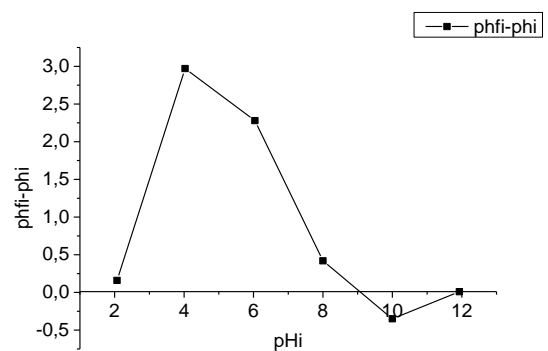


Figure 3.10 : pH_{pzc} pour Goethite

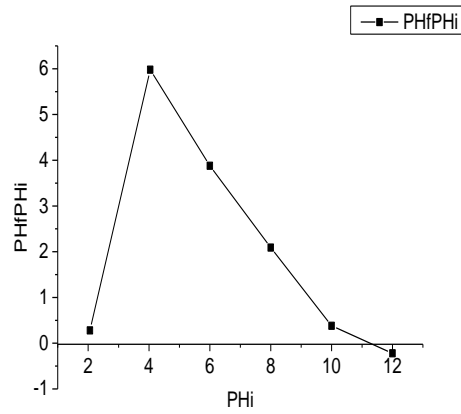


Figure 3.11 : pHpzc pour 75HFe25Zr

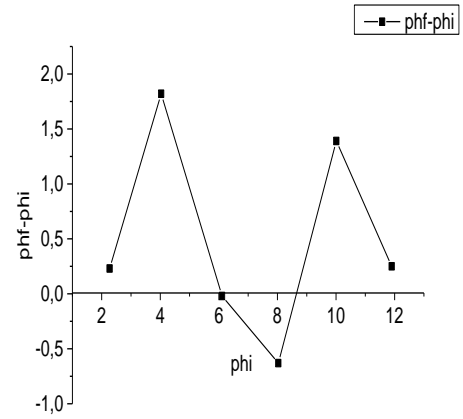


Figure 3.12 : pHpzc pour 25HFe75Zr

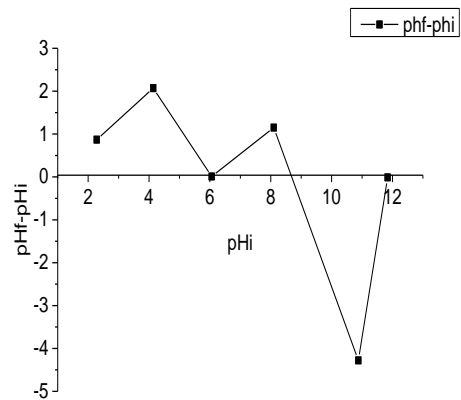


Figure 3.13 : pHpzc pour 50HFe50Zr

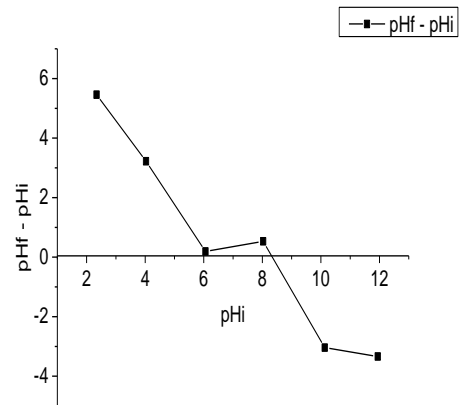


Figure 3.14 : pHpzc pour HFO

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

Il nous sert aussi à comprendre les phénomènes qui se passent lors de la catalyse, et d'interpréter les résultats de ses applications et particulièrement dans l'étude de l'influence de pH.

De façon générale, les résultats expérimentaux de la potentielle électrocinétique des différentes suspensions étudiées sont regroupés dans le Tableau 3.4 suivant :

Tableau 3.4 : Valeurs des points isoélectriques de catalyseurs

Catalyseurs	pHpzc	
	En poudre	En grain
		0.4<d<1
25GFe75Zr	7.13	9.17
75GFe25Zr	7.18	11.12
50GFe50Zr	7.01	9.40
Goethite	6.1	9.07
25HFe75Zr	4.11	6.07 et 8.68
75HFe25Zr	8.14 et 11.85	11.20
50HFe50Zr	8.19	8.67
HFO	10.42	8.31

3.2.6 Caractérisation des grains

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

Tableau 3.5 : Résultats pharmaco-techniques

Rapport	Friabilité (%)	Tassement (mL)
HFO	0.1	5
75HFe25Zr	0.1	14.29
50HFe50Zr	0.2	7.69
25HFe75Zr	0.2	11.11
Goethite	0.2	14.28
75GFe25Zr	0.1	15
50GFe50Zr	0.5	15
25GFe75Zr	0.3	16.66
Normes	<1%	<20

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

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

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

3.3. Résultats de test catalytique

3.3.1. Système monocomposé simples

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

A. Cas du 4-nitrophénol

A.1. Résultats des paramètres influençant la catalyse

Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi le meilleur catalyseur qui été optimisé l'année passée par Abdellah-El-Hadj et nous avons examiné l'effet de certains paramètres qui peuvent affecter l'acte catalytique à savoir effet de masse, effet de pH et effet de la concentration de 4- NP.

A.1.1 Effet de masse

Pour étudier l'effet de masse, nous avons réalisé des tests catalytiques à différents masse du catalyseur avec des paramètres opératoires constants et nous avons calculé le taux de conversion. Les résultats trouvés sont représentés dans le tableau ci-dessous.

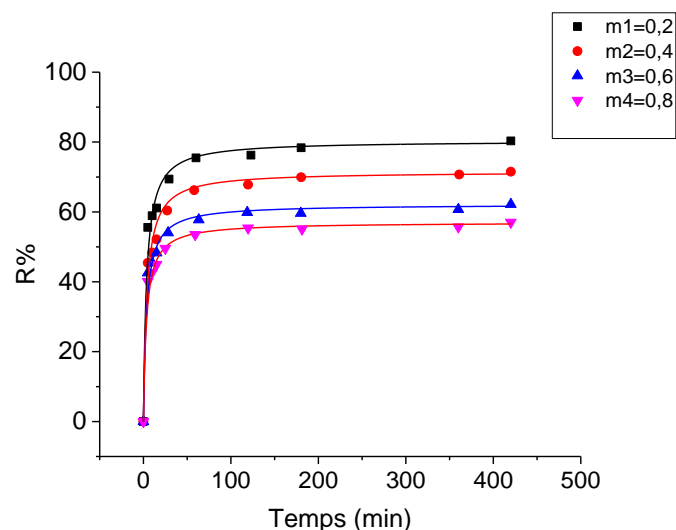


Figure 3.15 : Effet de masse sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique

Tableau 3.6 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du 4-Np

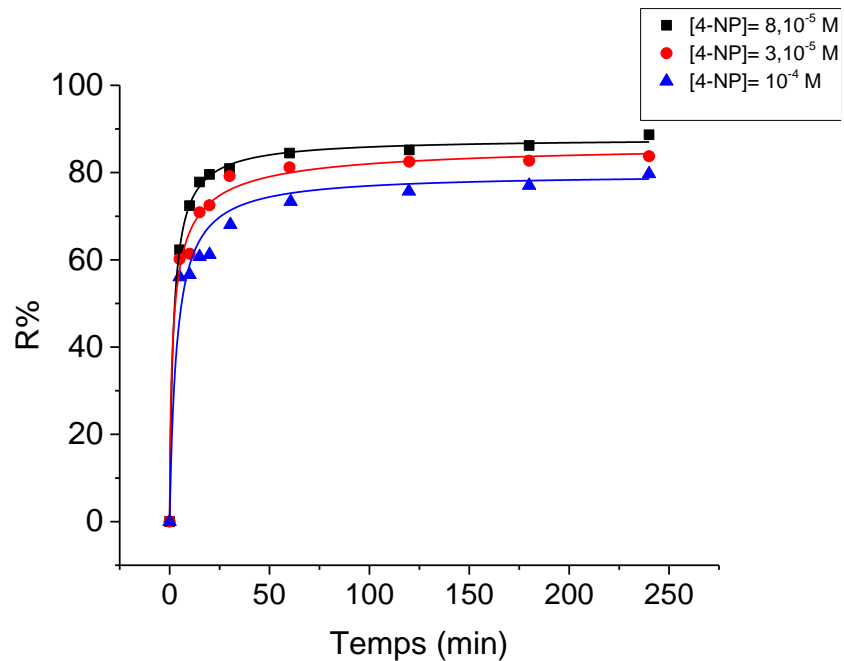
Masse (g)	0.2	0.4	0.6	0.8
Taux de conversion (%)	80.83 %	71.52 %	62.16 %	57.02%

D'après ces résultats, nous constatons que la masse du catalyseur qui donne le meilleur taux de conversion est 0,2g.

A.1.2 Effet de 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 0,2g de catalyseur et en variant la concentration du polluant de $8 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L. Le mélange réactionnel doit être 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 3.17

**Figure 3.16** : Effet de [4-NP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique

La figure 3.16 montre qu'une augmentation de la concentration du 4-nitrophénol implique une diminution du rendement de dégradation ; il décroît de 88.66 % en traitant 8.10^{-5} M de 4-NP à 83.74% en utilisant 3.10^{-5} et 79.69% à 10^{-4} de ce polluant.

Selon des études effectuées récemment, l'obtention d'un bon rendement de dégradation aux faibles teneurs 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 fort teneurs de polluant le nombre de sites actifs occupés devient de plus en plus important ce qui provoque leur saturation et réduire l'activité catalytique.

A.1.3. Effet de pH

Le pH du milieu étudié est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation du 4-nitrophénol par le procédé d'oxydation catalytique. L'étude de l'effet de pH a été réalisée pour une concentration initiale de $[4\text{-NP}] = 11 \text{ mg/L}$, la masse de catalyseur $75\text{HFe}25\text{Zr} = 0,2\text{g}$, et en variant les valeurs de pH, (milieu acide (pH=3), neutre et basique (pH=9)). Les résultats de l'effet de pH obtenus sont donnés dans les figures ci-après.

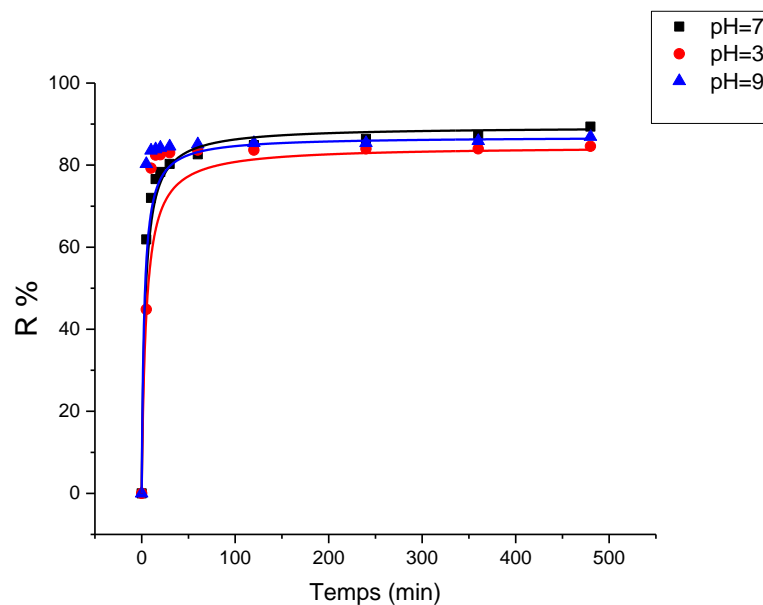


Figure 3.17 : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique à $0.4 < d < 1$

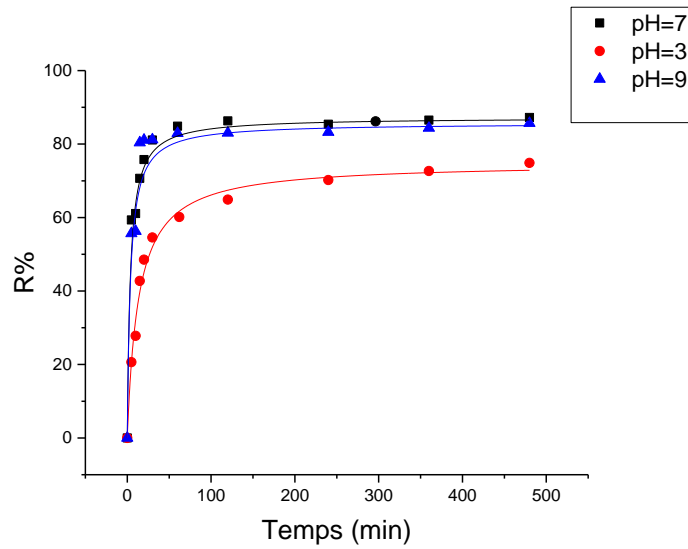


Figure 3.18 : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique à $1 < d < 2$

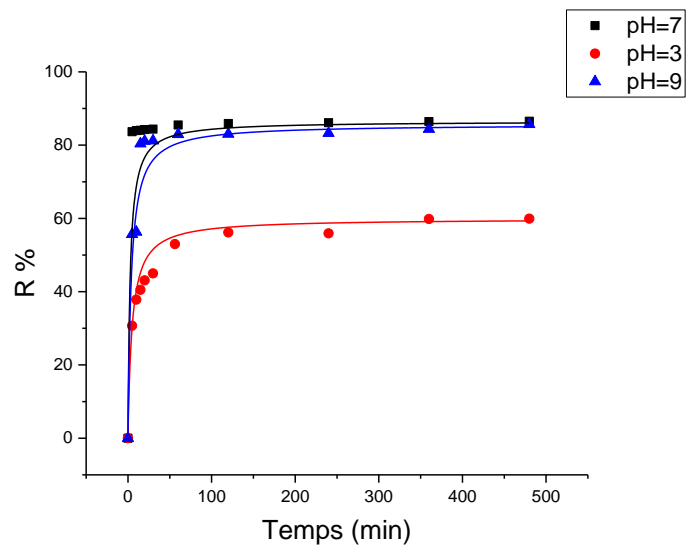


Figure 3.19 : Effet de pH sur la dégradation du 4-NP par l'oxydation catalytique à $2 < d < 2.5$

D'après les figures (3.17, 3.18, 3.19) on constate que la dégradation du 4-NP dépend de la valeur du pH et de diamètre de catalyseur.

Ces résultats montrent que le 4-NP peut atteindre un rendement de 89.37% et à un diamètre qui compris entre 0.4 et 1 à un pH égal à 7, et ils diminuent progressivement par augmentation du diamètre des grains. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.7 : Effet du pH sur le rendement de dégradation du 4-NP

pH	3	7	9
Diamètre			
0.4<d<1	84.57 %	89.37 %	86.92 %
1<d<2	74.87 %	87.23 %	85.69 %
2<d<2.5	59.93 %	86.51 %	84.19 %

Il est claire maintenant que l'efficacité de la dégradation de 4-NP par le procédé d'oxydation catalytique étant optimale pour une valeur de pH=7 et 0.4<d<1.

A.2. Taux de conversion

D'après les résultats précédents et ce qu'on a constaté, nous avons déterminé le taux de conversion pour identifier le meilleur catalyseur qui a une bonne performance dans les conditions optimisés.

Les figures 3.21 et 3.22 représentent les différents résultats de la réaction d'oxydation et qui sont donnés sous forme d'histogramme exprimant le taux de conversion du 4-NP pour chaque catalyseur pendant un temps de 4 heures à pH=7, $\lambda_{\max 1} = 318$, $\lambda_{\max 2} = 395$.

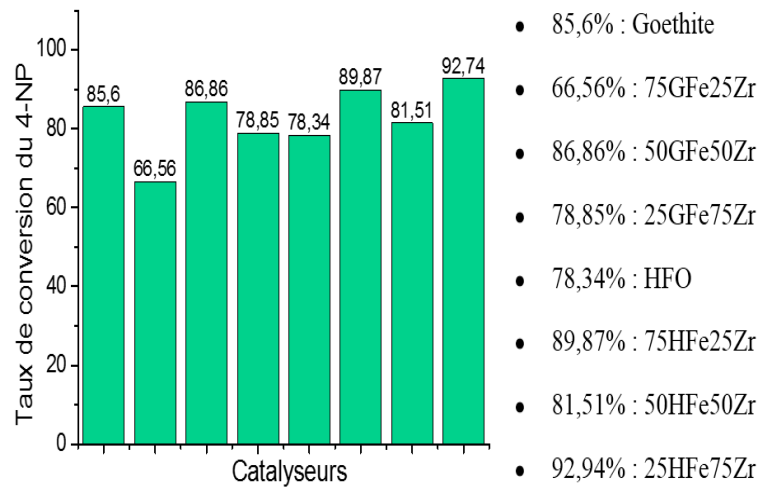


Figure 3.20 : Histogramme de taux de conversion de 4-NP pour les différents catalyseurs à

$\text{pH}=7, \lambda_{\text{max}} = 318 \text{ T}=27^{\circ}\text{C}$ Pendant un temps $t=4\text{h}$

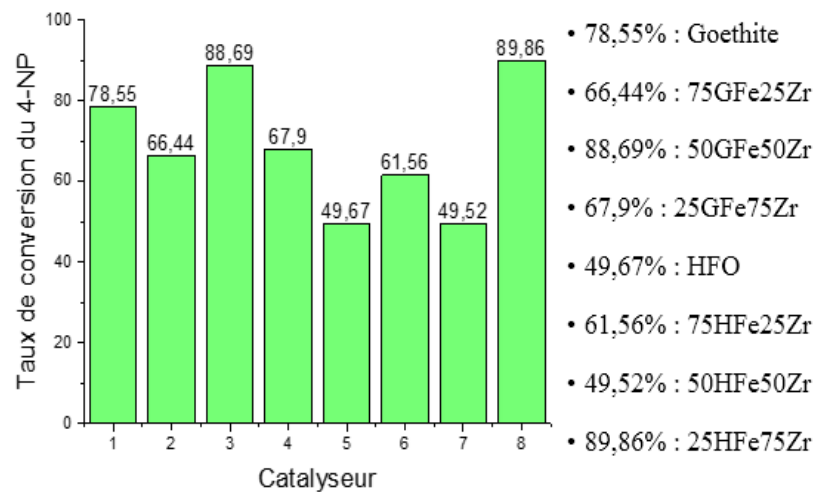


Figure 3.21 : Histogramme de taux de conversion de 4-NP pour les différents

catalyseurs à $\text{pH}=7, \lambda_{\text{max}} = 395 \text{ T}=27^{\circ}\text{C}$ Pendant un temps $t=4\text{h}$

A la lumière des résultats du test catalytique présentés ci-dessus, nous constatons que les meilleures performances sont obtenues avec les catalyseurs à base de mélange HFO et zirconium (HFO avec un rapport de 75% Zr + 25% Fe avec un taux de conversion de 92.74% à milieu acide et de 89.86 à milieu basique. Ceci est expliqué par la présence d'une surface spécifique de l'HFO comparé à celle de la goethite.

. D'une façon générale dans la catalyse hétérogène la surface spécifique est la propriété clé puisque la réaction catalytique passe au niveau de la surface de catalyseur. Plus que surface spécifique augmente le taux de conversion augmente.

A.3. Chromatographie Liquide A Haute Performance

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,) de polluant sont regroupées dans le tableau 3.8, La détection a été faite à l'une des longueurs d'onde maximale du composé étudié.

Tableau 3.8 : Paramètres d'analyse chromatographique

Composition de la phase mobile	Eau (%)		Acétonitril (%)
		70	
Débit (mL.min ⁻¹)	1		
Longueur d'onde (nm)	318		
Temps de rétention (min)	2.256	2.311	2.295

Les valeurs de temps de rétention des produits de dégradation du 4-NP dans la littérature sont regroupées dans le tableau 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	Références
3.73	4-nitrophénol	Gilala et al.,2010
2.92	Phénol	
2.81	4-nitrophénol	Shemsu Surur.,2015
3.819	4-nitrophénol	Gaffour .,2016
3.577	Phénol	
1.148	Acide acétique	

B. Cas du naphthalène

B.1 Résultats des paramètres influençant la catalyse

B.1.1. Effet de masse

Afin d'étudier l'effet de masse sur la dégradation de NAP, nous avons réalisé des tests catalytiques à différents masses du catalyseur avec des paramètres opératoires constants et nous avons calculé le taux de conversion. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-après.

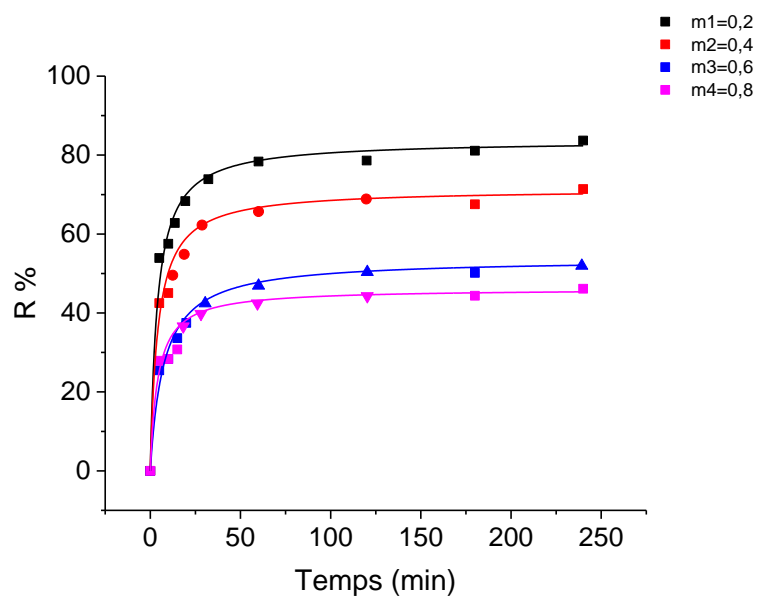


Figure 3.22 : Effet de masse sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique

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

D'après la figure, nous remarquons que l'augmentation de la masse de catalyseur implique la diminution de taux de conversion.

B.1.2. Effet de concentration

La concentration du NAP est un facteur déterminant dans notre étude car il influe sur le rendement du traitement. Pour vérifier ce point de vu nous avons étudié la dégradation du naphthalène pour différentes concentrations. Les résultats de l'effet de concentration sur l'élimination de NAP sur le meilleur catalyseur sont donnés dans la figure 3.26.

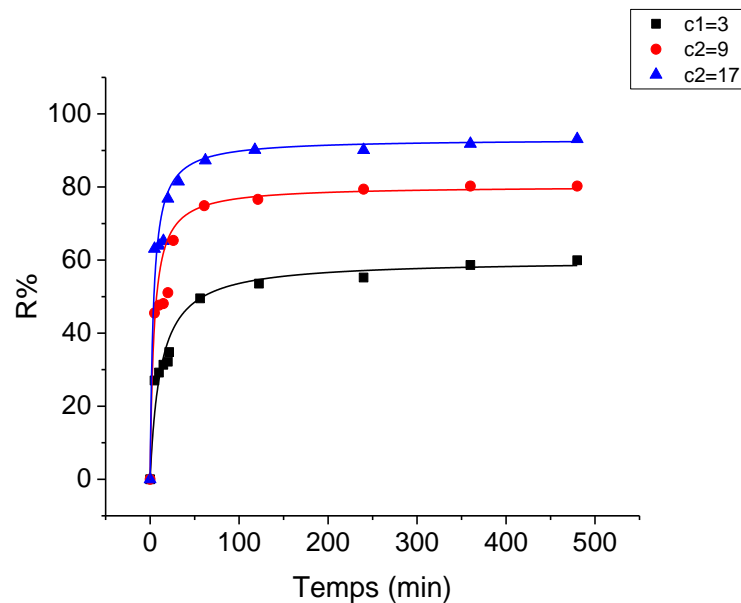


Figure 3.23: Effet de [NAP] sur l'efficacité d'oxydation catalytique

Les résultats illustrés dans la figure 3.26 montrent qu'une augmentation de la concentration du naphthalène implique une augmentation du rendement de la dégradation.

B.1.3. Effet de pH

Comme il a été mentionné précédemment, le pH est un paramètre très important dans notre travail, pour cette raison nous avons étudié son influence sur ce procédé. L'étude de ce effet a été réalisée pour une concentration initiale de [NAP] =17 mg/L, la masse de catalyseur 0,2g, et en variant les valeurs de pH, (milieu acide (pH=3), neutre et basique (pH=9)). Les résultats obtenus sont donnés dans les figures suivantes.

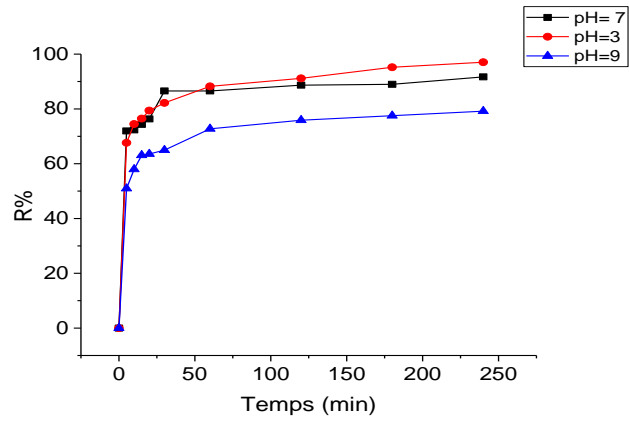


Figure 3.24 : Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique à $0.4 < d < 1$

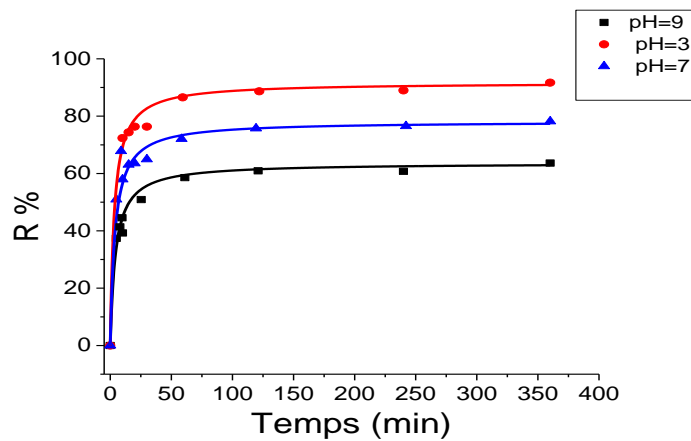


Figure 3.25 : Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique à $1 < d < 2$

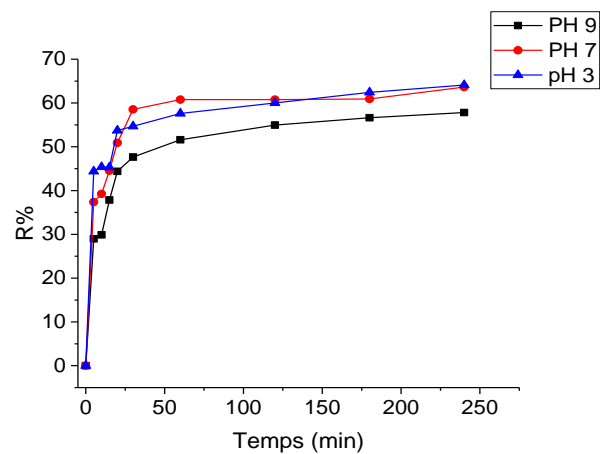


Figure 3.26 : Effet de pH sur la dégradation du NAP par l'oxydation catalytique à $2 < d < 2.5$

D'après les figures ci-dessus, on constate que la dégradation du NAP dépend de la valeur du pH et de diamètre de catalyseur.

Ces résultats montrent que le NAP peut atteindre un rendement de 97.05% et à un diamètre qui compris entre 0.4 et 1 à un pH égal à 3, et ils diminuent progressivement par augmentation du diamètre des grains. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

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

Diamètre \ pH	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.2. Taux de conversion

Les différents résultats de la réaction d'oxydation et qui sont donnés sous forme de d'histogramme exprimant le taux de conversion du NAP pour chaque catalyseur pendant un temps de 4 heures à pH=3, $\lambda_{\max 1} = 267$ $\lambda_{\max 2} = 276$

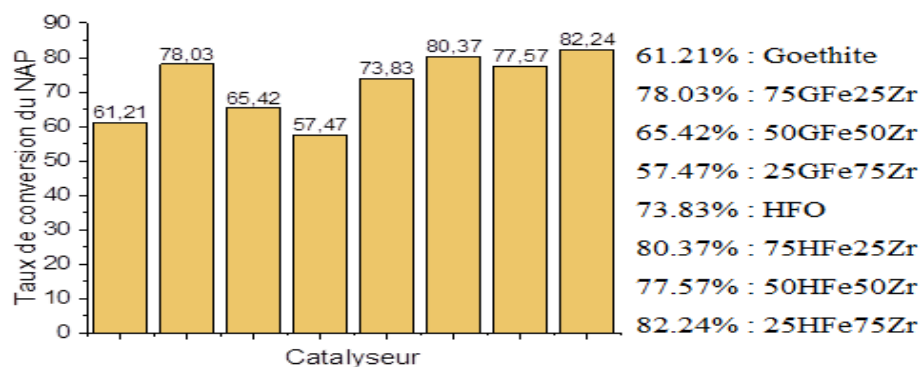


Figure 3.27 : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à pH= 3, $\lambda_{\max 1} = 267$, T= 27°C Pendant un temps t=4h

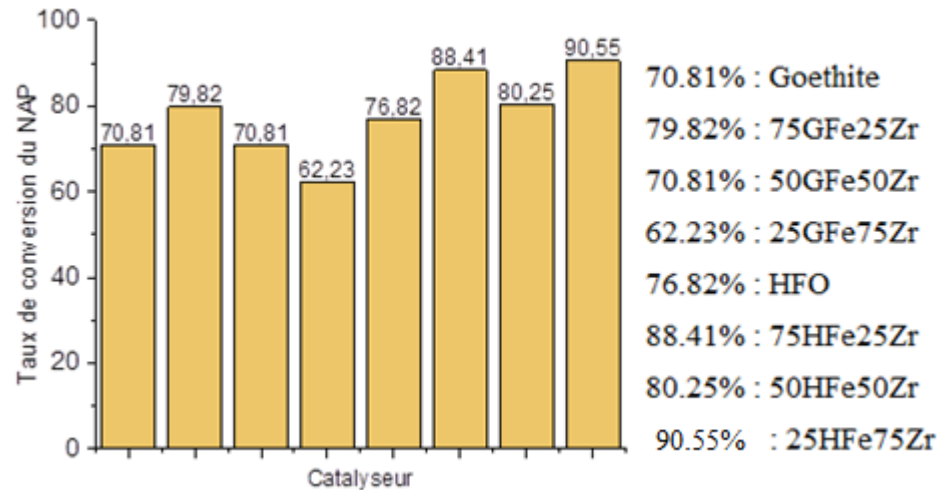


Figure 3.28 : Histogramme de taux de conversion de NAP pour les différents catalyseurs à $\text{pH} = 3$, $\lambda_{\text{max1}} = 276$ T= 27°C Pendant un temps t=4h

D'après les histogrammes de taux de conversion de NAP présentés ci-dessus, nous remarquons que les meilleures performances des grains catalytiques sont obtenus avec le catalyseur à base d'HFO et de zirconium (25HFe75Zr) avec un taux de conversion de 82.24% à $\lambda_{\text{max1}} = 267$ et de 90.55% à $\lambda_{\text{max1}} = 276$, ceci est expliqué par la valeur de surface spécifique d'HFO qui est grande à celle de la goethite.

Comme il a été mentionné précédemment plus que surface spécifique augmente le taux de conversion augmente.

3.3.2. Système binaire

Au vu des courbes les résultats apparaissent comparable aussi bien à $\text{pH} = 3$ qu'à $\text{pH} = 7$.

Le support (25HFe75Zr) éliminer une quantité beaucoup plus pour les rapports (4NP/NAP)=75/25 et (NAP/4NP) = 75/25 que les 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.

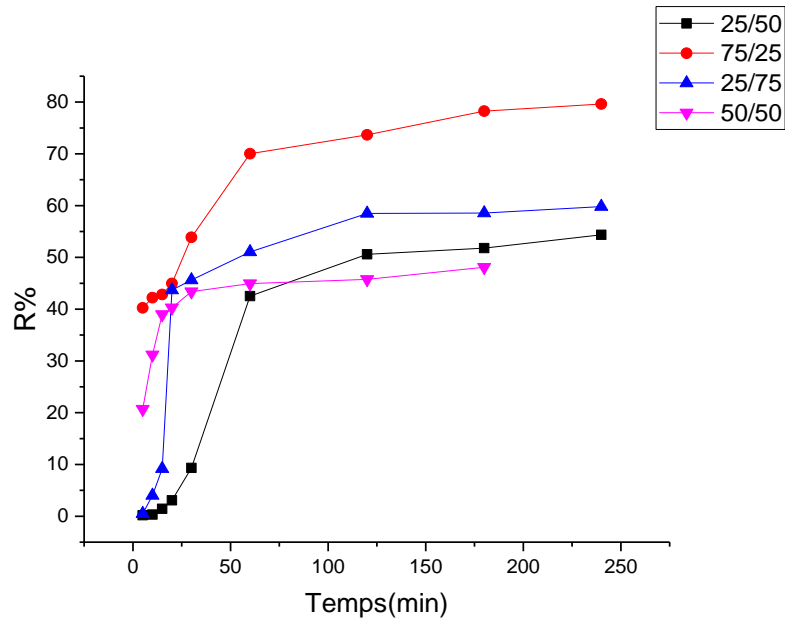


Figure 3.29: Le rendement de dégradation pour le mélange (4NP/NAP) à C_{4NP}

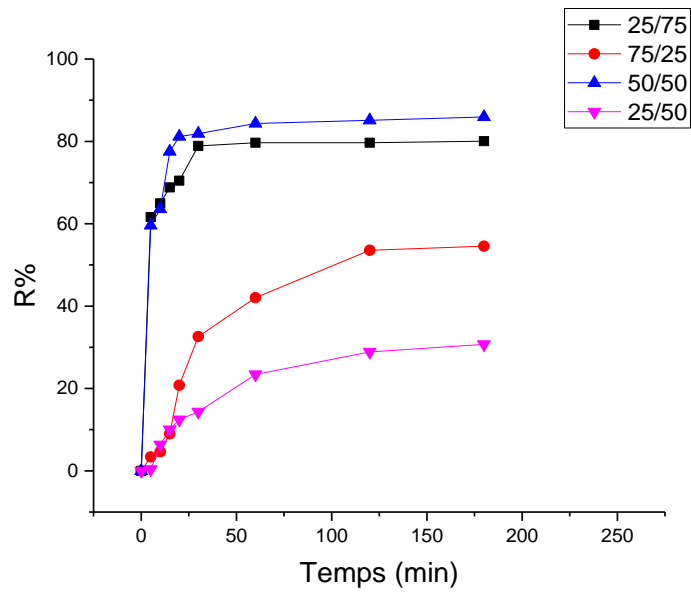


Figure 3.30: Le rendement de dégradation pour le mélange (NAP/4NP) à C_{4NP}

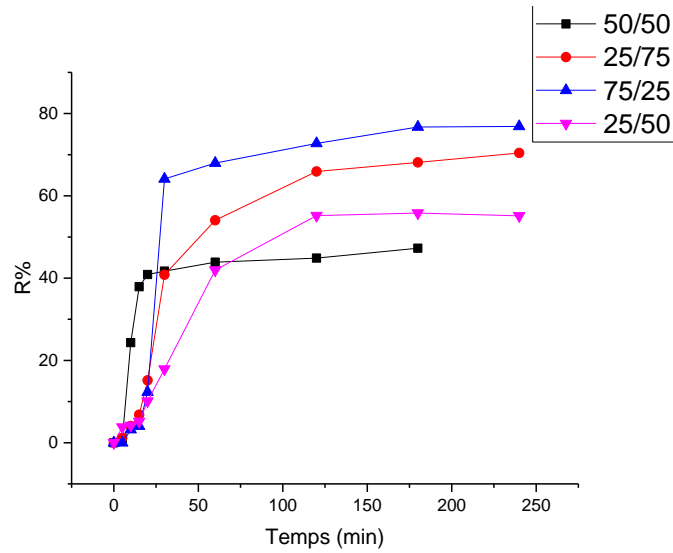


Figure 3.31 : Le rendement de dégradation pour le mélange (4NP/NAP) à C_{NAP}

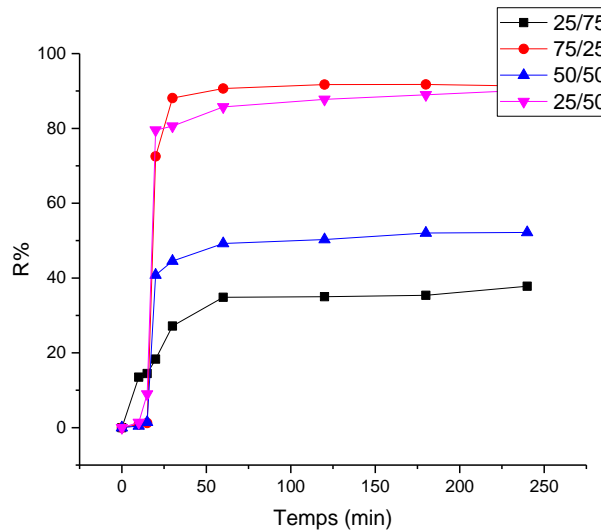


Figure 3.32 : Le rendement de dégradation pour le mélange (NAP/4NP) à C_{NAP}

En milieu acide et milieu neutre le pK_a de 4NP=7.15, il existe sous forme moléculaire et comporte un seul noyau aromatique. Interaction pourraient avoir lieu grâce à la formation des complexes entre molécules NAP et 4NP par effet donneur et accepteur des électrons des noyaux de 4NP et de NAP.

CONCLUSION

Conclusion

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

L'objectif majeur de ce travail c'est la recherche des catalyseurs stables en milieu aqueux et permettant l'oxydation du 4-nitrophénol et du naphthalène en système monocomposé simple et en mélange binaire en phase hétérogène par le peroxyde d'hydrogène. Pour cela nous avons préparé différents grains catalytique à base de fer supportés sur le zirconium. Pour préparer ces grains, nous avons utilisé le procédé de la granulation humide en mélangeur granulateur à haute taux de cisaillement à l'aide d'un liant inerte le silicone.

Au cours de cette étude, les supports préparés ont été caractérisés par plusieurs méthode (IR/TF, MEB, BET et pHpzc). A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats de FTIR montrent que différents groupements de HFO apparaissent dans le spectre du Zr-Fe.
- ✓ La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie des supports étudiés. A ce titre, les catalyseurs à base d'HFO et celle à base de la goethite semblent avoir une morphologie régulière et ordonnée.
- ✓ D'après La BET on a confirmé que les grains catalytiques à base HFO-zirconium présente une surface spécifique meilleur que celle des grains à base goethite-zirconium, cela justifié les bonnes résultats obtenus lors de la réaction d'oxydation.
- ✓ Le pHpzc est un paramètre très important dans l'oxydation catalytique car la charge de la surface d'oxyde en milieu aqueux dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques et des paramètres physico-chimiques de la solution. L'étude de comportement des grains catalytiques préparé dans la réaction d'oxydation en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires, nous a permis de dégager aussi les renseignements suivantes :

- ✓ Les catalyseurs à base d'HFO sont potentiellement actifs en oxydation du 4-nitrophénol et du naphthalène.
- ✓ Pendant 4 heures d'oxydation, nous avons éliminé 92.74 % de 4-nitrophénol au milieu acide avec un diamètre de catalyseur qui compris entre $0.4 < d < 1$ et 89.86 % au milieu basique avec le même diamètre.
- ✓ L'application des grains catalytiques dans la dégradation du naphthalène a permis d'éliminer 90.55 % de la quantité totale de ce polluant au milieu acide et 82.24 % au milieu basique avec un diamètre qui compris entre $0.4 < d < 1$.
- ✗ Les résultats des tests catalytiques montrent que les grains synthétisé à base de l'HFO supporté sur le zirconium sont actifs dans le milieu acide pour le 4-NP par contre dans le milieu basique qui est très favorable pour la dégradation de naphthalène.
- ✓ 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 %.
- ✓ Dans les conditions de la réaction. La teneur 75% zirconium + 25% fer donne les meilleurs résultats.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] Schwertmann U., Cornel R.M., Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization, edition VCH 1991.
- [2] Jolivet J.P., (1994). « L'interface oxyde-solution », chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254.
- [3] Birnie A.C., Paterson E. 1991. The mineralogy and morphology of iron and manganese oxides in an imperfectly drained Scottish soil. *Geoderma*, 50, 219-237.
- [4] Boukemara, L. and C.Boukhalfa-Djebbar (2017). Etude macroscopique et spectroscopique de la fixation des ions phosphate sur les oxyhydroxydes de Fer-Application aux sédiments aquatiques.
- [5] Duc M. 2002. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris. France.
- [6] 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.
- [7] Cornell R.M., Schwertmann U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH. Weinheim.
- [8] Fortin, D. (1992). «Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres", Université du Québec. Canada.
- [9] Fedora, G., L. (2010). "Mineral Magnetism of Environmental Reference Materials: Iron Oxyhydroxide Nanoparticles", Université d'Ottawa. Canada.
- [10] Taylor, S.R., (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim.Cosmochim.* p 1273-1285.

- [11] Jenne, E.A.,(1968) 'Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water' 'Trace in inorganics in water' (R.F. Gould, Ed.), ASC Advances in Chemistry, vol 73, p 337 Am.Chem. Soc., Washington DC.
- [12] Michel, F.M., et al. (2007), The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material : Science, 1726-1729.
- [13] 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.
- [14] Fortin D. 1992. Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres. Thèse de Doctorat, Université du Québec. Canada.
- [15] Swedlund, P.J., Webster, J.G., Miskelly, G.M., 2009, Goethite adsorption of Cu (II), Pb (II), Cd (II), and Zn (II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex: Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 1548-1562.
- [16] Isabelle, P, (2006). "Incidences d'interactions racines-microorganisme Sétathydrique, sur la mobilisation et redistribution de métaux dans des sols Nickélifères" .Université Henri Poincaré, Nancy 1
- [17] Torrent, J., U. Schwertmann, et al. (1980). "Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain." Geoderma 23(3): 191-208.
- [18] Her, N.,(2007). Transformation of 2-line ferrihydrite and its effect on arsenic adsorption, Texas A&M University.
- [19] Cornell RM, Schwertmann U. (1996) The iron oxides. Wein-heim: VCH Verlag.570 p.
- [20] Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J. (2008) Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. Science 319, 1635-1638.
- [21] Fuller, C. C. ;Davis, J. A. ; Waychunas, G. A. Geochim. Cosmochim. Acta 1993, 57,2271 2282.
- [22] Perry, R.H and Chilton, C.H., Eds, Chemical Engineer's Handbook, 5th Ed, Mc Graw-hill, (1973), New York.

- [23] Tardos, G. I., Khan, M. I., Mort, P. R. "Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders" *Powder Technology*, 94, (1997), 245-258.
- [24] Gu, L., Liew, C.V., Heng, P.W., "Wet spheronization by rotary processing: a multistage single-pot process for producing spheroids" *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 30, (2004), 111-123.
- [25]. *Handbook of pharmaceutical granulation technology*, volume 81, Ed, Dilip M.Parikh (1997), New York.
- [26] Lynch, John. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, 2001.
- [27] CHETTIBI,S,(2006). "Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregats radiolytiques à base de nickel supporté sur oxyde". Université mentouri Constantine.
- [28] P. Arnaud, "Cours de Chimie Physique", 4 Ed. Dunod, Paris (1998).
- [29] Lahbabi, N., M. Hajjaji, et al. (2009). "Oxydation du phenol sur un catalyseur à base de Fer supporté sur une argile marocaine." *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 5(3).
- [30] H.GAFFOUR, *Elimination du 4-Nitrophénol par procédé d'oxydation avancée*, Université de Tlemcen, 2011, P 25,26
- [31] A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, *Chemosphere* 80 (2010) 759-763.
- [32] - F.Martinez, G. Calleja, J. A.Melero et R. Molina, *Applied catalysis B : Environmental*, 60(2005) 181-190.
- [33] Idrissi, M., Y. Miyah, et al. (2014). "CWPO du phenol, utilisant des catalyseurs à base de manganese (CWPO of phenol Using manganese-based catalysts)." *J. Mater. Environ. Sci.* 5: 2309-2313.
- [34] - K. Fajerwerg, J.N. Foussard, A. Perrard, et H. Debellefontaine, *Wat. Sci. Technol.*, 4 (1997) 103-110.

[35] -Zerrouq, F., A. Kherbeche, et al. (2001). "Oxydation catalytique par H₂O₂ du phénol en milieu aqueux dilué en présence des catalyseurs Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅ et CuO supportés sur TiO₂ Ann. Chim." Sci. Mat 26: S203-S210.

[36] Je-Lueng Shie et. all., Vedrine (2013). Catalyst characterization: physical techniques for solid materials, Springer Science & Business Media.

[37]. M.V. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, TiO₂ supported over SBA-15: an efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light. Chemosphere 73, 1562–1569 (2008)

[38] Asuncion aranda et all, Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation (2015).

[39] Minghan lu et all, Aerobic biodegradation of pnitrophenol by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, Process Biochemistry 46 (2011) 284-289.

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

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

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

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

APPENDICES

APPENDICE A

APPAREILLAGES ET MATIERES PREMIERES



Figure A.1 : Balance



Figure A.2 : Agitateur



Figure A.3 : le pH-mètre utilisé

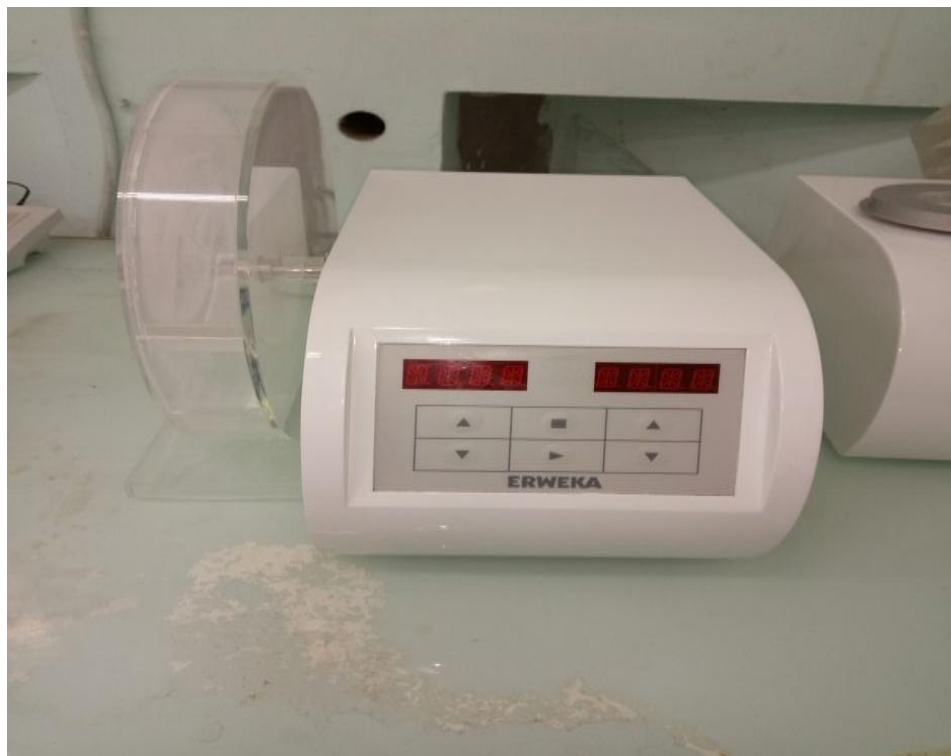


Figure A.4 : friabilimètre

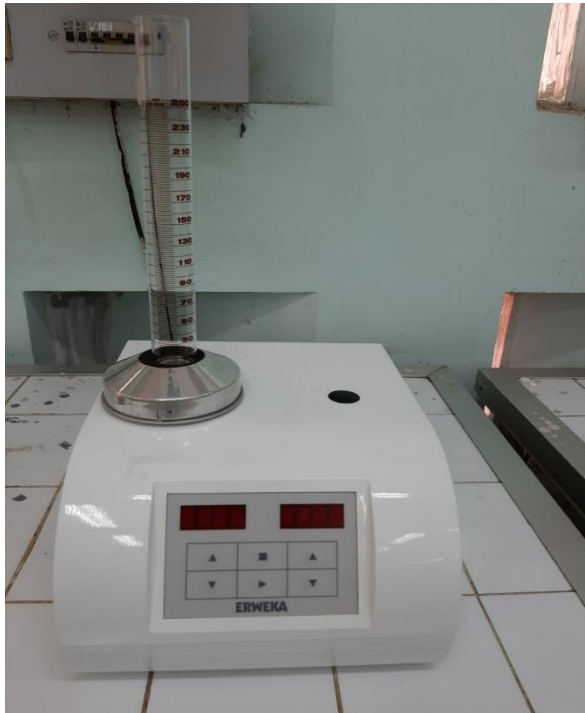


Figure A.5 : Voluménomètre



Figure A.6 : Calibreur – Tamiseur



Figure A.7 : secoueur (Edmund Buhler GmbH)



Figure A.8 : pastilleuse de laboratoire pour Préparation les échantillons Analysés en Spectroscopie infrarouge (FTIR)

APPENDICE B

Les courbes d'étalonnages

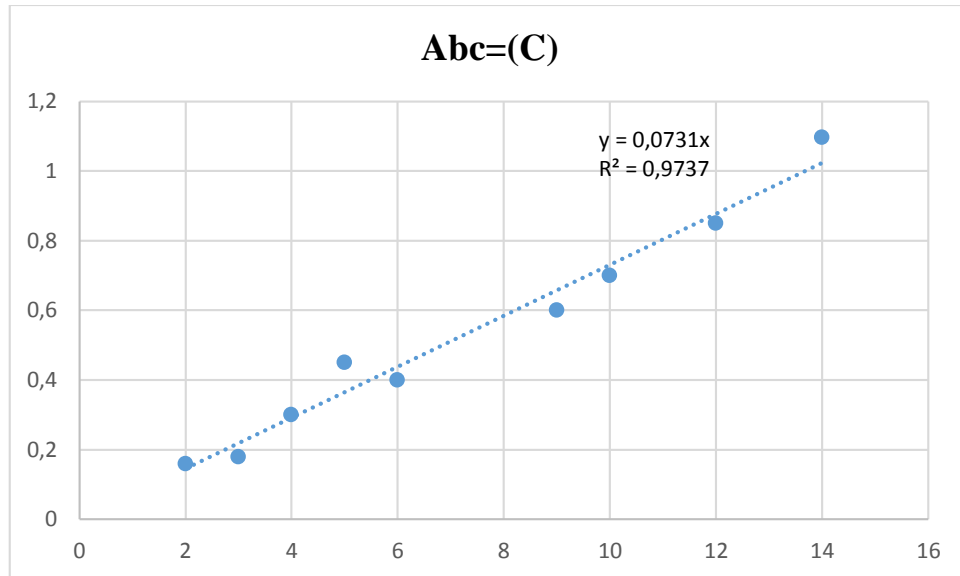


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage de 4NP Ph=7

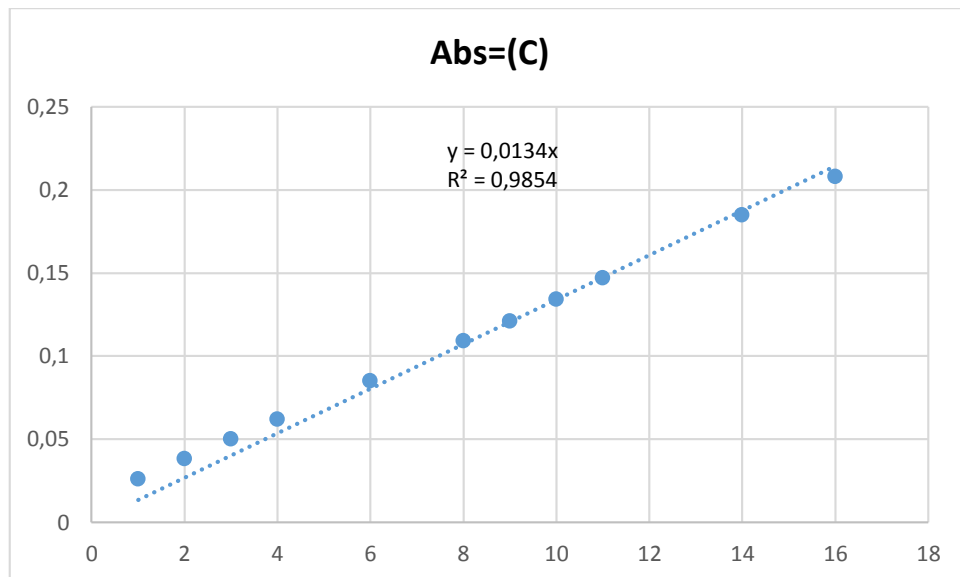


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage de NAP Ph=3. $\lambda = 276$

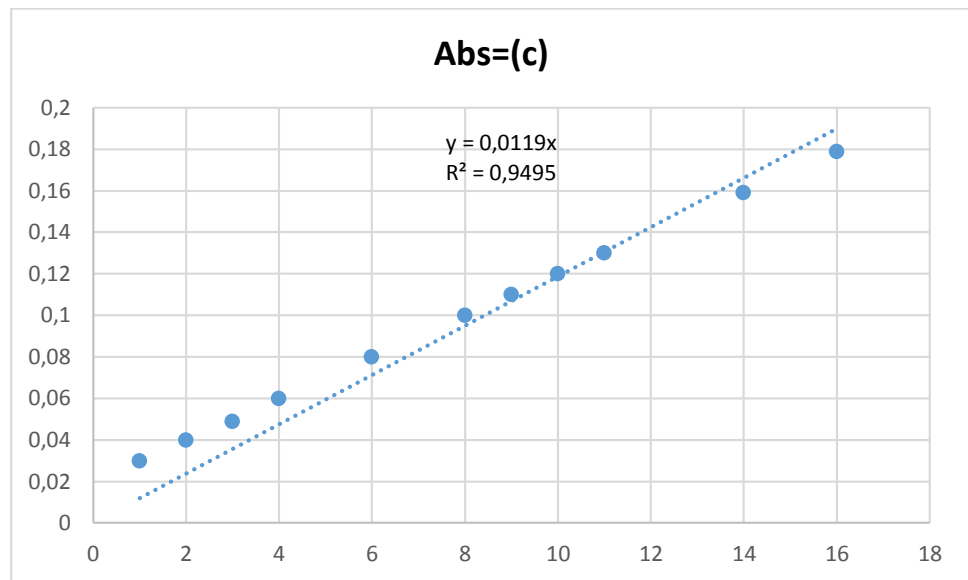


Figure B.3 : Courbe d'étalonnage de NAP Ph=3. $\lambda = 267$

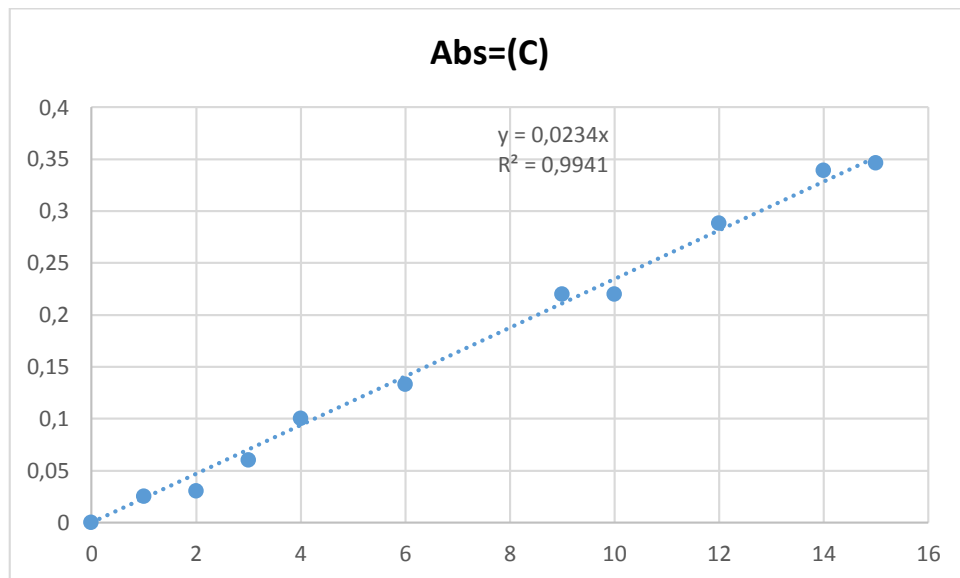


Figure B.4 : Courbe d'étalonnage de 4NP Ph=3. $\lambda = 276$

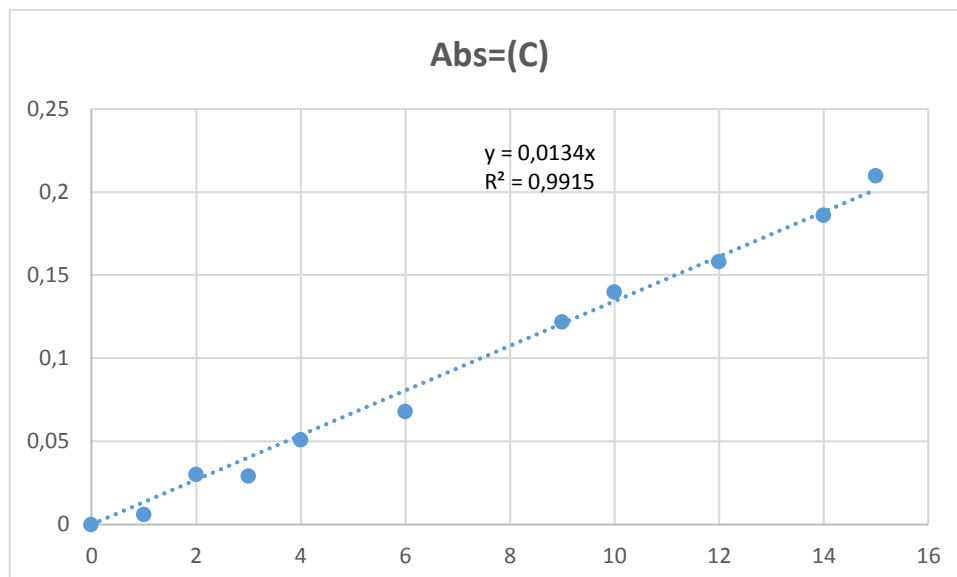


Figure B.5 : Courbe d'étalonnage de 4NP Ph=3. $\lambda = 267$

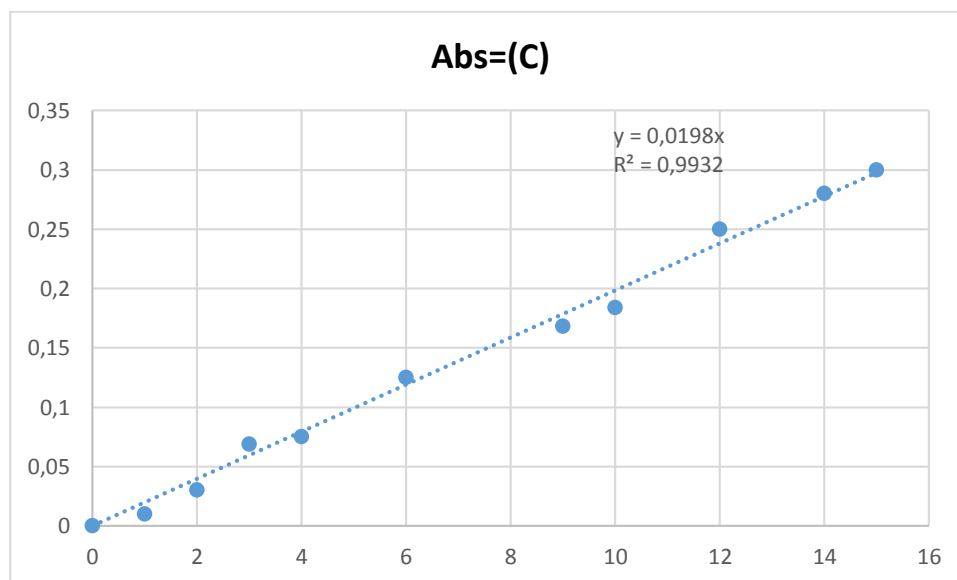


Figure B.6 : Courbe d'étalonnage de 4NP Ph=7. $\lambda = 276$

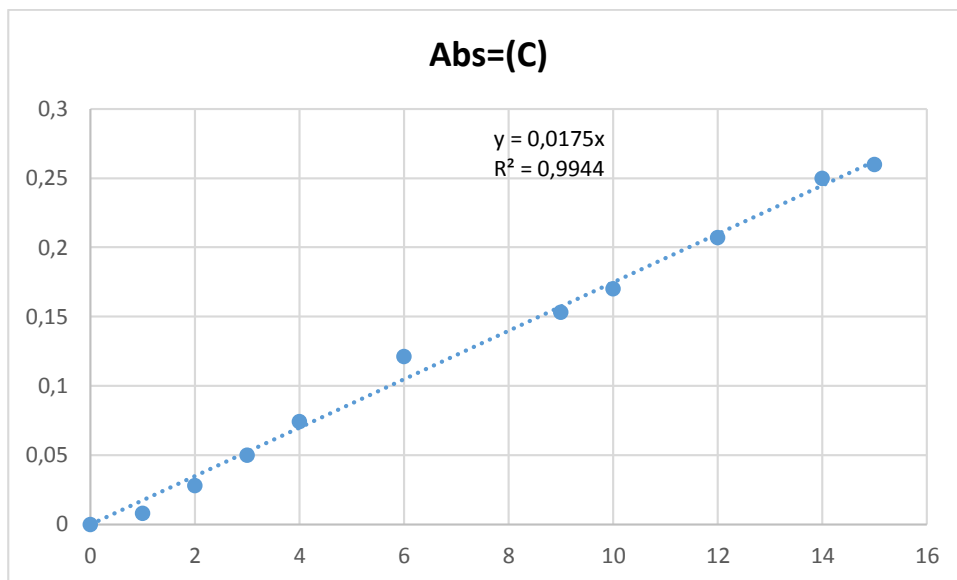


Figure B.7 : Courbe d'étalonnage de 4NP Ph=7. 267

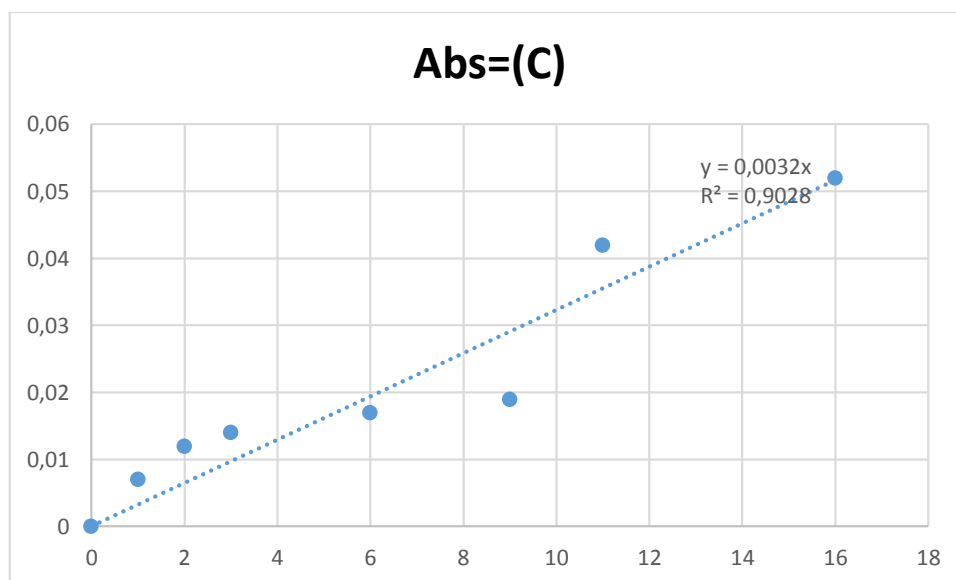


Figure B.8 : Courbe d'étalonnage de naphthalène

PH=7 / $\lambda=318$

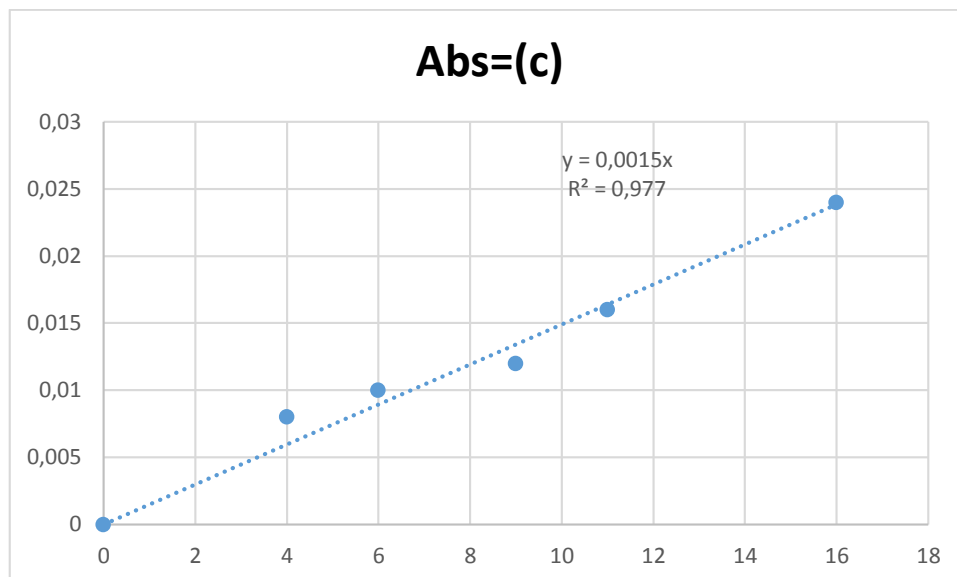


Figure B.9 : Courbe d'étalonnage de naphtalène

PH=3 / $\lambda=318$

APPENDICE C

Résultats de la quantité dégradée (Courbes)

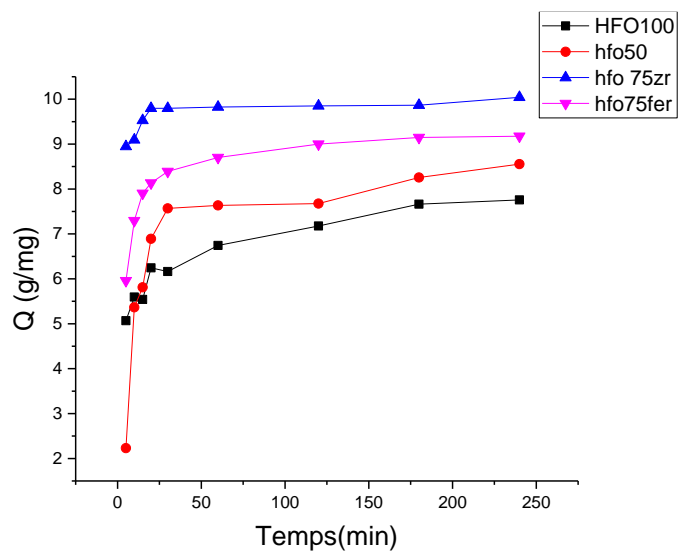


Figure C.1 : Quantité dégradée de 4NP à $\lambda_{\max} = 318$

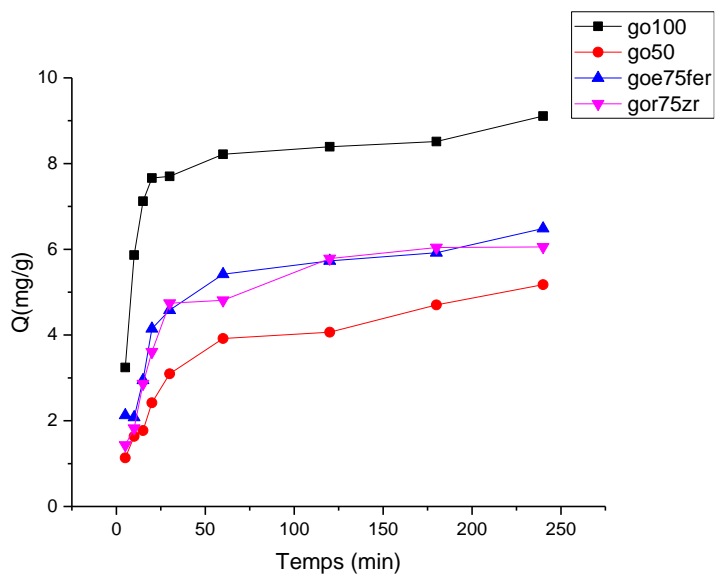


Figure C.2 : Quantité dégradée de 4NP à $\lambda_{\max} = 318$

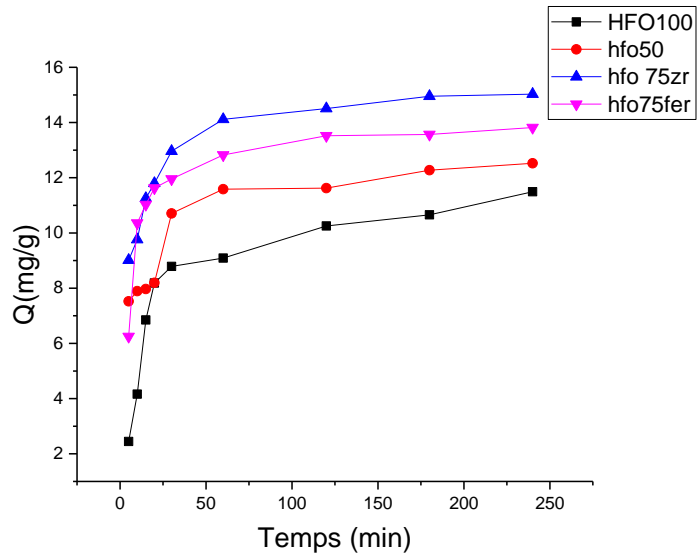


Figure C.3 : Quantité dégradé de NAP à $\lambda_{\max} = 276$

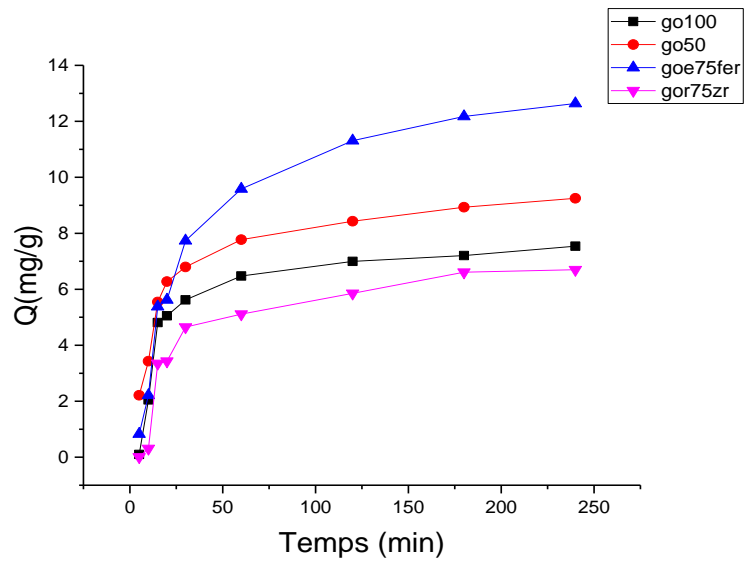


Figure C.4 : Quantité dégradé de NAP à $\lambda_{\max} = 276$