



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ahmed Draïa Adrar  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de

## MEMOIRE

### MASTER ACADEMIQUE

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie de l'environnement**

**Intitulé**

**Etude de l'effet de la température de calcination  
d'une phase HDL sur la dégradation  
d'un polluant organique persistant**

**Présenté par :**

**Djaafri Zohra**

**Benothman Fatma**

Soutenu publiquement le 07/06/2018

**Devant le jury :**

**Président : Iddou Abdelkader Pr. Univ. Adrar**

**Promotrice : Radji Ghania M. A. A. Univ. Adrar**

**Examinatrice : Gaffour Hafida M. C. B. Univ. Adrar**

**Année Universitaire : 2017/2018**

# REMERCIEMENTS

*Nous remercions d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage  
et de persévérance pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été effectué dans le Laboratoire pédagogique des méthodes physiques  
d'analyse, de l'Université Ahmed DRALIA d'Adrar sous la direction de M<sup>lle</sup> RADJI G. Maître-  
assistant classe A à l'université d'Adrar.*

*Nous tenons tout d'abord à adresser nos remerciements à M<sup>lle</sup> RADJI G. pour avoir bien voulu  
diriger ce travail, nous tenons à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques  
et ses encouragements.*

*Nous tenons à remercier tous les membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'accepter  
de juger ce travail.*

- ❖ *Mr IDDOU A. professeur à l'université d'Adrar pour nous avoir fait l'honneur de  
présider le jury.*
- ❖ *M<sup>me</sup> GAFFOUR H. Maître-Conférence classe B à l'université d'Adrar pour avoir bien  
voulu examiner ce travail.*

*Nous tenons également à remercier l'équipe du laboratoire MPFA pour leur aide.*

*Nous pensons particulièrement à Mr BOUKHETACHE I.*

*Merci enfin à toute nos familles et à tous nos amis.*

## *Dédicaces*

*A la mémoire de mon père*

*A ma très chère mère*

*A ma sœur*

*A toute ma famille,*

*A tous mes amis*

*...Je dédie ce mémoire*

*Zohra*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents, A mon mari*

*A mes sœurs et mes frères*

*A toute ma famille, A tous mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Fatima*

## ***Résumé***

---

Depuis 1960, jusqu'à ces dernières années, les performances avérées des composés HDL, dans de multiples domaines, ont fait l'objet de nombreuses études. Ces matériaux sont faciles à synthétiser et de faible coût. Les précurseurs à base de métaux de transition issus HDL, peuvent, notamment être employés comme catalyseurs dans la réaction de l'oxydation des composés organiques persistants. Cette réaction présente, du point de vue de la protection de l'environnement un grand intérêt. L'objectif fixé est l'élimination d'un polluant organique persistant.

Dans cette étude le polluant a été oxydé en utilisant des oxydes mixtes et spinelles, comme catalyseurs, issus des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre, qui sont des matériaux argileux non toxique et peu coûteux, et sont susceptibles d'apporter une solution dans le traitement de la pollution, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agent oxydant. Après une optimisation des paramètres qui peuvent influencer sur la réaction comme la masse de catalyseur, le rapport Oxydant/Substrat, la température et le pH de la solution, une étude comparative entre les températures de calcination a été étudiée.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par DRX, ATD/TG et par IRTF, avant leur mise en œuvre dans le traitement des eaux. Les produits de l'oxydation ont été identifiés par CCM et par CLHP.

***Mots clés :*** *Polluant persistant, dégradation catalytique, HDL, calcination, oxyde mixte*

## ***Abstract***

---

Since 1960, until recent years, the proven performance of HDL compounds, in multiple areas, have been the subject of many studies. These materials are easy to synthesize and low cost. Precursors based on transition metals from HDL can be used especially as catalysts in the reaction of oxidation of persistent organic compounds. This reaction is of great interest from the point of view of the protection of the environment. The objective is the elimination of a persistent organic pollutant.

In this study the pollutant was oxidized using mixed and spinel oxides, as catalysts, derived from copper-based double lamellar hydroxides, which are non-toxic and inexpensive clay materials, and are likely to provide a solution in the treatment of pollution, in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizing agent. After optimization of the parameters that can influence the reaction such as the catalyst mass, the Oxidant / Substrate ratio, the temperature and the pH of the solution, a comparative study between the calcinations temperatures was studied.

The materials developed were characterized by XDR, ATD / TG and FTIR prior to their use in water treatment. The products of oxidation were identified by TLC and HPLC.

***Key words :*** *Persistent pollutant, catalytic degradation, HDL, calcination, mixed oxide*

## Liste des Abréviations

ABS : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène  
ASTM : American Society for Testing and Materials  
ATD : Analyse Thermique Différentielle  
ATG : Analyse Thermo Gravimétrique  
CCM : Chromatographie sur Couche Mince  
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer  
CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance  
COT : Carbone Organique Total  
CWAO : Catalytic Wet Air Oxidation  
DCO : Demande Chimique en Oxygène  
DDT : 1-1-1-Trichloro-2,2-bis (4 chlorophenyl) éthane  
DRX : Diffraction des Rayons X  
ED : Equivalent Dioxine  
FBC : Facteur de Bio-Concentration  
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques  
HBB : Hexa-bromobiphényles  
HCB : Hexa-chlorobenzène  
HDL : Hydroxyde Double Lamellaire  
HT : Hydrotalcite  
IRTF : Spectroscopie Infrarouge de Transformé de Fourier  
JCPDS : Joint Committee on Powder diffraction Standards  
MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
PBB : Polybrominated biphényles  
PCB : Biphényles polychlorés  
PCDD : Polychlorodibenzo-para-dioxines  
PCDF : Polychlorodibenzo-furanes  
pH : Potentiel d'Hydrogène  
POA : Procédés d'Oxydation Avancée  
POP : Polluant Organique Persistant  
RMN : Résonance magnétique nucléaire  
TCDD : 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine

TCE : Trichloréthylène

TEF : Toxicity-Equivalent Factor

UV : Ultra Violet

WAO : Wet Air Oxidation

WPO: Wet Peroxide Oxidation

## Liste des figures

### Partie théorique

Figure I.1. Bioaccumulation des PCB dans la chaîne alimentaire marine .....	8
Figure I.2. Modes de contamination des POP chez l'homme .....	9
Figure II.1. Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées.....	13
Figure II.2. Différents procédés d'oxydation avancée.....	14
Figure III.1. Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotaalcite .....	21
Figure III.3. Schéma des méthodes de synthèse usuelles de HDL .....	24
Figure III.4. Représentation schématique de l'échange anionique des HDL .....	25
Figure III.5. Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire) .....	25
Figure III.6. Domaine d'application des HDL.....	26

### Partie expérimentale

Figure I.1. Montage utilisé pour la synthèse de HDL .....	32
Figure I.2. Protocole des synthèses des catalyseurs type HDL .....	33
Figure I.3. Courbes de perte de masse totale (TG) et différentielle (ATD) de la phase NiCuAl-CO <sub>3</sub> ..	34
Figure I.4. Aspects des poudres des catalyseurs synthétisés (a) NiCuAl-CO <sub>3</sub> , (b) NiCuAl-352 (c) NiCuAl-900 .....	35
Figure II.1. Diffractogramme des rayons X du catalyseur élaboré NiCuAl-CO <sub>3</sub> .....	37
Figure II.2. Spectres Infrarouges des catalyseurs synthétisés(a) NiCuAl-CO <sub>3</sub> , (b) NiCuAl-352 et (c) NiCuAl-900.....	39
Figure III.1. Chromatogramme CCM de conversion du β-naphtol par : (a) Oxydant seul ; (b) Catalyseur seul et (c) mélange Catalyseur + Oxydant.....	49
Figure III.2. Chromatogramme CLHP de conversion du β-naphtol par : (a) Oxydant seul ; (b) Catalyseur seul ; (c) mélange Catalyseur + Oxydant .....	50
Figure III.3. Effet de la masse du catalyseur NiCuAl-CO <sub>3</sub> sur la conversion du β-naphtol .....	51
Figure III.4. Effet du rapport molaire n(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )/n(β-naphtol).....	52
Figure III.5. Effet de Température de la solution .....	53
Figure III.6. Effet de pH de la solution de β-naphtol .....	54
Figure III.7. Chromatogrammes CLHP de conversion du β-naphtol par : (a) NiCuAl-CO <sub>3</sub> ; (b) NiCuAl-352 et (c) NiCuAl-900 .....	55
Figure III.8. Effet de température de calcination sur la conversion du β-naphtol .....	56



## Liste des tableaux

### Partie théorique

Tableau III.1. Tableau périodique indiquant les cations possibles pour l'obtention de phase HDL.....	22
Tableau III.2. Le rayon ionique de quelques cations divalents et trivalents en Å .....	22
Tableau III.3. Rapports MII/MIII autorisés pour différents matrices .....	23
Tableau III.4. Les différents distances inter-réculaires et les indexations de HDL Zn-Al-CO <sub>3</sub> .....	28

### Partie expérimentale

Tableau II.1. Indexation de la phase HDL NiCuAl-CO <sub>3</sub> .....	37
Tableau II.2. Paramètres de maille de la phase HDL NiCuAl-CO <sub>3</sub> .....	38
Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques du β-naphtol. ....	41
Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques du peroxyde d'hydrogène.....	43
Tableau III.3. Les temps de rétention des témoins .....	47
Tableau III.4. Les rapports frontaux des témoins .....	49

## Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale/Preblématique ..... 1

### Partie théorique

Introduction ..... 3

I. Les polluants organiques persistants (POP) ..... 3

1. Définition ..... 3

2. Propriétés physicochimiques ..... 3

2.1. Solubilité ..... 3

2.2. Coefficient de partition ( $K_d$ ) solide/eau ..... 4

2.3. Coefficient de partage ( $K_{ow}$ ) Octanol/eau ..... 4

2.4. Facteur de Bioconcentration (BCF) ..... 4

2.5. Temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) ..... 4

3. Liste des POP établie dans le cadre du Protocole d'Aarhus et de la Convention de Stockholm ..... 5

3.1. Les pesticides ..... 5

3.2. Les produits industriels ..... 5

3.2.1. Les Hexabromobiphényles ..... 5

3.2.2. Les polychlorobiphényles (PCB) ..... 6

3.3. Les substances produites non intentionnellement par des activités humaines ..... 6

3.3.1. Les dioxines et furane (PCDD/F) ..... 6

3.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ..... 7

4. Propriétés des POP ..... 7

4.1. Toxicité ..... 7

4.2. Persistance ..... 7

4.3. Bioaccumulation ..... 8

4.4. Transportables sur une longue distance ..... 9

5. Sources des POP ..... 9

5.1. Production intentionnelle ..... 9

5.2. Production non-intentionnelle ..... 9

II. Méthodes de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques ..... 10

1. Oxydation en voie humide non catalytique (Wet Air Oxidation, WAO) ..... 10

2. Oxydation catalytique en voie humide : (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) ..... 11

3.	Procédés d'oxydation avancée .....	12
3.1.	Définition.....	12
3.2.	Objectif .....	12
3.3.	Principe .....	12
3.4.	Procédés chimique d'oxydation avancés :.....	14
3.4.1.	Procédé fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	14
3.4.2.	Procédé d'oxydation utilisant l'ozone.....	15
3.4.3.	Procédé d'oxydation utilisant $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	15
3.4.4.	Procédé d'oxydation utilisant $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ .....	15
3.5.	Procédés photochimiques d'oxydation avancés .....	16
3.5.1.	Photochimie conventionnels .....	16
3.5.1.1.	Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) .....	16
3.5.1.2.	Photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) .....	16
3.5.1.3.	Photo-peroxonation ( $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	17
3.5.2.	Photo-catalytique.....	17
3.6.	Procédés catalytiques d'oxydation avancés .....	18
3.6.1.	Catalyse hétérogène.....	18
3.6.2.	Catalyse homogène .....	19
III.	Les hydroxydes doubles lamellaires précurseurs des oxydes mixtes.....	19
1.	Historique .....	19
2.	Définition d'un hydroxyde double lamellaire (HDL) .....	20
3.	Description structurale des HDL.....	21
4.	Le feuillet .....	22
4.1.	Nature des cations $\text{M}^{\text{II}}$ et $\text{M}^{\text{III}}$ .....	22
4.2.	Domaine inter-lamellaire:.....	23
5.	Méthodes de synthèse.....	23
5.1.	Co-précipitation .....	24
5.2.	Réactions d'échange anionique .....	24
5.3.	Reconstruction .....	25
6.	Applications des HDL.....	26
7.	Méthodes usuelles de caractérisation des HDL.....	27
7.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	27
7.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	28
7.3.	Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD)	28
7.4.	Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	28
	Conclusion.....	29

## Partie expérimentale

Introduction .....	30
I. Synthèse des catalyseurs NiCuAl-CO <sub>3</sub> et NiCuAl-T <sub>calcination</sub> .....	30
1. Synthèse de catalyseur NiCuAl-CO <sub>3</sub> .....	30
1.1. Produits et conditions de synthèse.....	32
1.2. Préparation de phase HDL NiCuAl-CO <sub>3</sub> .....	32
2. Synthèse des catalyseurs NiCuAl-352 et NiCuAl-900 .....	34
II. Caractérisations des catalyseurs synthétisés.....	36
1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	36
2. Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) .....	38
III. Oxydation catalytique du β-naphtol par les catalyseurs à base de cuivre.....	41
1. Choix du polluant organique étudié.....	41
2. Choix de la méthode de traitement .....	42
3. Choix de l'oxydant utilisé.....	42
4. Choix des catalyseurs utilisés .....	43
5. Techniques et méthodologie expérimentale .....	44
5.1. Préparation des solutions .....	44
5.2. Mode opératoire.....	44
5.3. Méthodes d'analyse et de caractérisation des produits de réaction.....	45
5.3.1. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP).....	45
5.3.2. Chromatographie sur couche mince (CCM) .....	48
6. Testes préliminaires .....	49
7. Optimisation des paramètres.....	51
7.1. Effet de la masse du catalyseur .....	51
7.2. Effet du rapport molaire n(oxydant)/n(β-naphtol).....	52
7.3. Effet de la température .....	53
7.4. Effet du pH initial de la solution .....	53
8. Etude de l'effet de température de calcination sur la conversion du β-naphtol.....	54
Conclusion.....	57
Conclusion générale/Perspectives .....	58

## Introduction générale

La protection de l'environnement et la problématique de la dépollution des eaux et des sols contaminés nécessitent une réaction rapide du monde entier. La pollution est bien souvent d'origine industrielle (rejet des effluents industriels non traités dans le milieu naturel) ou agricole, c'est-à-dire due au manque de précautions nécessaires pour éviter les fuites de déchets toxiques comme les engrais et les pesticides. Par conséquent, ils contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines par leurs effets secondaires nocifs et toxiques (*Zazou, 2015*) pour l'environnement et pour la santé humaine. L'eau polluée représente un danger à la consommation par sa toxicité et doit faire l'objet d'une attention particulière. Le traitement des eaux résiduaires est souvent la préoccupation des instances internationales et des organisations non gouvernementales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement et beaucoup laboratoires de recherche travaillent actuellement dans l'épuration des eaux (*Aissani, 2010*).

Les procédés ou technologies disponibles actuellement divers. En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires. L'incapacité des procédés biologiques conventionnels à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques est la preuve que de nouveaux systèmes efficaces de traitement sont nécessaires.

Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique se mobilise et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants afin de traiter ces polluants récalcitrants. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) apportent une solution efficace. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles (*Derradji, 2012*).

Il est connu que la majorité des procédés catalytiques faisant appel à des catalyseurs polymétalliques ou à des catalyseurs dans lesquels l'élément actif (le métal) est souvent accompagné d'autres éléments (dopants, promoteurs, ...etc.). Dans ces cas, il existe souvent un effet de synergie entre métaux ou entre les métaux et les autres éléments présentant des propriétés différentes et complémentaires, souvent utiles à la réaction envisagée. L'activité du catalyseur est alors d'autant meilleure que la distribution des éléments à sa surface est plus homogène et que les interactions sont plus fortes. Le choix d'un catalyseur, qu'il soit supporté ou non, doit donc prendre en compte ces considérations (*Radji, 2015*).

Nous nous sommes proposé d'employer les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) comme matériaux catalyseurs de réaction de dégradation de ces polluants. En effet, les HDL peuvent être utilisés comme supports en catalyse, en photo-catalyse, en adsorption, ou en échange ionique en raison de leurs structures et propriétés de texture particulière

Les oxydes métalliques mixtes (oxydes polymétalliques) peuvent être préparés par différentes voies. Dans ce mémoire, nous présentons la synthèse et l'étude des oxydes mixtes à base de nickel, de cuivre et d'aluminium. Ces oxydes ont été élaborés par calcination des hydroxydes doubles lamellaires ou HDL (type hydrotalcite). Leur calcination conduit à la formation d'oxydes mixtes par déshydratation, dés-hydroxylation des hydroxydes et décomposition des anions de compensation. Du fait de la structure des hydroxydes, les oxydes obtenus possèdent de très intéressantes propriétés en vue de leur utilisation en catalyse.

La manuscrite sera organisé en deux grandes parties :

Dans la première partie nous effectuons une étude bibliographique qui englobe les généralités sur les produits organiques persistants (POP) et leurs impacts environnementaux, les méthodes de traitements des ces POP et les propriétés structurales des hydroxydes à doubles lamellaires (HDL) et leur utilisation.

La deuxième partie est consacrée à l'expérimentation où nous présentons les résultats de synthèse et la caractérisation par DRX, ATD/TG et IRTF d'une série de matrice HDL à base de cuivre, de nickel et d'aluminium, et l'étude des oxydes mixtes obtenus par calcination de cette phase aux températures 352 et 900°C.

Les résultats expérimentaux de la dégradation du  $\beta$ -naphtol obtenus et leurs interprétations sont aussi exposés dans cette deuxième partie. A cet effet, nous avons étudié des paramètres importants dans la dégradation des polluants tels que : la masse du catalyseur, le rapport molaire oxydant/substrat, le pH de la solution, la température du milieu réactionnel et la température de calcination de la phase HDL.

## Partie théorique

### Introduction

Dans la partie bibliographique de ce travail, nous avons essayé de donner en premier lieu un aperçu général sur les polluants organiques persistants (POP) et les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces polluants et qui peuvent devenir toxiques après leur décomposition dans la nature. Une seconde partie est consacrée à la structure, les propriétés générales des hydrotales, les méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les méthodes de leur caractérisation.

### I. Les polluants organiques persistants (POP)

#### 1. Définition

Les polluants organiques persistants (POP) sont une catégorie de polluants chimiques très dangereux qui sont reconnus comme une grave menace mondiale pour la santé humaine et les écosystèmes (*Weinberg, 2008*).

Les polluants organiques persistants (POP) sont un groupe de molécules organiques, dont la structure de base repose sur une combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène (*Greenpeace, 2008*).

Selon la convention de Stockholm (Mai 2001) et le journal officiel de la République Algérienne N°39 : les Polluants Organiques Persistants (POP) possèdent des propriétés toxiques, résistant à la dégradation, s'accumulent dans les organismes vivants et sont propagés par l'air, l'eau et les espèces migratrices par delà les frontières internationales et déposés loin de leur site d'origine, où ils s'accumulent dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Ces POP s'accumulent dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaire, et présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement.

#### 2. Propriétés physicochimiques

Principales propriétés des molécules organiques retrouvées en milieu marin (*Munaron, 2004*).

##### 2.1.Solubilité

Donne une idée de la capacité d'une molécule organique à se dissoudre dans l'eau (Caractère Polaire) :

- de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$  : solubilité faible ;
- de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$  : solubilité moyenne ;
- de l'ordre du  $\text{g.L}^{-1}$  : solubilité importante.

## 2.2. Coefficient de partition ( $K_d$ ) solide/eau

Indique la capacité d'adsorption des molécules organiques sur une phase solide à l'équilibre :

$$K_d = \frac{C_{solide}}{C_{eau}}$$

$C_{solide}$  : concentration sur les particules ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) ;

$C_{eau}$  : concentration dans l'eau ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ).

## 2.3. Coefficient de partage ( $K_{ow}$ ) Octanol/eau

Donne une mesure de la distribution à l'équilibre d'une molécule organique entre une phase apolaire (octanol) et l'eau.

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{eau}}$$

Permet d'évaluer le caractère polaire des molécules :

$\text{Log } K_{ow} < 1,5$  substances Non Bio-accumulables ;

$\text{Log } K_{ow} > 3$  substances Bio-accumulables.

L'octanol est un solvant qui possède une polarité très similaire à celle des membranes lipidiques, c'est pourquoi il est utilisé pour évaluer le caractère lipophile d'une molécule, donc sa capacité à se bio-accumuler dans les organismes vivants.

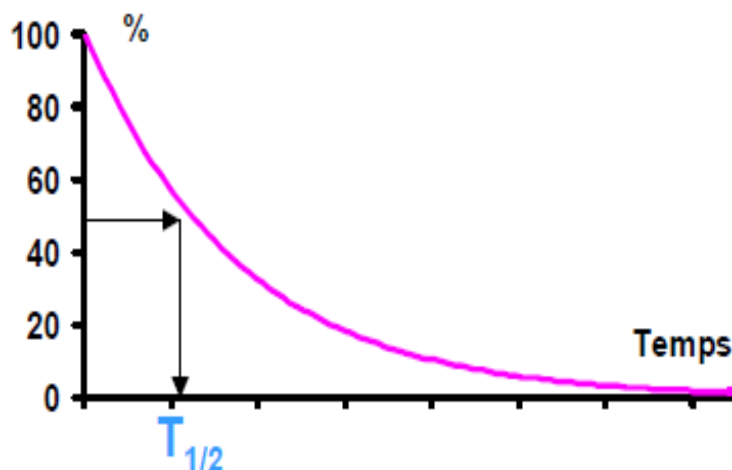
## 2.4. Facteur de Bioconcentration (FBC)

Donne la tendance qu'a une molécule à se bio-accumuler dans un organisme vivant donné :

$$FBC = \frac{C_{mat. vivant}}{C_{eau}}$$

## 2.5. Temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ )

C'est le temps nécessaire pour que la moitié de la dose initiale d'une substance organique soit dégradée. Il dépend du milieu considéré.





### 3. Liste des POP établie dans le cadre du Protocole d'Aarhus et de la Convention de Stockholm.

#### - Les pesticides

Aldrine, Dieldrine, Endrine, DDT, Chlorane, Mirex, Toxaphène et Heprachlore, Hexachlorabenzène, Lindne (HCH).

#### - Les produits industriels

Les hexabromobiphényles (HBB) et Biphényles polychlorés (PCB).

#### - Les substances produites non intentionnellement par des activités humaines

dioxines, furannes et HAP (*Rychen et al., 2005*).

Pour chacune des trois catégories de POP identifiées ci-dessus, l'usage et la provenance des molécules, leurs propriétés chimiques et leurs toxicologies.

#### 3.1. Les pesticides

Les pesticides sont les composés organochlorés possèdent une faible volatilité, sont stables, très liposolubles et se dégradent très lentement. Ces caractéristiques contribuent à leur persistance dans l'environnement et leur bioconcentration dans les chaînes alimentaires (*Klassen et al., 2003*).

##### Le DDT, un exemple représentatif de la famille des organochlorés

Le DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane) a été l'insecticide le plus utilisé au monde pour lutter contre l'anophèle femelle, vecteur de la malaria (*Walker, 2000*). La toxicité aiguë du DDT, sa forte rémanence et sa tendance à s'accumuler dans les tissus en font un composé potentiellement nocif pour la santé humaine, même suite à de faibles expositions de manière chronique (*Bignon, 2010*). Un empoisonnement au DDT affecte les fonctions du système nerveux chez l'homme, mais les plus importants effets sont observés dans le foie et les organes reproductifs (*Klassen et al., 2003*).

Le DDT et les composés chimiques qui lui sont proches sont très persistants dans l'environnement, 50% du composé pouvant toujours être présent dans le sol 10 à 15 ans après son application. Cette rémanence associée à un fort coefficient de partage octanol-eau<sup>2</sup> ( $\log K_{ow} = 4.89-6.91$ ) donnent les conditions nécessaires au DDT et aux autres composés similaires à se bio-concentrer dans les organismes (*Bignon, 2010*).

#### 3.2. Les produits industriels

##### 3.2.1. Les Hexabromobiphényles

Les hexabromobiphényles appartiennent au large groupe des polybrominated biphényles (PBB). Ce sont des hydrocarbon brominés fabriqués par l'homme. Il existe 42 isomères.

Dans de nombreux pays, les hexabromobiphényles furent utilisés comme retardateur de flammes dans les thermoplastiques acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les carters de machines, les produits industriels et électriques et la mousse de polyuréthane pour la garniture automobile. Les PBB sont des composés très stables et insolubles dans l'eau, mais hautement liposolubles. Ces propriétés en font un composé très stable dans l'environnement.

Une exposition chronique peut entraîner des effets toxiques, sur le foie et la thyroïde du rat. Le Centre international de Recherche sur le Cancer a classé l'hexabromobiphényle comme étant un possible cancérigène pour l'homme (CIRC : groupe 2B). Par ailleurs, les PBB sont des perturbateurs endocriniens et des effets ont été observés sur la capacité reproductrice des rats, et des singes. Ces composés seraient également responsables d'une augmentation des taux de cancer du sein chez les femmes exposées à la substance chimique (UNEP, 2006).

### **3.2.2. Les polychlorobiphényles (PCB)**

Les PCB sont des composés manufacturés par l'homme. Ils sont composés d'une famille de 209 congénères qui diffèrent entre eux par le nombre et la position des atomes de chlore (dont le nombre peut varier de 1 à 10) associés à deux groupes phényles (Khan *et al.*, 1976 et Kimbrough, 1988). Ils étaient utilisés en France principalement dans les transformateurs et condensateurs du fait de leurs stabilités. En effet, grâce à leur point d'ébullition élevé, ils sont très stables thermiquement, sont lipophiles et très difficilement inflammables. C'est pourquoi ils sont très solubles dans la plupart des composés organiques (INRS, 2007). Malheureusement, ces propriétés qui rendaient les PCB indispensables industriellement sont celles qui font qu'ils persistent dans notre l'environnement (Khan *et al.*, 1976 et Kimbrough, 1988).

## **3.3. Les substances produites non intentionnellement par des activités humaines**

### **3.3.1. Les dioxines et furane (PCDD/F)**

Les PCDD/F (polychlorodibenzo-para-dioxines, PCDD et les polychlorodibenzo-furanes, PCDF) forment une famille de 210 composés chimiques. Ils ont en commun deux noyaux benzéniques et diffèrent les uns des autres par le nombre et la position des atomes de chlore sur ces deux noyaux (Rychen *et al.*, 2005). Les PCDD/F se caractérisent par une faible volatilité, une très forte liposolubilité et une stabilité très haute. Leur décomposition thermique n'étant possible qu'au-delà de 750°C, et une des rares voies de dégradation dans l'environnement est la photo-déchloration (Kammerer *et al.*, 2009). Leur durée de demi-vie chez l'homme est comprise entre 4 et 16 ans. Ils sont considérés comme mutagènes et cancérigènes chez les êtres vivants. Deux indicateurs ont été créés pour évaluer leur toxicité : « un équivalent dioxine » (ED) ou « toxicity-equivalent factor » (TEF), la molécule de

référence étant la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD), isomère le plus toxique quel que soit l'effet biologique étudié. On lui attribue la valeur TEF de 1, les autres isomères ont une valeur inférieure (*Keck, 1998*).

### 3.3.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont des molécules constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés sous forme de cycles aromatiques. Les HAP sont lipophiles très peu solubles dans l'eau et, en fonction du nombre croissant de cycles aromatiques, leurs volatilités diminuent (*Rychen et al., 2005*).

Plusieurs HAP ont causé des tumeurs à des animaux exposés en laboratoire (nourriture contaminée, air contaminé et application sur la peau). Des problèmes de reproduction et de malformation ont aussi été observés suite à des teneurs élevées en HAP (en particulier le benzo(a)pyrène). D'autres effets incluent des problèmes de peau et du système immunitaire. Même si le manque d'étude sur les hommes ne permet pas d'établir les effets d'une exposition aux HAP, il semble qu'un contact avec ces molécules via la respiration et la peau soit cancérigène pour l'homme (*Bignon, 2010*). La toxicité est mesurée en TEF avec pour molécule référence (TEF égal à 1) le benzo(a)pyrène, considéré comme la molécule la plus toxique (*Rychen et al., 2005*).

## 4. Propriétés des POP

### 4.1. Toxicité

L'effet néfaste des POP sur l'environnement a été observé très tôt. Dès 1962, dans son livre "Silent Spring", Rachel Carson décrit comment les pesticides détériorent l'environnement et notamment la santé des oiseaux. De nombreuses études ont ensuite montré l'impact des POP sur les mammifères marins et les oiseaux de proie.

L'homme peut quant à lui être exposé aux POP par inhalation ou ingestion d'aliments. La relation de cause à effet entre une exposition à des polluants et des maladies sur l'homme ou la faune n'est généralement pas aisée à mettre en évidence. Cette difficulté est accentuée pour les POP qui s'accumulent dans les tissus adipeux jusqu'à atteindre des concentrations toxiques alors que l'exposition peut sembler initialement limitée. De plus, les POP sont rarement trouvés seuls et il n'est alors pas évident de déterminer lequel des POP a un effet sur la santé (*Vincent, 2014*).

### 4.2. Persistance

Les POP sont très résistants à ces différentes transformations du fait de leurs propriétés chimiques. La persistance d'un polluant dans un milieu est décrite par son temps de demi-vie dans ce milieu, ce qui correspond au temps nécessaire pour que la moitié du polluant

disparaisse. Selon la Convention de Stockholm, une condition nécessaire pour qu'un polluant soit considéré comme un POP est que son temps de demi-vie dans l'eau soit supérieur à deux mois dans l'eau ou que son temps de demi-vie dans le sol ou les sédiments soit supérieur à six mois.

La persistance dans l'environnement est une propriété importante des POP car elle aggrave leur bioaccumulation et augmente le rayon d'exposition bien au-delà du lieu d'émission. (Vincent, 2014)

### 4.3. Bioaccumulation

Les POP sont lipophiles : ils ont tendance à se fixer sur les tissus adipeux et s'accumulent dans les organismes vivants. Ainsi, la concentration augmente le long de la chaîne alimentaire. Par exemple, comme illustré sur la figure I.1, on peut trouver de fortes concentrations de PCB dans les mammifères marins malgré une contamination initiale de l'eau de mer relativement faible.

On comprend aisément la menace pour la santé humaine du fait de l'alimentation très variée de l'homme (voir figure I.2). Les POP peuvent même être transmis à la descendance (Vincent, 2014).

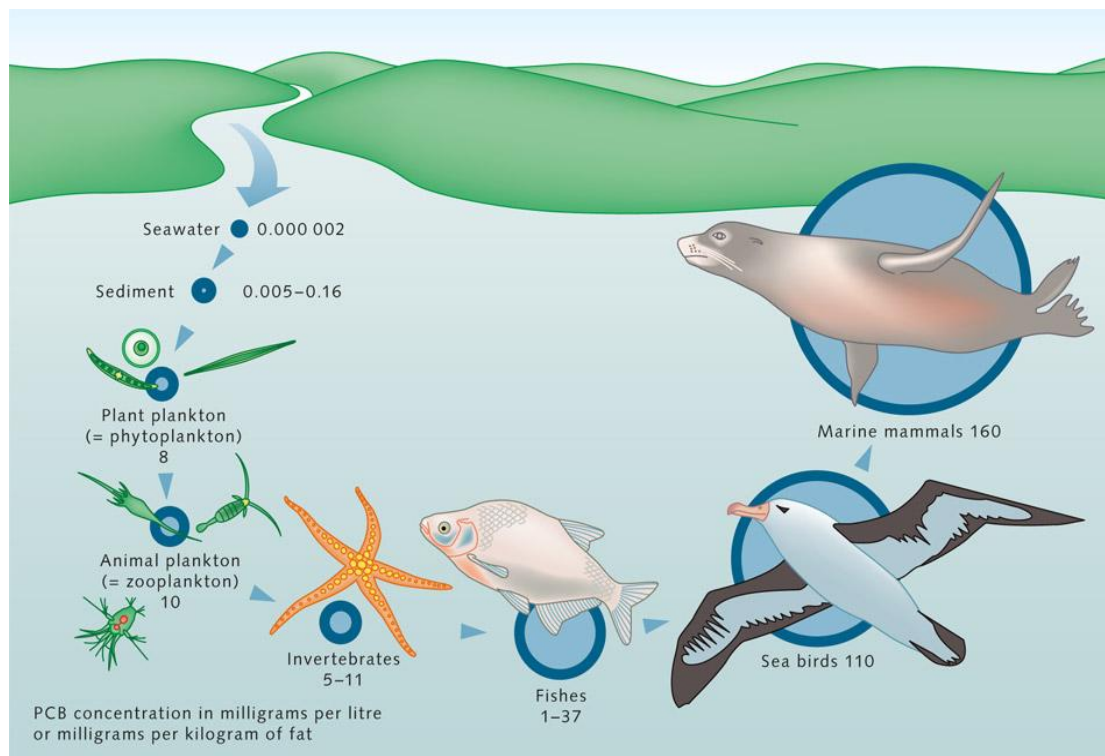


Figure I.1. Bioaccumulation des PCB dans la chaîne alimentaire marine (Vincent, 2014)

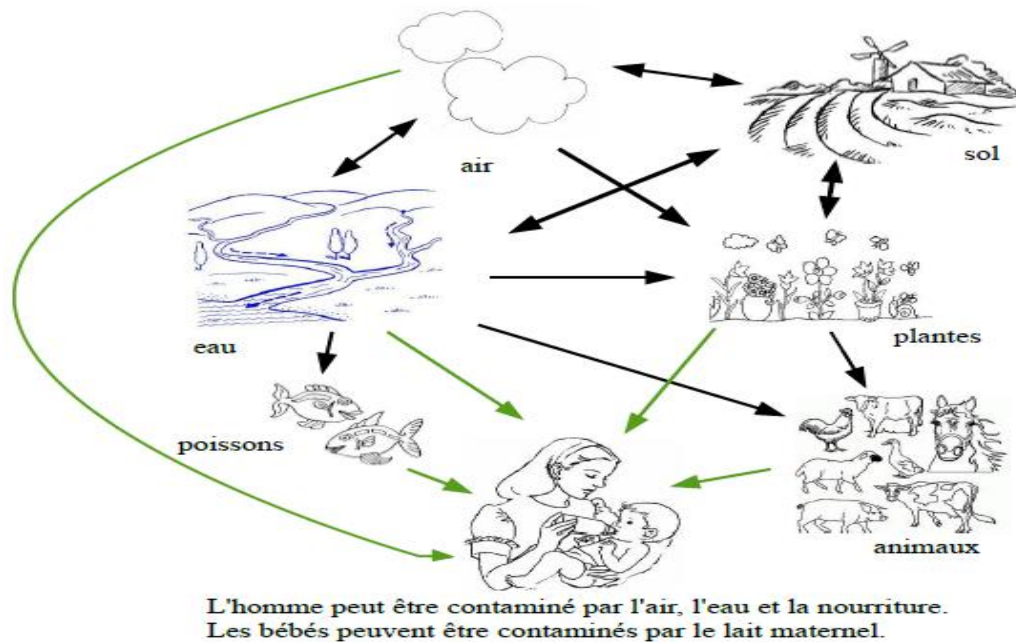


Figure I.2. Modes de contamination des POP chez l'homme (Vincent, 2014)

#### 4.4. Transportables sur une longue distance

Les POP sont des polluants chimiques qui peuvent parcourir de longues distances dans l'environnement et peuvent causer la contamination nocive de lieux éloignés de l'endroit où le produit chimique s'est initialement introduit. Les POP sont principalement transportés sur de longues distances sur des courants d'air, mais ils peuvent aussi être transportés par les courants d'eau ou par les espèces migratrices (Petitjean, 2016).

### 5. Sources des POP

#### 5.1. Production intentionnelle

Les procédés industriels mettant en œuvre une étape de combustion (incinération de déchets, métallurgie, production de chaleur, etc.), qui proviennent généralement de combustions incomplètes.

#### 5.2. Production non-intentionnelle

Résulte de l'activité humaine, notamment de l'activité industrielle, du transport : durant la combustion à l'air libre des déchets et de la biomasse (y compris les feux de forêts), et l'incinération des déchets ; ou durant les processus industriels (comme la production de substances chimiques, de métaux, de textiles, de céramique ainsi que la production artisanale de briques) (Petitjean, 2016).

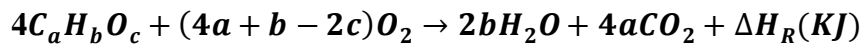
## II. Méthodes de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques

D'après ce qui précède, les polluants organiques persistants présentent une menace potentielle pour les ressources en eau. Ainsi, cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une contamination sur l'ensemble des cours d'eau. Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable (*Zazou, 2015*).

### 1. Oxydation en voie humide non catalytique (Wet Air Oxidation, WAO)

Le procédé WAO par l'air consiste à oxyder, à haute température (de 160 à 300°C) et haute pression (de 20 à 250 bars), un effluent aqueux, par mise en contact avec un agent oxydant (air, oxygène) en phase liquide. Le procédé a lieu à des pressions élevées, pour augmenter la solubilité de l'oxygène dans la solution aqueuse et pour garder l'eau dans la phase liquide, et à des températures élevées pour accélérer la réaction.

A titre d'exemple, l'équation suivante décrit l'oxydation totale de composés organiques simples par l'oxygène dans des conditions stœchiométriques :



Dans ces conditions, les composés organiques complexes et réfractaires sont oxydés jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité de l'effluent, en dioxyde de carbone, eau et produits d'oxydation intermédiaires, qui sont généralement des composés organiques de faible masse molaire, principalement des acides carboxyliques. Bien que le degré d'oxydation dépende des conditions du procédé (temps de rétention et composition d'alimentation), les composés de faible masse molaire s'accumulent souvent, et ont tendance à être réfractaires à l'oxydation totale (*J.R et al., 1997*).

Un avantage de WAO est que la majorité des contaminants restent dans la phase aqueuse. Les effluents de WAO sont habituellement traités biologiquement, permettant ainsi à la majorité des composés organiques produits d'être dégradés. La plupart des unités de WAO installées sont utilisées pour le traitement des boues de stations d'épuration. L'WAO a été aussi utilisée avec succès pour traiter des eaux résiduelles industrielles y compris les résidus de papeteries (*Heimbuch, et al., 1985*).

Au niveau économique, plus les températures et les pressions sont élevées, plus les coûts sont grands, non seulement à cause de l'énergie nécessaire pour atteindre ces valeurs élevées, mais aussi à cause des coûts de construction et de maintenance des équipements (les taux de la corrosion élevés à cause de la présence d'une grande gamme de composés oxygénés).

L'abaissement de la température et de la pression est un facteur important d'amélioration du procédé. La réponse à ces impératifs est souvent d'utiliser un catalyseur, on parle alors d'oxydation catalytique en voie humide (CWAO) (*Pham Minh, 2006*)

## **2. Oxydation catalytique en voie humide : (Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO)**

L'oxydation sur un catalyseur solide des polluants organiques dilués en phase aqueuse offre une alternative à WAO non-catalytique pour purifier les eaux résiduaires (*Pinter et al., 1995*). Dans ce nouveau procédé (en anglais : *Catalytic Wet Air Oxidation*), les composés organiques sont oxydés en dioxyde de carbone et en eau, à des températures et des pressions relativement basses : moins de 200°C et 100 bar (*Polaert et al., 2002*) et des composés inorganiques oxydables, tels que le cyanure et l'ammoniaque, peuvent être détruits. L'incorporation d'un catalyseur doit être considérée avec une combinaison avec tous les types d'oxydants (comme l'air, l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone). Le catalyseur peut être homogène comme des sels de cuivre, de fer, ...etc. ou hétérogène comme des oxydes métalliques, des oxydes mixtes métalliques ou des métaux supportés, ...etc.

Moins fréquemment, le charbon actif a été utilisé comme un catalyseur (sans ajout d'éléments actifs) (*Nunoura et al., 2002 ; Suarez-Ojeda et al., 2005*). L'utilisation de catalyseurs hétérogènes a montré des résultats encourageants et prometteurs à l'échelle du laboratoire, mais les applications industrielles ont été ralenties par le manque de performances catalytiques stables sur des périodes suffisamment longues (*Suwanprasop et al., 2005*).

Le CWAO présente une efficacité bien plus grande que l'WAO ; à titre d'exemple, Gomez et ses collaborateurs (*Gomez et al., 2004*) ont étudié l'oxydation de l'aniline et ont trouvé une conversion totale de l'aniline après 60 min, en présence d'un catalyseur en platine supporté, mais seulement d'environ 40% après 120 min sans catalyseur, dans les mêmes conditions réactionnelles. Une autre étude sur l'oxydation d'effluents de papeterie fait état d'un abattement plus grand du COT en présence de catalyseur Ruthénium supporté qu'en absence de catalyseur (*Pinter et al., 2001*).

L'utilisation d'un oxydant chimique pour dégrader des composés organiques dans des effluents aqueux est limitée par un impératif trivial : l'agent oxydant ne doit pas être plus nocif que les composés à éliminer. La solution la plus évidente est d'employer un produit qui forme un couple redox avec l'eau comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène moléculaire. Selon le potentiel redox, l'ozone possède le plus fort pouvoir oxydant, devant l'eau oxygénée, puis l'oxygène. Parmi ces oxydants, l'oxygène, s'il montre un pouvoir oxydant plus faible que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, présente l'avantage d'être beaucoup plus économique puisque présent en quantité illimitée dans l'air atmosphérique.

Le procédé CWAO est particulièrement adapté économiquement pour le traitement d'effluents fortement contaminés (DCO de 10 à 100 g.L<sup>-1</sup>) ou contenant des composés n'étant pas encore biodégradables ou étant toxiques pour le traitement biologique. Les équipements de CWAO offrent également les avantages d'être automatisés pour un fonctionnement sans surveillance, d'occuper une surface au sol réduite et de pouvoir traiter des effluents de débits et de compositions variables à partir d'une DCO d'environ 10 g.L<sup>-1</sup>. Le système a alors uniquement besoin d'énergie extérieure au démarrage. Cependant, ce procédé n'est pas rentable, en comparaison avec d'autres systèmes d'oxydation avancée ou de traitement biologique, pour traiter des effluents peu contaminés (DCO inférieure à 5 g.L<sup>-1</sup>) (*Radji, 2015*).

### **3. Procédés d'oxydation avancée**

#### **3.1. Définition**

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés par la possibilité de l'oxydation des composés organiques récalcitrants (*Goslich et al., 1997*). Ces méthodes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $CO_2$  et  $H_2O$ . Il s'agit des Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

#### **3.2. Objectif**

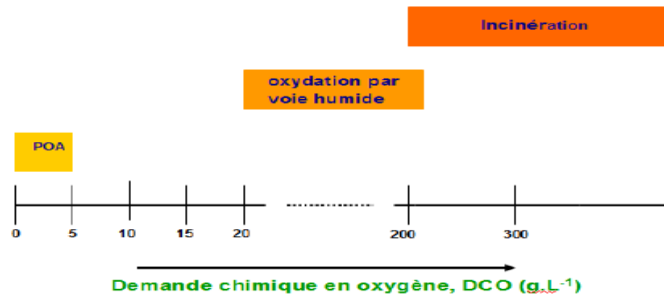
Le but est de traiter des eaux usées, pour diverses applications, en grande échelle, dans le traitement des eaux souterraines et de surface, l'assainissement des sols (*Chergui et al., 2007*), le conditionnement des boues des stations d'épuration (*Murillo, 2004*), la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs. Ces procédés permettent la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes.

#### **3.3. Principe**

Les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques ou biologiques. Ainsi, ils peuvent être utilisés en étape de prétraitement pour décomposer des molécules initialement persistantes en des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique.

Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5,0 g.L<sup>-1</sup> peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la Figure II.1.





**Figure II.1. Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de DCO**  
(Andreozzi, et al., 1999)

Les POA sont généralement utilisés pour des raisons suivantes :

- Décolorer les eaux résiduares (cas des eaux d'origine industrielle),
- Oxyder des composés minéraux toxiques (cas des eaux d'origine industrielle),
- Oxyder avant le traitement biologique, les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micro-organismes,
- Augmenter la biodégradabilité de la pollution organique (augmentation du rapport DBO<sub>5</sub>/DCO),
- Oxyder totalement la pollution organique en CO<sub>2</sub> dans le cas d'effluents à fort teneur en DCO (de l'ordre gramme.L<sup>-1</sup>). Dans ce cas, cependant le coût est suivant rédhibitoire.

Les POA comprennent une grande variété de méthodes (Figure II.2) (Andreozzi et al., 1999 ; Malato et al., 2002) :

- POA basés sur l'ozonation (i.e. O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV),
- POA basés sur la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (i.e. ; photochimie assistée, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteur (i.e. TiO<sub>2</sub>/UV),
- POA basés sur irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons),
- POA basés sur la réaction de Fenton (i.e. Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV),
- et POA basés sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions :

- chimiques,
- photochimiques,
- Biologiques
- ou électrochimiques.

Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur la figure II.2.

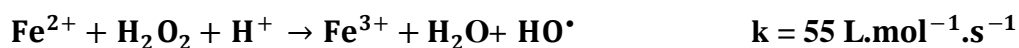


Figure II.2. Différents procédés d'oxydation avancée  
(Andreozzi, et al., 1999) (Zaviska, et al., 2009)

### 3.4. Procédés chimiques d'oxydation avancée

#### 3.4.1. Procédé fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

Fenton, en 1894, rapporta que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  formait un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques (Spadaro et al., 1994 et Heredia et al., 2001). Quarante ans plus tard, Haber et Weiss, (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton.



Le traitement des effluents par le procédé Fenton se fait généralement en quatre étapes : (1) ajustement du pH, (2) oxydation, (3) neutralisation et (4) coagulation/précipitation. Ce procédé est efficace à un pH compris entre 2,5 et 4 (Gallard et al., 1998). En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction : (1) la formation de complexe ferreux, (2) l'inhibition de la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sanz et al., 2003), (3) l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. D'autre part, au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction. Il est aussi limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut alourdir les coûts de traitement.

### 3.4.2. Procédé d'oxydation en utilisant l'ozone

L'ozone, oxydant puissant ( $E^\circ = 2,07 \text{ V/ENH}$  à  $\text{pH}=0$ ), dégrade les produits organiques par réaction très sélective, mais son efficacité est augmentée s'il est utilisé avec une irradiation UV (*Gong et al., 2008*). L'ozone se décompose en  $O_2$  et O atomique selon les Équations I.1-I.3 (*Chirone et al., 2000*), cet oxydant ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants (*Gokçen et al., 2006 ; Gong et al., 2008*).

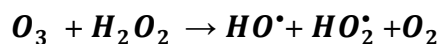


### 3.4.3. Procédé d'oxydation en utilisant $H_2O_2$

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  appelé communément eau oxygénée) est obtenu par électrolyse de peroxodisulfate. Il est intrinsèquement moins réactif que les radicaux hydroxyles, son potentiel standard est de  $1,76 \text{ V/ENH}$  en milieu acide et peut se comporter comme oxydant et réducteur puisque le degré d'oxydation de l'oxygène y est intermédiaire entre  $H_2O$  et  $O_2$ . D'après le potentiel normal,  $H_2O_2$  est un oxydant assez fort, mais la réaction est souvent lente. Les propriétés réductrices de  $H_2O_2$  ne sont importantes qu'en milieu alcalin, si l'on considère le seul couple  $O_2/H_2O_2$  ( $E^\circ = 0,69 \text{ V/ENH}$  sous pression atmosphérique d'oxygène). Le procédé de désintoxication au peroxyde d'hydrogène est applicable aux cyanures métalliques et organiques, quelle que soit la concentration. Cependant la cinétique est lente, mais augmente en présence de cyanures de métaux lourds ou cations métalliques (sels de cuivre et de zinc) (*Hnatus, 2002 ; Sax et al., 1989*).

### 3.4.4. Procédé d'oxydation en utilisant $H_2O_2/O_3$

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation suivante (*Stahelin et al., 1982*) :



Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée ( $HO_2^-$  ;  $\text{pKa} = 11,6$ ) sur l'ozone pour former des radicaux libres ( $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ). Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction précédente. En plus, la faible solubilité de  $O_3$  et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant pour ce procédé.

### 3.5. Procédés photochimiques d'oxydation avancée

Les procédés photochimiques sont utilisés pour la dégradation des polluants organiques. Ils nécessitent l'emploi d'une source artificielle de rayonnement (*Kochany et al., 1994*) (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires (*Legrini et al., 1993*). La plupart de ces méthodes requière une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante. Il est difficile d'obtenir la minéralisation complète des polluants par ce procédé. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Examinons quelques procédés photochimiques d'oxydation avancée.

#### 3.5.1. Photochimie conventionnels

##### 3.5.1.1. Photolyse de $H_2O_2$ ( $H_2O_2/UV$ )

La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation  $UV \leq 300$  nm. Son moindre efficacité est due au faible coefficient d'extinction UV de  $H_2O_2$ . Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde.

De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ( $98,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, le pH, la concentration en  $H_2O_2$  et la présence de consommateurs de radicaux ( $H_2O_2$  lui-même en forte concentration) (*Legrini et al., 1993 ; Atkinson et al., 1984*).

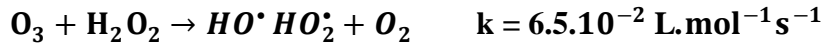
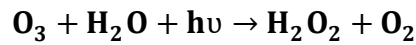


Le procédé  $H_2O_2/UV$  est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines, pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

##### 3.5.1.2. Photolyse de l'ozone ( $O_3/UV$ )

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère  $H_2O_2$  qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles. Ainsi, l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux  $HO^\bullet$ . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (*Singer et al., 1983*). Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de

transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante (*Stahelin et al., 1982 ; Hernandez et al., 2002*).



En milieu fortement basique, l'ozone est rapidement décomposé en radicaux hydroxyles et en ions radicaux superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet-}$

### 3.5.1.3. Photo-peroxonation (UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

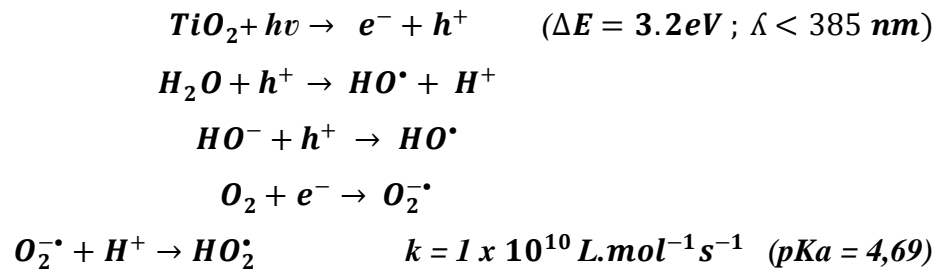
Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'ozone (*Peyton et al., 1988*). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancée.



La réaction globale d'oxydation est donc le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est grande. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{254\text{nm}} = 3\,600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est beaucoup plus élevé que celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\epsilon_{254\text{nm}} = 18,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), ce qui permet de réduire l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O<sub>3</sub> et de sa réactivité lente sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.5.2. Photo-catalytique

Dans ce procédé, les semi-conducteurs sont beaucoup plus utilisés comme catalyseur car ils permettent la conversion des énergies photonique en énergie chimique (*Peyton et al., 1988 ; Mena et al., 2010*). Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés, on peut citer : TiO<sub>2</sub>, ZnO, et bien d'autres. Le TiO<sub>2</sub> présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique favorable au traitement des composés organiques. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation ( $\Delta E$ ) du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons ( $h^+$ ) dans les couches de valence et libère des électrons libres ( $e^-$ ) dans la bande de conduction. Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau ou des ions hydroxyles obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxydes sont obtenus des radicaux anions superoxide  $\text{O}_2^{\bullet-}$  formés à partir de O<sub>2</sub>.



### 3.6. Procédés catalytiques d'oxydation avancée

Ces procédés sont basés sur l'utilisation des catalyseurs afin d'améliorer l'efficacité du traitement. Ces catalyseurs ont pour propriété d'accélérer les vitesses des réactions chimiques tout en n'altérant pas durant le processus. On distingue deux grands types de catalyse : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

#### 3.6.1. Catalyse hétérogène (*Gumuchian, 2014*)

On parle de catalyse hétérogène quand le catalyseur se trouve sous forme solide et le milieu réactionnel sous forme liquide ou gazeuse. Les différentes étapes catalytiques se passent en surface du catalyseur:

- Chimisorption : c'est une absorption chimique au cours de laquelle les espèces s'absorbent par réaction chimique sur certains sites de la surface du catalyseur appelés sites actifs. Plus il y a de sites actifs, plus la vitesse de réaction est élevée. La chimisorption permet de diminuer la hauteur de la barrière d'activation de la réaction.
- Réaction superficielle : au cours de cette réaction, les espèces chimisorbées se transforment.
- Désorption : les produits formés se détachent du catalyseur ce qui en permet sa régénération.

En phase hétérogène, les catalyseurs métalliques sont souvent utilisés pour la décomposition de l'ozone, principalement dans le procédé d'ozonation catalytique. Ces catalyseurs métalliques peuvent être déposés sur différents supports, entre autre le charbon actif, zéolithe,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...

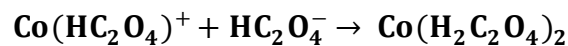
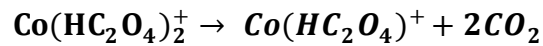
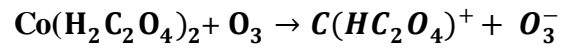
Il est ressorti des études menées, que l'utilisation d'un support seul (sans dépôt) ne permet pas de décomposer l'ozone, excepté le charbon actif.

#### 3.6.2. Catalyse homogène

La catalyse est dite homogène quand le catalyseur se retrouve dissocié complètement dans la solution à la fin de la réaction. Les catalyses homogènes interviennent également dans le procédé d'ozonation catalytique. Les métaux de transition sont le plus souvent utilisés car l'ozone présente une bonne interaction avec ces derniers. Ainsi, certains auteurs (*Gumuchian,*

2014) ont étudié la stabilité de l'ozone aqueux en présence de sulfates de métaux tels que  $Cr(III)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  et  $Cu(II)$ . Il en ressort qu'à  $pH = 3$ , l'espèce la plus efficace pour la dégradation de l'ozone est le  $Co(II)$ . L'étude faite sur l'effet de l'ion cobalt (II) sur l'ozonation catalytique de l'acide oxalique a montré une quasi-minéralisation de l'acide.

Les équations mises en jeu sont décrites ci-dessous :



### III. Les hydroxydes doubles lamellaires précurseurs des oxydes mixtes

#### 1. Historique

Les matériaux type-hydroxalcalites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc. (*Laurent, 2005*)

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydroxalcalite naturel. Cette formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure (*Laurent, 2005*)

S'appuyant sur une étude réalisée en 1930 sur la base d'expérimentations de diffraction des rayons X, Aminoff et Broomè, montrèrent l'existence de deux variétés d'hydroxalcalite, la première est de symétrie rhomboédrique (3R) et appelée "hydroxalcalite", la seconde de symétrie hexagonale (2H) est appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse.

La synthèse de composés type hydroxalcalite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht. Il appela ces composés "doppel schichtstrukturen" (structures à doubles couches) appelés par la suite hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite  $Mg(OH)_2$  et de feuillets  $Al(OH)_3$  (*Bekkouche, 2014*).

Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allmann et Taylor qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations ( $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$ ) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire (*Laurent, 2005*).

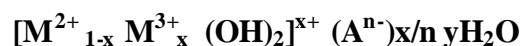
Un long délai s'est écoulé entre la découverte des composés hydrotalcites et la publication de leur structure. Ceci est dû à leur caractère non stoechiométrique et à la difficulté de former un monocristal adapté à des analyses de diffractions des rayons X. En effet, les derniers travaux publiés par Allmann et Taylor étaient essentiellement consacrés à la structure pyroaurite (pour laquelle des monocristaux étaient disponibles). Les hydrotalcites ont été, quant à elles, étudiées bien plus tard (*Bekkouche, 2014*).

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer, puis Miyata en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation (*Laurent, 2005*).

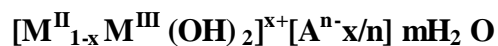
Les hydrotalcites appartiennent à la famille des argiles anioniques qui sont moins représentées dans la nature que les argiles cationiques. Cependant, les composés de type hydrotalcite ont trouvé de nombreuses applications comme catalyseurs (hydrogénation, polymérisation), échangeurs d'ions, absorbants, retardateurs de flamme, antiacides anti-peptines, tamis moléculaires ou stabilisateurs en pharmacologie (*Laurent, 2005*).

## 2. Définition d'un hydroxyde double lamellaire (HDL)

Les composés hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des argiles anioniques et ils sont moins connus et diffus dans la nature que les argiles cationiques. La formule générale de ces composés est la suivante :



$M^{2+}$  et  $M^{3+}$  sont des métaux di et trivalents respectivement et  $A^{n-}$  est un anion échangeable d'interfeuille. Si  $M^{2+} = Mg^{2+}$  et  $M^{3+} = Al^{3+}$ , l'hydrotalcite naturel HT :  $Mg_6Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$  est obtenu (*Hammoud, 2015*).



Où :

$M^{II}$ ,  $M^{III}$  : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement.

Avec :

$M^{II}$  :  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ...etc.

$M^{III}$  :  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ...etc.

$A^{n-}$  : représente, l'anion de compensation intercalé de valence (n-) situé dans l'espace interfoliaire, comme  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ...etc.

$n$  : représente la charge d'anion.



$m$  : représente le nombre de molécule d'eau avec  $m = 1 - 3/x$

$x$  : la fraction du cation trivalent dans la structure.

$$x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$$

Le rapport (R) varie généralement entre 1 et 5.

$$R = M^{II} / M^{III}$$

### 3. Description structurale des HDL

D'une façon générale, les HDL présentent une formule chimique sous la forme.

La structure de l'hydrotalcite est constituée de feuillets cationiques de composition  $M(OH)_2$  séparées par des domaines inter feuillets contenant les anions et les molécules d'eau. Les anions sont facilement échangeables, et la distance inter feuillet varie en fonction de leur nature. La substitution des cations divalents par des cations trivalents génère un excès de la charge positive, l'électro-neutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables ( $A^{n-}$ ) accompagnés par des molécules d'eau ( $mH_2O$ ). La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter-lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets (Zaibet, 2009).

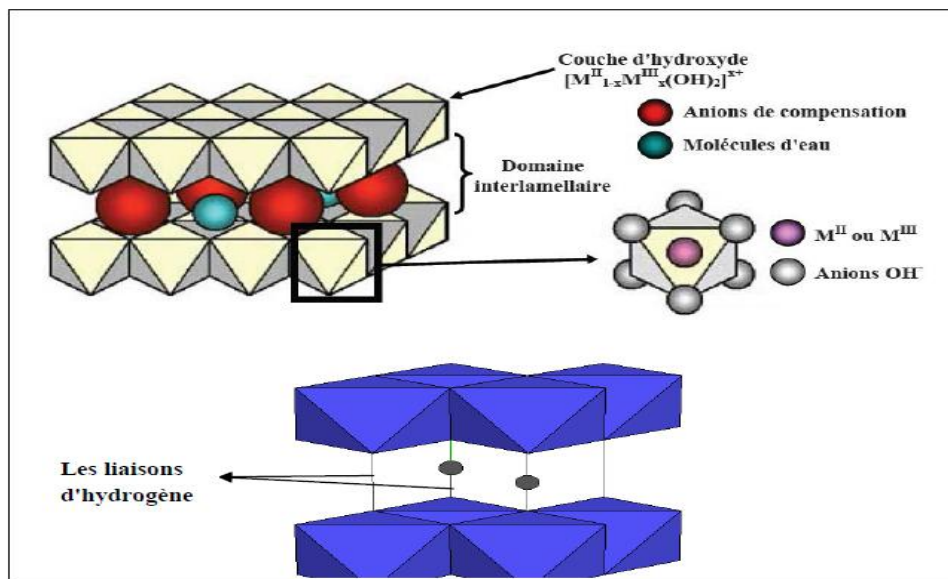


Figure III.1. Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après de Roy et al.

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent circuler librement dans le domaine inter-lamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène (Aider, 2015).

## 4. Le feuillet

### 4.1. Nature des cations $M^{II}$ et $M^{III}$

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'une phase HDL car ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite. Le tableau I.1 montre les différentes combinaisons que l'on peut rencontrer. Cependant les contraintes structurales impliquent que les rayons ioniques soient dans le Tableau III.1 (*Radji, 2015*).

**Tableau III.1. Tableau périodique indiquant les cations possibles pour l'obtention de phase HDL (FORANO, et al., 2006)**

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$																He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg	$M^+$	$M^{2+}$	$M^{3+}$	$M^{4+}$											Al	Si	P	S	Cl	Ar																								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

**Tableau III.2. Le rayon ionique de quelques cations divalents et trivalents en Å (CHOUIKH, 2015)**

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

A la lecture de ce tableau, il y'a lieu de noter que l'ion  $Be^{2+}$  a un rayon ionique trop faible en comparaison à celui du magnésium pour être susceptible d'occuper le centre des sites octaédriques ; le rayon ionique de  $Ca^{2+}$  (comme  $Ba^{2+}$ ) est, quant à lui, trop élevé. Ces métaux forment des composés des structures différentes. Cependant, des composés synthétiques et naturels de structure de type hydrotalcite possédant de petites proportions de  $Ca^{2+}$  (calumites) au sein des sites octaédriques (*Bekkouche, 2014*).

#### 4.2. Le domaine inter-lamellaire

L'espace inter-feuillet contient des molécules d'eau et des anions. Le caractère très souvent désordonné de cette région a été montré par différentes études (DRX , RMN , diffraction neutronique, etc.).

**Tableau III.3. Rapports  $M^{II}/M^{III}$  autorisés pour différents matrices**

Matrices	Rapport
Zn-Al	$1 < R < 5$
Mg-Al	$1 < R < 3$
Ni-Al	$1 < R < 3$
Cu-Al	$1 < R < 5$
Mg-Fe	$2,7 < R < 5,6$
Zn-Fe	$1 < R < 4$
Co-Fe	$1 < R < 4$
Ni-Fe	$2 < R < 3$
Zn-Cr	2
Mg-Cr	2
Mg-Ga	$1,5 < R < 7$

Dans les matrices naturelles, l'anion carbonate est toujours présent, c'est en effet l'anion qui possède la plus grande affinité avec les phases HDL. Dans le cas des phases synthétiques, il semble possible d'intercaler tout anion stable dans l'eau au pH de synthèse, en prenant garde de travailler sous atmosphère inerte avec de l'eau décarbonatée afin d'éviter toute pollution par les anions carbonates (*Chouikh, 2015*).

#### 5. Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la figure III.2 (*Brian, 2012*) :

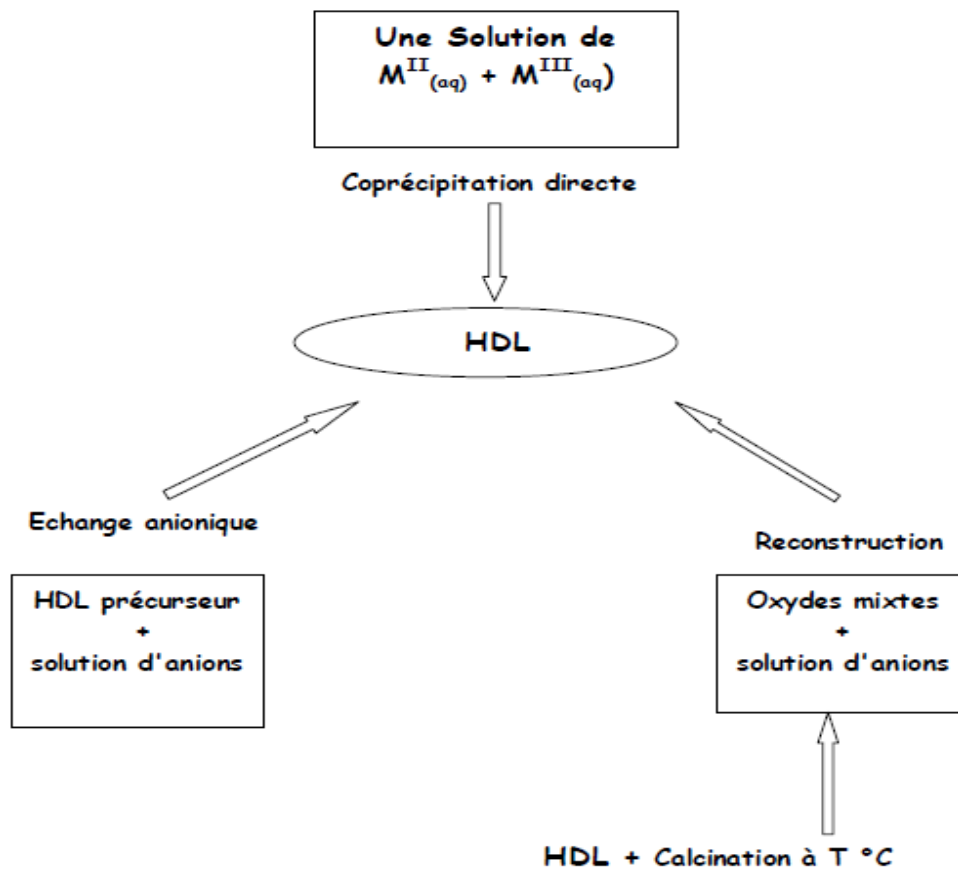


Figure III.2. Méthodes de synthèse usuelles des HDL

### 5.1. Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique. Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie (*Brian, 2012*).

### 5.2. Réactions d'échange anionique

On utilise, dans ce cas, une des principales propriétés des HDL, la réaction d'échange. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions  $\text{NO}_3^-$  pour la matrice est moindre que celles des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Cette affinité diminue en effet dans la série :  $\text{NO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$

La réaction chimique de l'échange anionique se présente comme suit (You et al., 2000) :

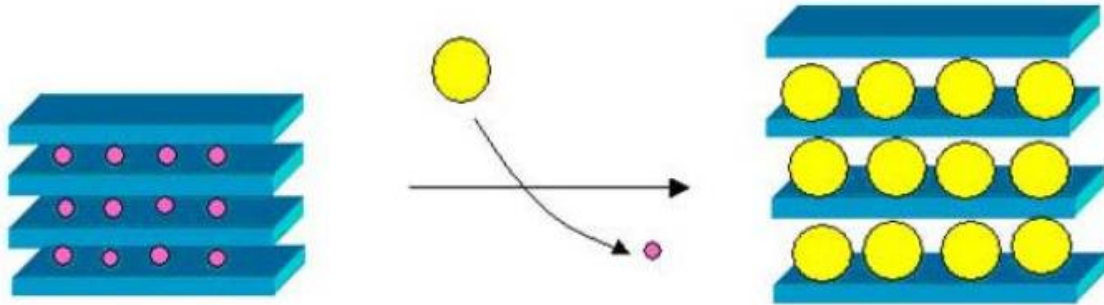
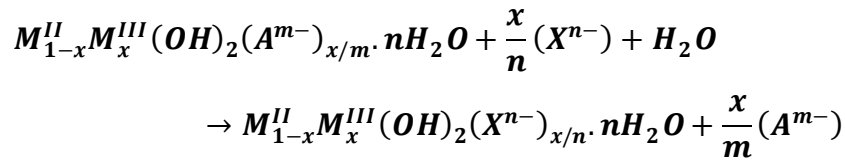


Figure III.3. Représentation schématique de l'échange anionique des HDL  
(Drici, 2015)

### 5.3. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer» après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion lors de son contact avec une solution contenant cet autre anion. On parle alors, de façon abusive, de l'effet mémoire des HDLs. Une fois, les oxydes mixtes obtenus par calcination des HDL (Crepaldi et al., 1998) entre 200°C et 600°C ; À des températures supérieures, des phases bien définies telles que des oxydes MO ou la phase très stable dite spinelle  $M^{II}M^{III}_2O_4$  apparaissent (Radji, 2015).

La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit (Carlino, 1997) :

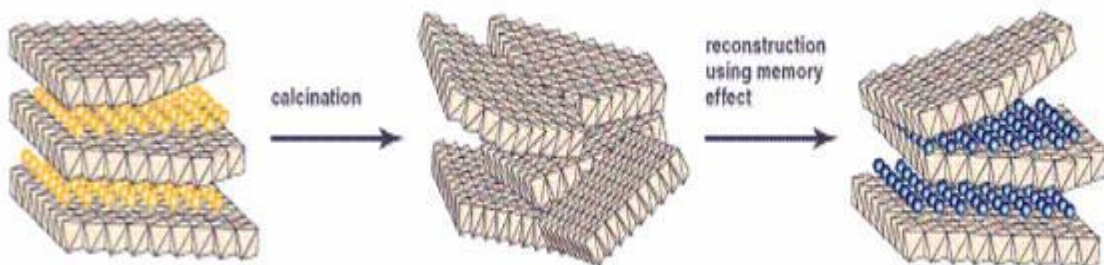
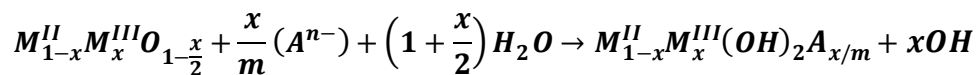


Figure III.4. Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire)

## 6. Applications des HDL

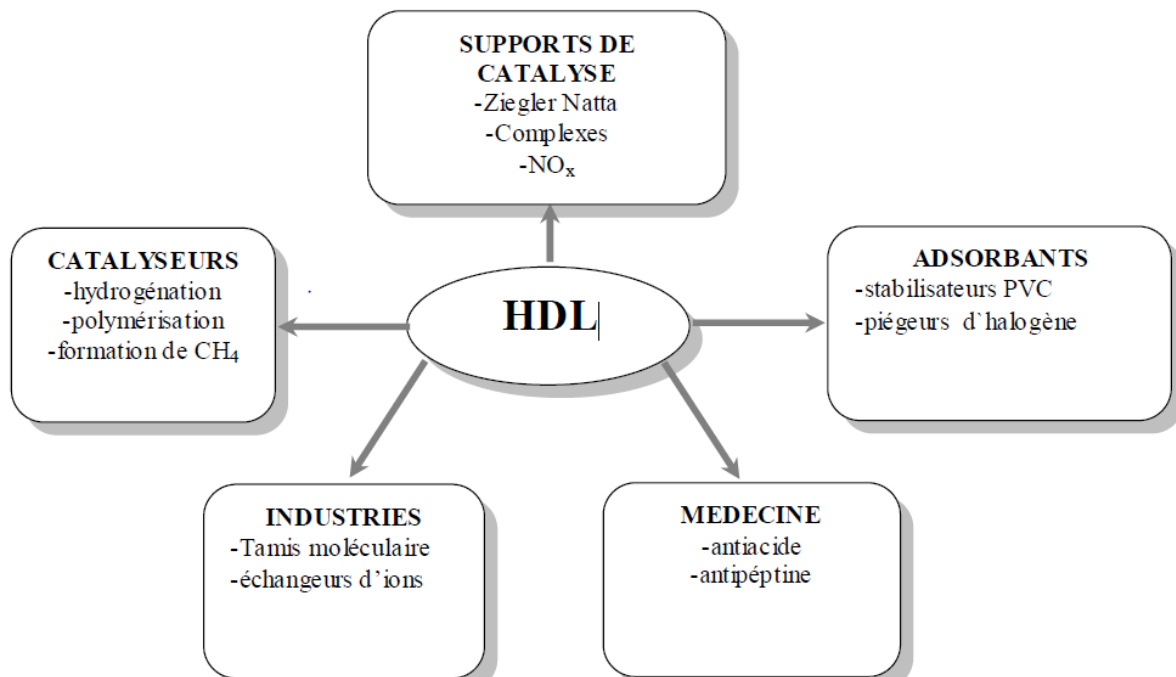


Figure III.5. Domaine d'application des HDL

Parmi les composés lamellaires, les hydroxydes type HDL se distinguent par une chimie très riche due à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillets et des entités inter-lamellaires. Cette diversité chimique permet d'envisager un spectre particulièrement large de propriétés chimiques. En effet les HDL trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles (figure III.5).

La propriété d'échange anionique offre de multiples possibilités de piégeage de molécule, dont les plus répandus sont le piégeage d'éléments radioactifs l'adsorption des gaz la dépollution des sols et des eaux (minéraux, tension actifs, pesticides, colorant, etc.)

Les échanges protoniques entre les groupements OH des feuillets et les molécules d'eau ainsi que la mobilité des anions confèrent à la structure HDL des propriétés intéressantes de condensation ionique. Cette propriété est utilisée dans la mise au point de systèmes microélectroniques, comme des capteurs. Dans le domaine de l'électrochimie, les HDL rentrent dans la conception d'un nouveau type d'électrodes modifiées.

En outre, les HDL suscitent un grand intérêt en catalyse, on peut distinguer :

- **La catalyse basique (anionique ou cationique)**

Elle intervient dans des réactions, comme par exemple, de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de  $\beta$  propiolactone ou la condensation d'aldols.

- **La catalyse redox**

Elle intervient pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux HDL intervient, à titre d'exemple, dans l'hydrogénation du nitrobenzène, dans les réactions de méthanation de CO (à partir des HDL à base de Nickel), dans la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que dans la réaction de Fischer-Tropsch et dans les réactions d'oxydation.

- **Les supports de catalyseurs**

Les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type Ziegler Natta (*Aissani, 2010*).

**7. Méthodes usuelles de caractérisation des HDL**

Diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées et peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace inter-lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux (*Prevot, 1999*).

**7.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

Elle permet de nous renseigner sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet ; néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation rigoureuse des diagrammes.

L'identification des HDL, à partir de leurs diffractogrammes se fait par comparaison avec les fichiers de données ASTM.

Ces diffractogrammes se présentent sous forme de pics relativement intenses et moins larges aux faibles valeurs de l'angle de diffraction  $2\theta$ , alors que les pics sont moins intenses et plus larges aux valeurs de  $2\theta$  élevées.

Ce résultat est dû au fait que les HDL sont généralement des minéraux faiblement cristallisés, et ont leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet (*Drici, 2004*).

Les différentes distances inter-réticulaires et les indexations des plans (hkl) sont présentées sur le tableau III.4 en utilisant le fichier ASTM des valeurs rassemblées de la littérature (*Kefif, 2010*).

Les réflexions (110) et (003) permettent de calculer respectivement les paramètres  $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$  à partir de la relation relative au système hexagonal suivante (*Laurent, 1997*) :

$$a(\text{Å})=2.d_{110} \text{ et } c(\text{Å})=d_{003} + 2.d_{006} + 3.d_{009}$$

**Tableau III.4. Les différentes distances inter-réticulaires et les indexations de HDL Zn-Al-CO<sub>3</sub>**

Distance (Å)	Intensité%	h k l
7.596	100	0 0 3
3.800	44	0 0 6
2.644	9	1 0 1
2.593	42	0 1 2
2.412	11	1 0 4
2.299	33	0 1 5
2.062	5	1 0 7
1.946	30	0 1 8
1.732	11	1 0 10
1.636	5	0 1 11
1.538	13	1 1 0
1.507	15	1 1 3
1.464	5	1 0 13
1.425	7	1 1 6

### 7.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse.

### 7.3. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de chauffe. Une thermo-balance permet de suivre cette variation en continu. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique.

### 7.4. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Par exemple, on détecte facilement la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) vers 1360 cm<sup>-1</sup>. Les spectres infrarouges ont été réalisés dans le domaine 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> (Depege, 1994).



## **Conclusion**

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : la chimie des matériaux par l'utilisation des HDL et leurs oxydes dérivés (mixtes et spinelles) comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation, le génie des procédés par la mise en œuvre d'un procédé d'oxydation avancée et l'environnement en traitement des eaux contenant des produits organiques persistants.

## Partie expérimentale

### Introduction

Nous présentons dans cette partie la synthèse et la caractérisation d'une phase HDL à base de nickel, de cuivre et d'aluminium selon un rapport molaire  $(\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+})/\text{Al}^{3+} = 2$  et dont le taux de substitution du nickel par le cuivre est 1.

Après avoir examiné quelques propriétés structurales de ces phases HDL par DRX et IRTF nous nous sommes attachés à analyser les caractéristiques structurales des oxydes mixtes issus de cette phase par des traitements thermiques. En effet, ces oxydes mixtes présentent un grand intérêt car ce sont des solides à caractère acido-basique susceptibles d'intervenir dans de nombreuses réactions catalytiques (l'élimination de SO par des oxydes mixtes CuMgAlCe (*Kang et al., 2014*), l'oxydation catalytique en voie humide d'un colorant basique BY11 par le nickel supporté sur une hydrotalcite calcinée à 550°C (*Vallet et al., 2012*), la réduction catalytique de nitrates dans l'eau par le platine supporté par CuZnAl calciné (*Aristizabal et al., 2011*) et l'oxydation catalytique du phénol par les oxydes mixtes CuCeO (*Chang et al., 2011*), etc.). De plus la structure des oxydes, donc leur domaine d'application, dépend essentiellement de la température de calcination.

Dans notre travail nous avons choisi deux températures de calcination, une relativement modérée (352°C) et l'autre plus élevée (900°C).

Ensuite, nous avons présenté les résultats d'un travail que nous avons réalisé et qui traite de l'oxydation du  $\beta$ -naphthol en utilisant, comme catalyseurs, des matériaux à base de cuivre  $\text{NiCuAl-CO}_3$  et  $\text{NiCuAl-T}_{\text{Calcination}}$  avec  $T_{\text{calcination}} = 352$  et 900°C, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme agent oxydant. Des paramètres qui peuvent influencer sur la réaction ont été optimisés comme la masse de catalyseur, le rapport oxydant/substrat, la température de la réaction et le pH initial des solutions.

### I. Synthèse des catalyseurs $\text{NiCuAl-CO}_3$ et $\text{NiCuAl-T}_{\text{calcination}}$

#### 1. Synthèse de catalyseur $\text{NiCuAl-CO}_3$

Plusieurs méthodes de synthèse sont disponibles pour la préparation des HDL (la coprécipitation à pH constant (*Tzompantzi et al., 2014*), l'échange anionique (*Zhang et al., 2014*), la synthèse par voie sol-gel (*Ghasemi et al., 2014*), la croissance hydrothermale (*Sarkarat et al., 2013*), la méthode urée (*Liu et al., 2014*) et la synthèse électrochimique (*Nejati et al., 2014*).

Cependant, il apparaît que la co-précipitation est la technique la mieux adaptée et la plus simple pour préparer de grandes quantités d'HDL avec très peu de contraintes expérimentales. Pour nos travaux, ce mode de synthèse a été retenu.

Afin d'obtenir des structures pures de type hydrotalcite, les proportions en anions et en cations doivent globalement répondre aux conditions suivantes (*Cavani et al, 1991*) :

$$0.2 \leq \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} \leq 0.4$$

$$\frac{1}{n} \leq \frac{A^{n-}}{M^{III}} \leq 1$$

L'anion de compensation introduit dans l'HDL doit être l'espèce majoritaire dans les solutions de réactifs (afin que son insertion dans le domaine inter-lamellaire soit optimale) et doit avoir une grande affinité avec le composé lamellaire. De plus, les plus grandes précautions doivent être prises afin d'éviter que les anions des solutions métalliques ne contaminent les HDL élaborés pour lesquels les anions de compensation soient des ions carbonates. La synthèse d'HDL devient particulièrement critique lorsque l'anion de compensation n'est pas  $\text{CO}_3^{2-}$ . En effet, le dioxyde de carbone de l'air ambiant peut très facilement s'insérer dans la structure du fait de son fort pouvoir oxydant (*Cavani et al., 1991*). Le tableau ci-dessous résume les facteurs prédominants lors des synthèses d'HDL et les caractéristiques intrinsèques importantes de ces matériaux. Le mauvais contrôle d'un de ces paramètres a des conséquences sensibles sur l'état de cristallinité, la nature et la pureté du matériau élaboré.

**Tableau I.1. Facteur influençant l'architecture de type hydrotalcite**

Facteurs liés à la structure	Facteurs liés à la préparation
Taille du cation	pH
Rapport du concentration relative M(II)/M(III)	Méthode de précipitation
Stéréochimie du cation	Concentration des réactifs
Mélange de cation	Température et vieillissement
Nature de l'anion	Lavage, séchage et élimination d'impuretés

Les échantillons utilisés ont été élaborés en utilisant une méthode de chimie douce et l'étude a été focalisée sur les matériaux de type tertiaire à base de cuivre. La synthèse de la phase HDL, a été réalisée par la méthode de co-précipitation à faible super-saturation suivant le mode

opérateur décrit dans la littérature (Alejandre et al., 2001) en utilisant un montage de laboratoire très simple (Figure I.1).

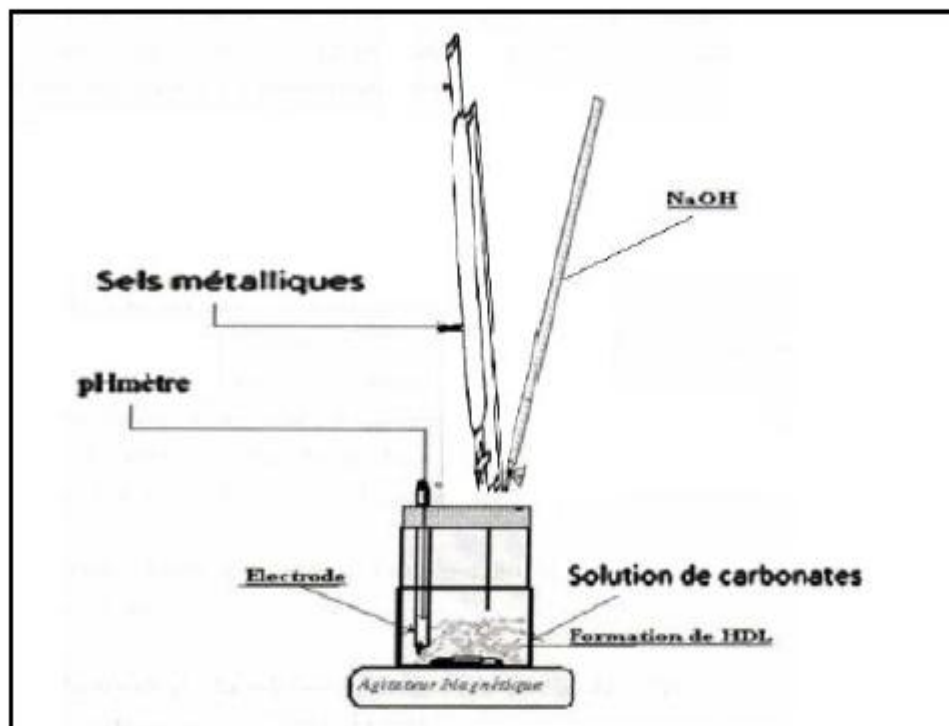


Figure I.1. Montage utilisé pour la synthèse de HDL

### 1.1. Produits et conditions de synthèse

Les produits utilisés dans la synthèse d'hydroxyde NiCuAl- $\text{CO}_3$  sont les suivants :

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 98.5%),
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Biochem, 98%),
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Biochem, 99%),
- NaOH (Biochem, 97%),
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.5%).

Lors de la synthèse de phase NiCuAl- $\text{CO}_3$ , les conditions suivantes ont été respectées:

- Le rapport molaire :  $(\text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) / \text{Al}^{3+}$  est égal à 2,
- Un rapport  $\text{Cu}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$  est égal à 1,
- Le pH de la solution maintenu constant est égal à  $10 \pm 0.2$ .
- La température de cristallisation est égale à 70 °C,
- Un temps de cristallisation de 20 heures,
- La température de séchage est égale à 80°C.

## 1.2. Préparation de phase HDL NiCuAl-CO<sub>3</sub>

La synthèse de l'HDL a été réalisée par la co-précipitation d'une solution de sel de Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> par une solution basique de NaOH et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A 200 ml d'une solution de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O et de Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O, on ajoute un mélange d'une solution contenant NaOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dissous dans l'eau distillée, l'addition se faisant goutte à goutte sous agitation pendant 3 heures (à température ambiante et pH=10±0,2). Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu est maintenu dans un flacon hermétique à 70°C durant 20 heures. Par la suite le précipité est lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorures et sodiums présents. Une fois le produit purifié, il est séché à 80°C pendant 20 heures puis broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène (Figure I.4 (a)).

Le protocole de synthèse est représenté sur la figure I.2 :

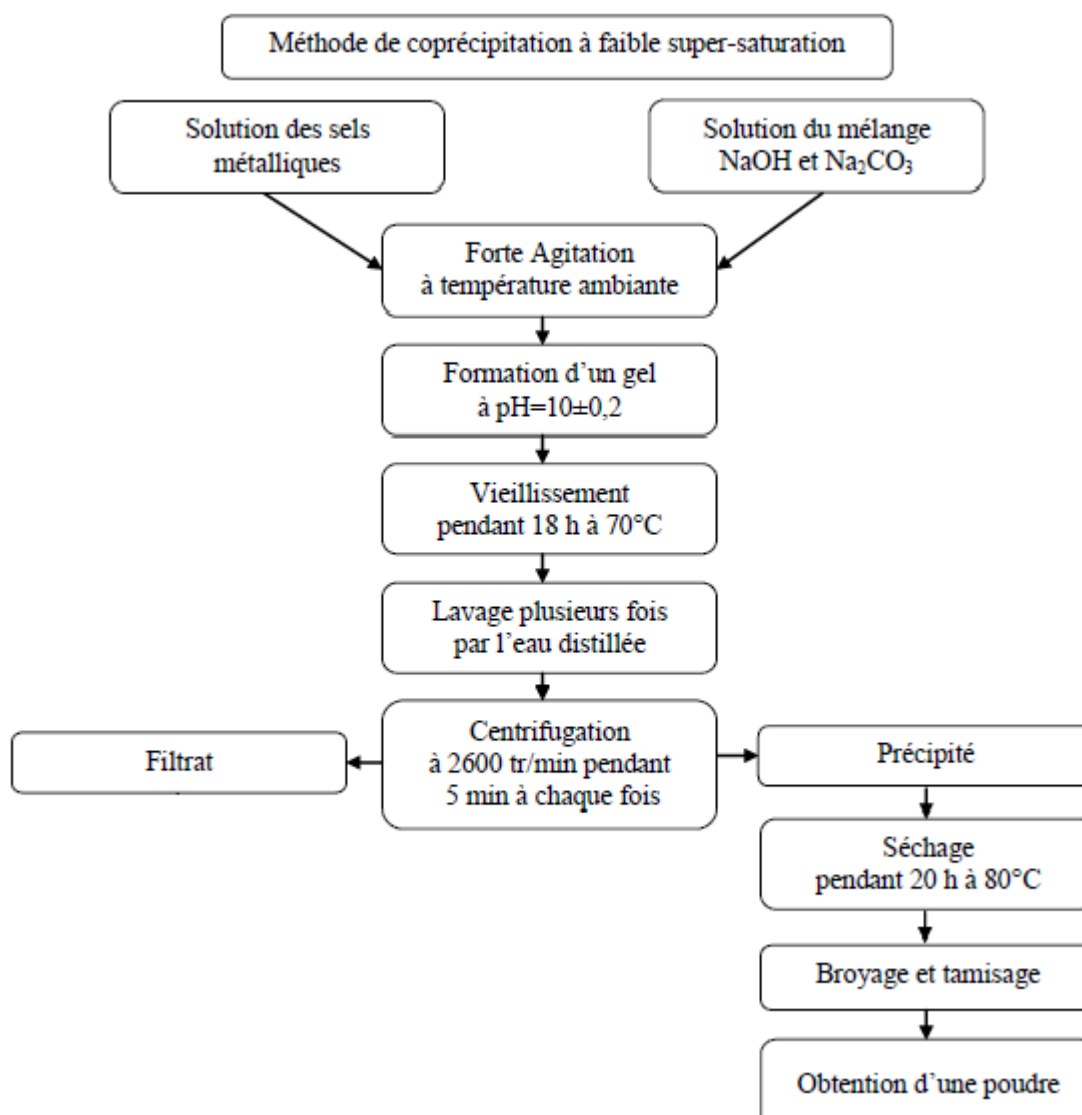


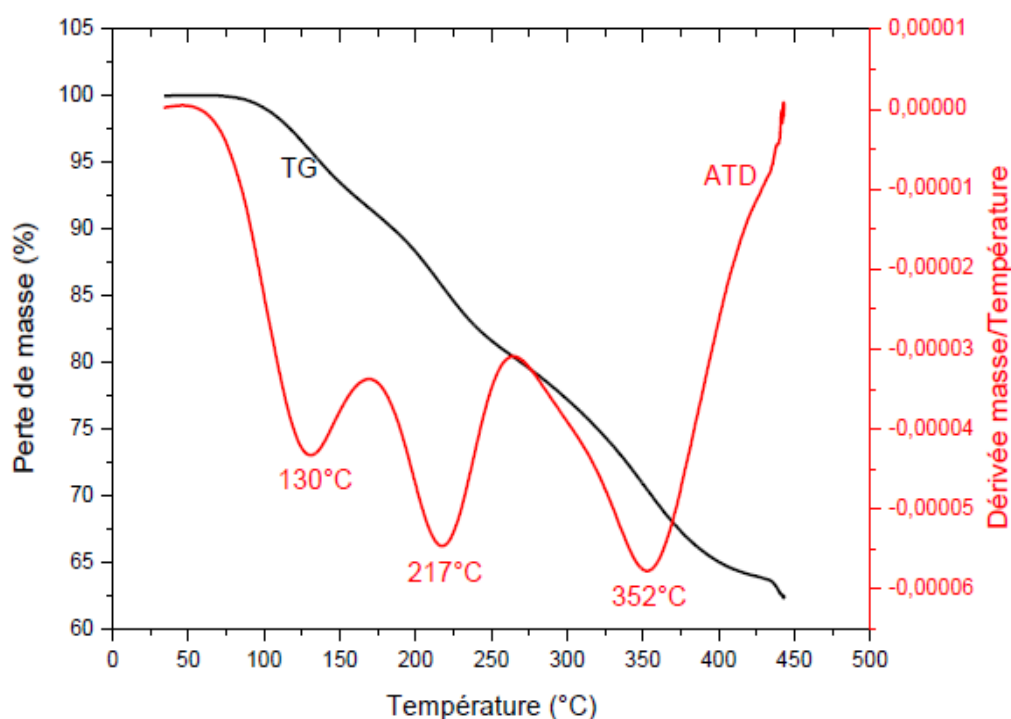
Figure I.2. Protocole des synthèses des catalyseurs type HDL

## 2. Synthèse des catalyseurs NiCuAl-352 et NiCuAl-900

La calcination des HDL précurseurs provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles) et une perte des anions de compensation. Les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'être stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes et de présenter une répartition homogène des cations métalliques à la surface.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet d'apprécier la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, s'avère très utile pour suivre l'évolution de la composition (et dans certains cas de la structure) des solides au cours de leur calcination.

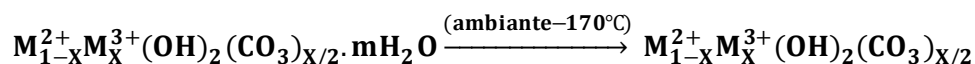
L'appareillage utilisé est une thermo-balance de marque T.A. instrument (TGA 2950). Les mesures ont été réalisées sous courant d'azote entre 30 et 500°C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min (*Radji, 2015*).



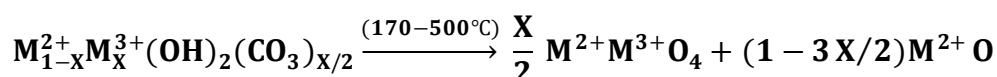
*Figure I.3. Courbes de perte de masse totale (TG) et différentielle (ATD) de la phase NiCuAl-CO<sub>3</sub> (Radji, 2015)*

A l'examen de thermogramme TG (Figure I.3) de phase HDL, nous pouvons remarquer que la perte en masse s'effectue en plusieurs étapes, peuvent être résumée comme suit :

- la première perte commençant à partir de la température ambiante jusqu'à 170°C, correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau et à la perte de l'eau localisée dans le domaine inter-lamellaire, qu'on peut exprimer par l'équation suivante :

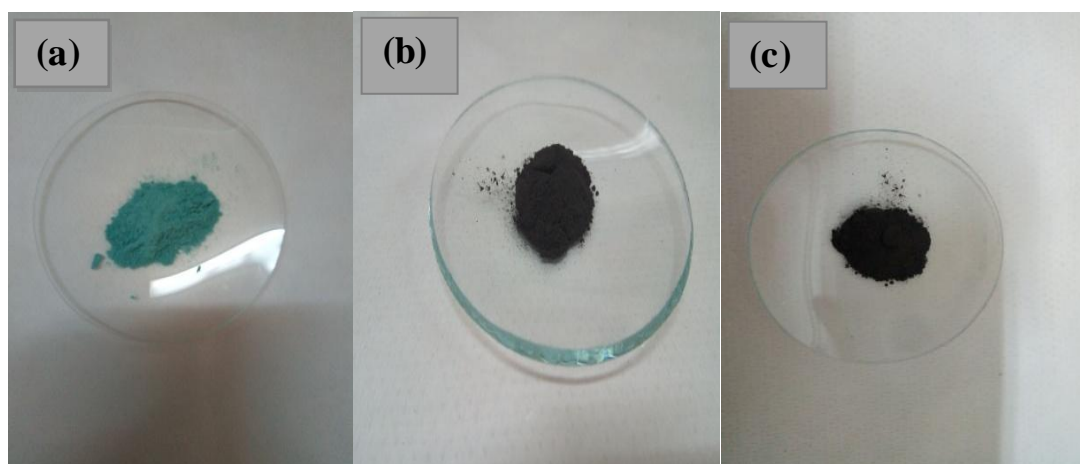


- la deuxième perte de masse est enregistrée entre 170 et 500°C et peut être associée au départ des groupements hydroxyles (formation d'eau) et à celui des anions carbonates de compensation (formation de CO<sub>2</sub>) pour donner lieu à une décomposition des structures lamellaires et formation des oxydes mixtes dérivés ; ceci est confirmé ultérieurement par DRX. Ces phénomènes peuvent être exprimés par l'équation suivante :



En complément des courbes TG, l'examen de la courbe ATD de figure I.4, montre trois pics. Le premier correspondant à la perte d'eau physisorbée et qui se situe à et 130°C suivi de deux autres pics correspondants à la perte des ions carbonates autour de 217°C et 352°C. Ces pertes de masse, bien différenciée, pourrait indiquer l'existence de deux types d'ions carbonates, l'un localisé vers le milieu du domaine inter-lamellaire et qui se décompose vers 217°C respectivement, l'autre proche des couches de type brucite formant des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles nécessitant dès lors une énergie un peu plus conséquente pour rompre les liaisons (*Kannan et al., 1996*).

La phase NiCuAl-CO<sub>3</sub> a ensuite été calcinée à différentes températures pour donner naissance à d'autres phases que nous avons notées NiCuAl-T<sub>Calcination</sub>. Le traitement thermique a été effectué dans un four à programmation de température avec une montée en température de 1°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à la température de calcination (dans notre travail 352 et 900°C). La température de la calcination est maintenue pendant 6 heures à la température désirée. Ces températures de calcination ont été choisies après examen des courbes d'analyse thermogravimétrique. La calcination a pour but d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en CO<sub>2</sub>.



*Figure I.4. Aspects des poudres des catalyseurs synthétisés*

*(a) NiCuAl-CO<sub>3</sub> ; (b) NiCuAl-352 (c) NiCuAl-900*

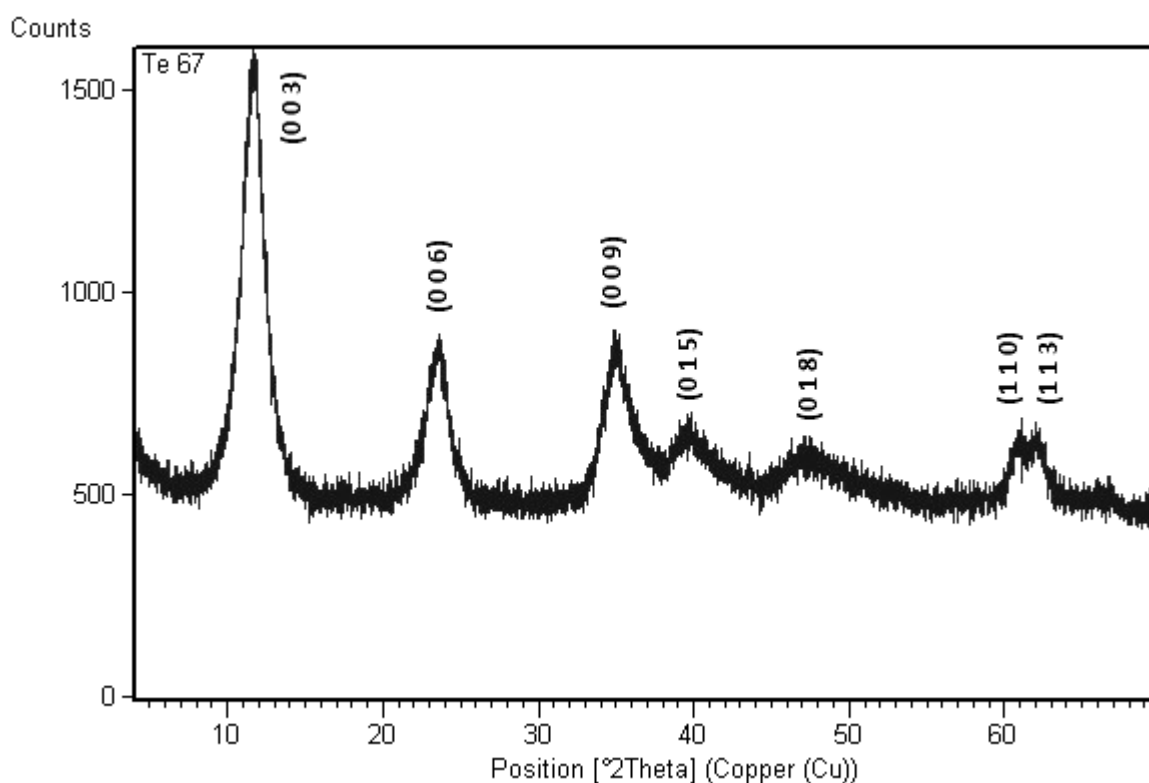
## II. Caractérisations des catalyseurs synthétisés

### 1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX des HDL naturelles ou synthétiques est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances inter-réticulaire  $d_{hkl}$  et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes (*Miyata, 1975*) avec des fichiers ASTM (American Society for Testing and Matériels) ou JCPDS (Joint Commitee on Powder diffraction Standards) (*Bekkouche, 2014*).

Le diagramme de diffraction des rayons X du catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub> élaboré est montré sur la figure II.1.





**Figure II.1.** Diffractogramme des rayons X du catalyseur élaboré  $\text{NiCuAl-CO}_3$

L'allure générale du diffractogramme est typique de l'hydrotalcite (*Pesic et al., 1992 et Barboza et al., 2005*) assumant un assemblage  $3R$  des couches, les pics aux bas angles,  $2\theta = 11,684^\circ$  ;  $23,653^\circ$  et  $34,843^\circ$  (c'est-à-dire  $d_{hkl}$  avoisinant  $7,57333 \text{ \AA}$  ;  $3,75842 \text{ \AA}$  et  $2,57279 \text{ \AA}$ , respectivement) sont attribués à la diffraction des plans (0 0 3), (0 0 6) et (0 0 9).

L'indexation de la phase HDL  $\text{NiCuAl-CO}_3$  est donnée par le tableau II.1 suivant :

**Tableau II.1.** Indexation de la phase HDL  $\text{NiCuAl-CO}_3$

$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{hkl}$ ( $\text{\AA}$ )	Intensité (%)
11,684	7,57333	100,00
23,653	3,75842	46,9
34,843	2,57279	57,8
47,014	1,93127	14,1
60,951	1,52000	21,9
62,078	1,49392	15,9

La première réflexion (0 0 3) est caractéristique de l'empilement successif des couches suivant l'axe  $c$ . le paramètre de maille  $c$  a été calculé de manière assez simple puisqu'il est égal à  $3.d_{(0\ 0\ 3)}$  ( $d_{(0\ 0\ 3)}$ ): la distance inter-réticulaire des plans de la famille (0 0 3) correspondant à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite (4,8 Å) et du domaine inter-lamellaire de près de 2,82 Å pour l'anion carbonate).

Le premier pic du doublet de près de  $2\theta = 60^\circ$  est due à la diffraction des plans (1 1 0), cette réflexion est indépendante du type d'empilement des couches et est utilisée pour calculer le paramètre de maille  $a$  (Cavani *et al.*, 1991) qui correspond à la distance entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et est défini à partir de la distance réticulaire  $d_{(1\ 1\ 0)}$  ( $a = 2.d_{(1\ 1\ 0)}$ ).

Les valeurs calculées des paramètres de maille du catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub> sont représentées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2. Paramètres de maille de la phase HDL NiCuAl-CO<sub>3</sub>**

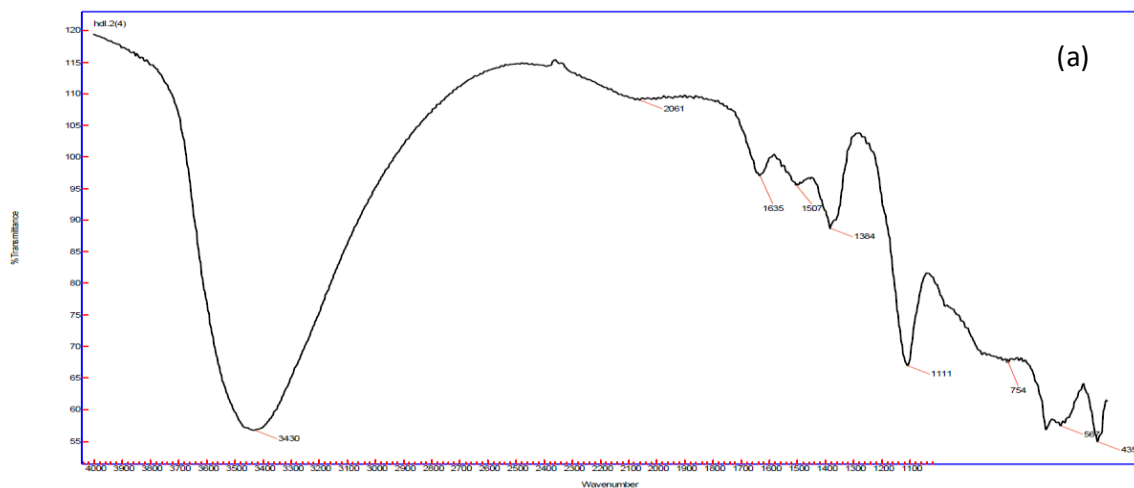
Le catalyseur	$c$ (Å)	$a$ (Å)
NiCuAl-CO <sub>3</sub>	22,72	3,04

En comparant les diffractogrammes du catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub> avec les diffractogrammes des catalyseurs NiCuAl-T<sub>calcination</sub> (T<sub>calcination</sub> = 352 et 900°C) trouvés par G. Radji (Radji, 2015), nous pouvons remarquer l'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydrotalcites, ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement s'explique par le départ de l'eau H<sub>2</sub>O inter-lamellaires et des anions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> lors du traitement thermique.

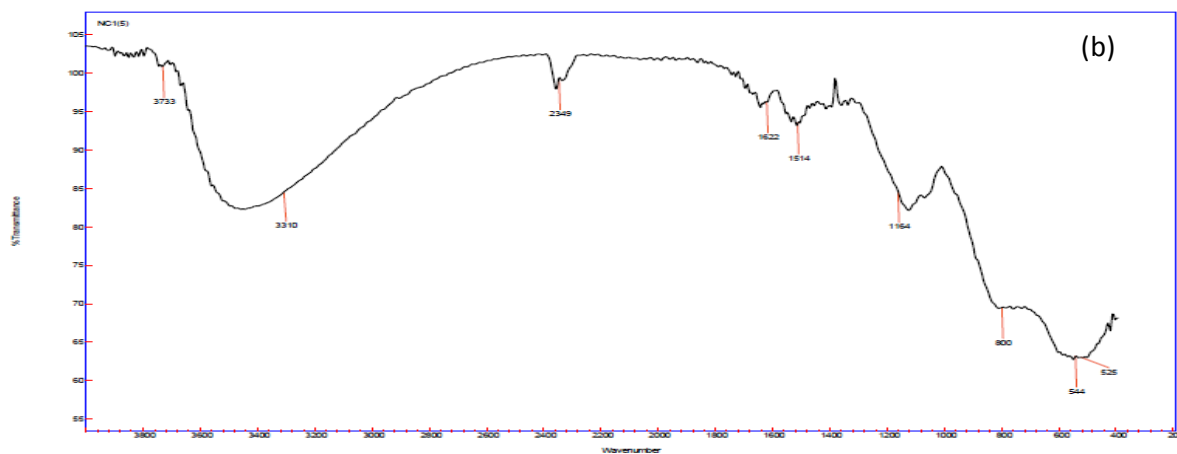
## 2. Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Le spectre infrarouge a été réalisé dans le domaine situé entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup>. L'échantillon est confectionné sous forme de pastille circulaire constituée d'une masse avoisinant 2 mg de produit répartie dans 200 mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

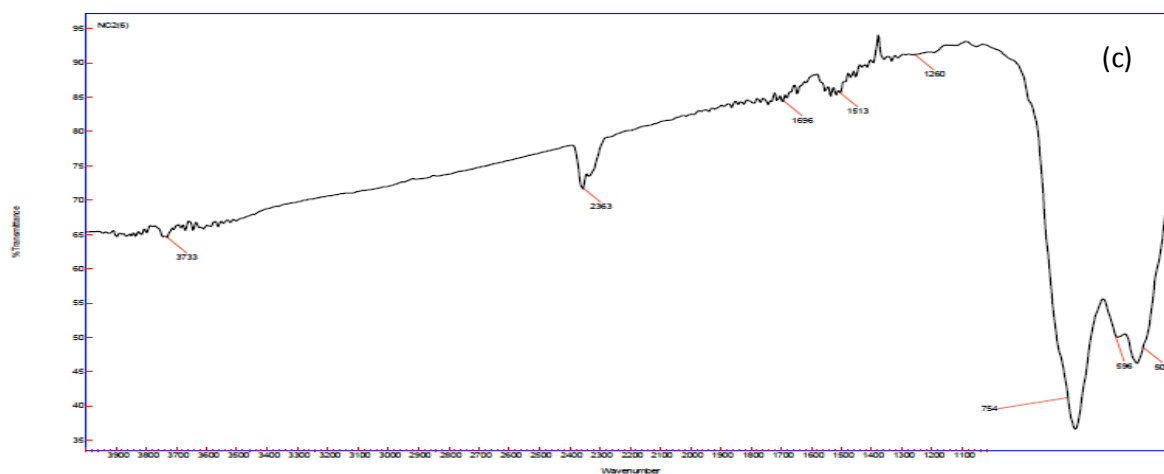
Les spectres infrarouges des catalyseurs NiCuAl-CO<sub>3</sub> et NiCuAl-T<sub>calcination</sub> sont représentés sur la figure II.2 suivante :



FTIR Cary 660 University of Adrar



FTIR Cary 660 University of Adrar



**Figure II.2. Spectres Infrarouges des catalyseurs synthésés**

**(a) NiCuAl-CO<sub>3</sub>, (b) NiCuAl-352 et (c) NiCuAl-900**

D'après ce spectre (figure II.2 (a)), nous pouvons observer les bandes suivantes :

- Une large et intense bande d'absorption enregistrée vers  $3430\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à celle des molécules d'eau inter-lamellaire liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes .
- Au voisinage de  $2061\text{ cm}^{-1}$  attribués à la liaison hydrogène (hydroxy et/ou aux molécules d'eau) avec les anions carbonates de la couche inter-lamellaire.
- Au voisinage de  $1635\text{ cm}^{-1}$  -  $1507\text{ cm}^{-1}$  apparaît une bande d'absorption attribuée à la déformation des molécules d'eau inter-lamellaire.
- A  $1350\text{ cm}^{-1}$  due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonatés des couches intercalaires ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) , ainsi une large bande d'absorption qui apparaît au voisinage de  $754\text{ cm}^{-1}$  due également au mode de vibration des ions carbonates.
- A  $1111\text{ cm}^{-1}$ , une légère bande d'absorption associée au mode de vibration des carbonates libres.
- Aux valeurs inférieures à  $700\text{ cm}^{-1}$ , une grillade de bandes de vibrations qui peut être attribuée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygènes (M-O), ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène (O-M-O) formant les couches de l'hydroxyde double lamellaire.

Les spectres infrarouges des produits calcinés montrent une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau (à environ  $3310\text{ cm}^{-1}$  et  $1622\text{ cm}^{-1}$ ) pour  $T_{\text{Calcination}} = 352^\circ\text{C}$  et une disparition total dans  $900^\circ\text{C}$ . En outre, nous avons observé que la bande située aux environs de  $1514\text{-}1513\text{ cm}^{-1}$  pour les deux matériaux est encore détectable. Néanmoins, la faible intensité de cette bande, comparée à celle observée pour le matériau de départ, suggère que des ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains des matériaux calcinés, la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique (*Cavani et al., 1991*) ; alors que les bandes enregistrées en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondant la plupart du temps aux modes générés par la phase spinelle.

Dans l'intention d'améliorer la performance de l'oxydation catalytique du  $\beta$ -naphthol par nos matériaux à base de cuivre en présence d'un oxydant puissant, nous avons étudié la dégradation du  $\beta$ -naphthol en milieu aqueux en fonction des conditions de la température de calcination. Ceci sera l'objet de la partie suivante.

### III. Oxydation catalytique du $\beta$ -naphthol par les catalyseurs à base de cuivre

#### 1. Choix du polluant organique étudié

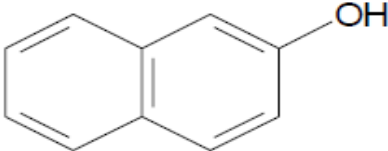
Les processus industriels produisent une série de molécules qui peuvent polluer l'air et les eaux dus aux impacts négatifs sur les écosystèmes et sur les humains (toxicité, propriétés cancérigène et muta-génique). Parmi ces polluants, on peut citer les phénols, les pesticides, les colorants et globalement les produits aromatiques.

Dans cette étude, le  $\beta$ -naphthol est principalement employé en tant qu'intermédiaire pour la production des colorants. D'autres produits sont pharmaceutiques, fongicides, insecticides et agents d'odeur. Il n'est pas tout à fait clair si le  $\beta$ -naphthol dedans ces applications sert également d'intermédiaire ou peut directement être contenues dans ces produits. Elle est supposée que la partie principale est employée en tant qu'intermédiaire. La substance est également employée comme antioxydant pour le caoutchouc et plastique, graisse et lubrifiants (BCE, 2000).

Le  $\beta$ -Naphthol est un produit néfaste si avalé ou inhalé. Peut être néfaste en contact avec la peau, Œil, peau et irritant respiratoire.

Les propriétés physico-chimiques du  $\beta$ -naphthol sont récapitulées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques du  $\beta$ -naphthol.**

Propriétés physiques et chimiques	$\beta$ -naphthol
Synonymes	2-Naphtalenol, $\beta$ -naphthol, 2- Hydrox - naphtalène, beta-naphthol, bêta-naphthol, bêta-hydroxy-naphtalène, iso-naphthol
Formule chimique	$C_{10}H_8O$
Structure chimique	
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	144,17
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	120,5-122
Point d'ébullition ( $^{\circ}C$ )	285
Point d'inflammation ( $^{\circ}C$ )	161
Densité de vapeur	4,97

Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	1,22
Solubilité dans l'eau (mg.L <sup>-1</sup> )	760
Aspect	Poudre blanche ou blanche cassée avec une légère odeur phénolique

## 2. Choix de la méthode de traitement

Plusieurs méthodes de traitement sont disponibles pour enlever le  $\beta$ -naphtol, tels que les traitements biologiques, les traitements thermiques, les traitements de séparation telles que l'adsorption, l'extraction et la séparation membranaire et enfin les traitements chimiques.

Les processus biologique conventionnels représentent une technique favorable à l'environnement avec des couts raisonnables, cependant, ils ne sont pas destinés pour traiter les eaux usagées non biodégradables et, habituellement, exigent un temps de séjour long pour que les micro-organismes dégradent les polluants. A une telle concentration élevée du polluant, les micro-organismes ne peuvent pas survivre, ce qui rend le traitement biologique difficile. Les traitements thermiques présentent beaucoup d'inconvénients, tels que l'émission considérable d'autres composés dangereux. Les méthodes chimiques telles que les procédés d'oxydation avancés (POA) qui ont la possibilité d'exploiter des radicaux OH<sup>°</sup> à réactivité élevée, constituent une technologie prometteuse pour le traitement des eaux usagées contenant les composés organiques réfractaires. Ces composés peuvent s'oxyder par quatre réactifs différents : l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène ou leurs combinaisons. Ces procédures peuvent également être combinées avec le rayonnement UV (*Liotta, 2009*).

Pour choisir la technologie la plus appropriée, quelques aspects comme la concentration, la nature des polluants et le volume de l'eau usagée, doivent être considéré. En plus des divers procédés POA proposés dans la littérature pour le traitement des eaux usagées contenant les composés organique réfractaires « comme le  $\beta$ -naphtol », la présente étude se concentrera sur l'oxydation catalytique hétérogène du  $\beta$ -naphtol.

## 3. Choix de l'oxydant utilisé

Le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, encore appelé eau oxygénée, ne forme aucun sous-produit nocif et c'est un réactif non-toxique et écologique. D'ailleurs, bien que le peroxyde d'hydrogène soit un réactif relativement coûteux, l'oxydation par le peroxyde est très favorablement comparée aux processus qui emploient l'oxygène gazeux.

Les propriétés physico-chimiques du peroxyde d'hydrogène sont récapitulées dans le tableau III.2 (*Baig et al.*).

**Tableau III.2. Propriétés physico-chimiques du peroxyde d'hydrogène**

Propriétés physiques et chimiques	Peroxyde d'hydrogène
Formule chimique	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	34,02
Point de fusion (°C)	-0,34
Point d'ébullition (°C)	152
Chaleur de décomposition à 25°C (Kj.mol <sup>-1</sup> )	98,03
Densité	1,114

Cependant, pour augmenter la décomposition du peroxyde d'hydrogène aux radicaux hydroxyles (OH°), l'utilisation d'un système catalytique est fortement souhaitable, et dans la présente étude la réaction catalytique basée sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène a été combinée avec nos catalyseurs synthétisés.

Cette dégradation est suffisamment explosive si elle est catalysée par un métal ou par une augmentation de température. La décomposition peut également être accélérée par la présence d'impuretés. De grandes précautions doivent être prises lors de son stockage ou de son transport.

#### 4. Choix des catalyseurs utilisés

Dans la réaction d'oxydation du β-naphtol en présence du peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le choix du catalyseur est important. Le rôle du catalyseur est d'exercer un effet accélérateur ou un effet d'orientation sur les réactions thermodynamiquement possibles sans être altéré en fin de réaction pour ne pas modifier l'équilibre thermodynamique. Lorsque le catalyseur est un solide, comme dans notre cas, la catalyse est appelée « de contact » car c'est par contact avec le solide que les réactifs se transforment (*Aissani, 2010*).

Un cycle catalytique se déroule, en principe, en cinq étapes :

1. transfert des réactifs vers la surface du solide ;
2. adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
3. interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;
4. désorption des produits de la surface catalytique ;
5. transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière (*Radji, 2015*).

Dans notre travail, nous proposons l'utilisation des phases à base de cuivre et de nickel NiCuAl-CO<sub>3</sub> et NiCuAl-T<sub>Calcination</sub> Comme catalyseurs de la réaction d'oxydation du β-naphtol. Ce sont des matériaux caractérisés par une bonne stabilité chimique et thermique avec la possibilité de les régénérer ; en outre, leur préparation est facile et peu coûteuse (*Frantise et al., 2001 et Murcia-Mascaros et al., 2001*).

## 5. Techniques et méthodologie expérimentale

### 5.1. Préparation des solutions

Les solutions du β-naphtol (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OH) ont été préparées à partir du β-naphtol solide (forme cristalline brun) fourni par Biochem Chemopharma de masse molaire 144,17 g.mol<sup>-1</sup>, à des concentrations inférieures à leur solubilité, dans des flacons sombres.

Etant donné le nombre important de manipulations à faire en utilisant tous les catalyseurs et en tenant compte de certains paramètres notamment l'influence de la masse du catalyseur, de la concentration de l'oxydant, du pH de la solution et de la température sur l'oxydation du β-naphtol, les solutions mères ont été préparées en grande quantité.

### 5.2. Mode opératoire

Les tests d'oxydation catalytique du β-naphtol ont été conduits dans un ballon tricol d'un volume de 250 ml, muni d'un dispositif de réfrigération et d'un agitateur magnétique (chauffage à reflux). Le catalyseur est additionné à une solution du β-naphtol de concentration bien déterminée. Après 15 minutes d'agitation, on mesure le pourcentage de β-naphtol adsorbé sur la surface de catalyseur. Enfin, le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fourni par Biochem Chemopharma (30% w/v), de masse moléculaire 34,02 g.mol<sup>-1</sup> est ajouté, c'est le temps zéro de la réaction d'oxydation.

L'ensemble est vigoureusement agité à la température constante de 70°C pendant 3 heures. Un thermomètre a été utilisé pour vérifier et maintenir la température de l'enceinte constante, ainsi qu'un pH-mètre pour mesurer le pH de la solution en début et fin de réaction.



### 5.3. Méthodes d'analyse et de caractérisation des produits de réaction

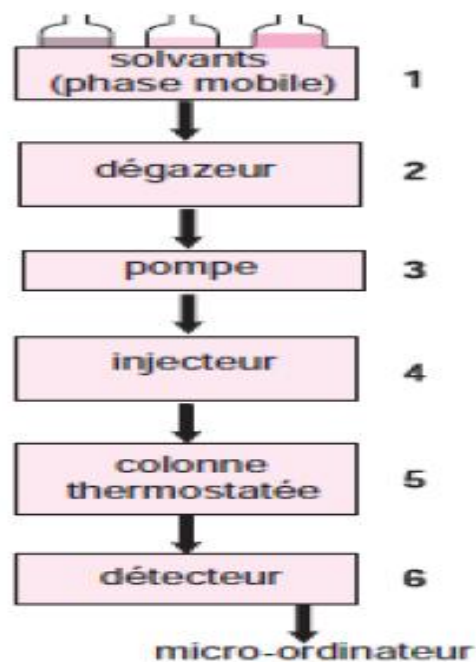
L'analyse des produits de réaction a été réalisée par chromatographie liquide haute performance "CLHP", et par chromatographie sur couche mince "CCM", dont voici de courts rappels sur ces techniques.

#### 5.3.1. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des substances organiques, mélange homogène, dont le domaine d'utilisation est très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.). Cette technique permet d'analyser quantitativement, qualitativement des composés organiques d'une phase liquide. 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 dans la colonne. Selon les caractéristiques des composés à analyser telles que la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. En faisant varier la composition des phases, on peut jouer sur la qualité des pics de séparations et sur le temps de rétention (*Zazou, 2015*).

Le principe de la CLHP est représenté sur la photo ; les caractéristiques principales d'un chromatographe sont :

1. La phase mobile ou solvant : Plusieurs flacons d'éluant (solvants de polarités différentes) ;
2. Un dégazeur pour le dégazage des solvants ;
3. La pompe : toute installation de CLHP comporte au moins une pompe pour forcer le passage de la phase mobile à travers la colonne dont le remplissage est très compact. Il en résulte une pression importante au niveau de l'injecteur. Celle-ci peut atteindre 20 000 kPa (200 bars) selon le débit imposé à la phase mobile ou sa viscosité ainsi que selon la nature de la phase stationnaire ;



4. L'injecteur : l'injection d'un volume précis de l'échantillon en tête de colonne doit se faire en un temps bref afin de perturber le moins possible le régime de circulation de la phase mobile qui doit être stable de la colonne au détecteur. On utilise pour ce faire, une vanne haute pression à plusieurs voies, manuelle ou motorisée dans le cas des injecteurs automatiques, placée juste avant la colonne. Il s'agit d'une pièce de précision qui doit résister à des pressions pouvant dépasser 30 000 kPa. Elle fonctionne en deux temps : dans la position chargement et dans la position injection ;

5. La colonne : se présente comme un tube, le plus souvent en acier, dont la longueur et le diamètre présentent des différences selon les modèles. Les colonnes «standard » dont le diamètre interne est d'environ 4,5 mm et la longueur de 10 cm. La phase stationnaire est maintenue entre deux disques frittés ;

6. Un détecteur : la détection est basée sur la loi de Lambert-Beer ( $A = \epsilon l c$ ) : l'absorbance  $A$  de la phase mobile est mesurée en sortie de colonne, à la longueur d'onde  $\lambda$  dans l'UV ou le visible ;

7. L'intégrateur-enregistreur : il s'agit en fait d'un petit ordinateur qui récupère toutes les données issues des détecteurs, trace les chromatogrammes et intègre la surface des pics.

Dans notre travail les analyses CLHP ont été réalisées au laboratoire pédagogique des méthodes physiques d'analyse, de l'Université Ahmed DRAIA d'Adrar, à l'aide d'un appareil de type Agilent 1220 Infinity LC, connecté à un détecteur UV.

Les conditions opératoires sont :

- colonne de type Zorbax Eclipse C18 4,6 x 250 mm, 5 $\mu$ m ;
- phase mobile : 50% Acétonitrile / 50% Eau ultra-pure ;
- débit : 1 mL/min ;
- température d'injection : température de la chambre ;
- longueur d'onde 270 nm ;
- volume d'injection : 20  $\mu$ m.

L'analyse qualitative de CLHP consiste à identifier les composés issus de la réaction par leur temps de rétention qui, pour des conditions données (solvant, débit, colonne, ...etc.), est caractéristique du composé.

Le tableau III.3 suivant présente les temps de rétention des témoins :

**Tableau III.3. Les temps de rétention des témoins**

Le témoin	Le temps de rétention
$\beta$ -naphтол	6,79
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,22

Les chromatogrammes des témoins sont représentés dans l'annexe 01.

Dans l'analyse quantitative de CLHP, la surface d'un pic est proportionnelle à la quantité injectée de l'analyte (produit de dégradation) correspondant. On a alors :

$$A = K_C \cdot C$$

Où :

A : l'aire du pic ;

C : la concentration du composé injecté ;

K<sub>C</sub> : est le coefficient de réponse du détecteur.

On doit disposer du produit à doser à l'état pur pour pouvoir déterminer son coefficient de réponse k<sub>C</sub>. Pour cela une gamme de solutions étalons que l'on injecte tour à tour. Si la gamme des concentrations a été bien choisie, on obtient une droite d'étalonnage passant par l'origine.

$$A = a \cdot C + b$$

Nous avons obtenu une droite d'étalonnage (Annexe 02) qui ne passe pas parfaitement par l'origine, et donc, les termes *b* et *a* ont été déterminés.

Il suffit ensuite d'injecter la solution inconnue, à partir de l'aire du pic A<sub>X</sub> on pourra calculer la concentration correspondante : C<sub>X</sub> = A<sub>X</sub> / K<sub>C</sub>.

Si la droite d'étalonnage ne passe pas par l'origine :

$$A_X = a C_X + b \text{ et } C_X = (A_X - b) / a$$

Cette méthode est la plus précise et la plus fiable.

### 5.3.2. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie planaire, également connue sous le nom de chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique complémentaire de la CLHP, ayant sa propre spécificité. Bien que la mise en œuvre de ces deux techniques soit différente, le principe de la séparation et la nature des phases restent les mêmes. C'est une méthode sensible et de faible coût, et basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile.

La chromatographie sur couche mince, ou sur plaque (CCM), est effectuée surtout en vue d'une analyse d'un mélange. La phase stationnaire solide est fixée sur une plaque et la phase mobile liquide, nommée éluant, est un solvant ou un mélange de solvants. On dépose sur la phase fixe une petite quantité du mélange à séparer et on met cette phase au contact de la phase mobile.

La phase mobile migre de bas en haut, par capillarité, le long de la phase fixe en entraînant les constituants du mélange. C'est le phénomène d'élution, qui permet la séparation des constituants du mélange à analyser.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale ( $R_f$ ) :

$$R_f = \frac{\text{hauteur de la tache}}{\text{hauteur du front du solvant}}$$

Chaque tâche correspond à un constituant et on l'identifie par comparaison du  $R_f$  avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques ; même  $R_f$ ).

Un mélange de 5 mL d'éluant (50/50 : Acétone/Ether d'éthyle) a été versé dans la cuve chromatographique. Des solutions dans le méthanol des témoins ( $\beta$ -naphtol pur et  $H_2O_2$  pur) ont été préparées et les autres solutions sont les produits de l'oxydation du  $\beta$ -naphtol, ensuite sur la plaque CCM qui a été déjà préparée, deux dépôts pour chaque solution ont été faites :

- $\beta$ -naphtol : solution, du  $\beta$ -naphtol pur ;
- $H_2O_2$  : solution, de  $H_2O_2$  pur ;
- 1 : produit de réaction de l'oxydation du  $\beta$ -naphtol sans catalyseur ;
- 2 : produit de réaction de l'oxydation du  $\beta$ -naphtol sans oxydant ;
- 3 : produit de réaction de l'oxydation du  $\beta$ -naphtol avec un mélange du catalyseur et du  $H_2O_2$ .

Enfin, la plaque CCM a été retirée lorsque la ligne de front de l'éluant arrive à 1 cm du haut de la plaque, a été révélée par  $I_2$  et les taches observées ont été entourées au crayon à papier.

Les rapports frontaux des témoins sont représentés dans le tableau III.4 :

**Tableau III.4. Les rapports frontaux des témoins**

Le témoin	Le rapport frontal
$\beta$ -naphтол	0,96
$H_2O_2$	0,87

## 6. Testes préliminaires

Trois testes préliminaires d'oxydation de solutions du  $\beta$ -naphтол ont été effectués,

Avec :

- Une première teste d'oxydation du  $\beta$ -naphтол réalisée en présence du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  sans catalyseur ;
- Une deuxième teste d'oxydation effectuée en présence du catalyseur seul ;
- Une troisième teste d'oxydation effectuée en présence d'un mélange du catalyseur et de peroxyde d'hydrogène.

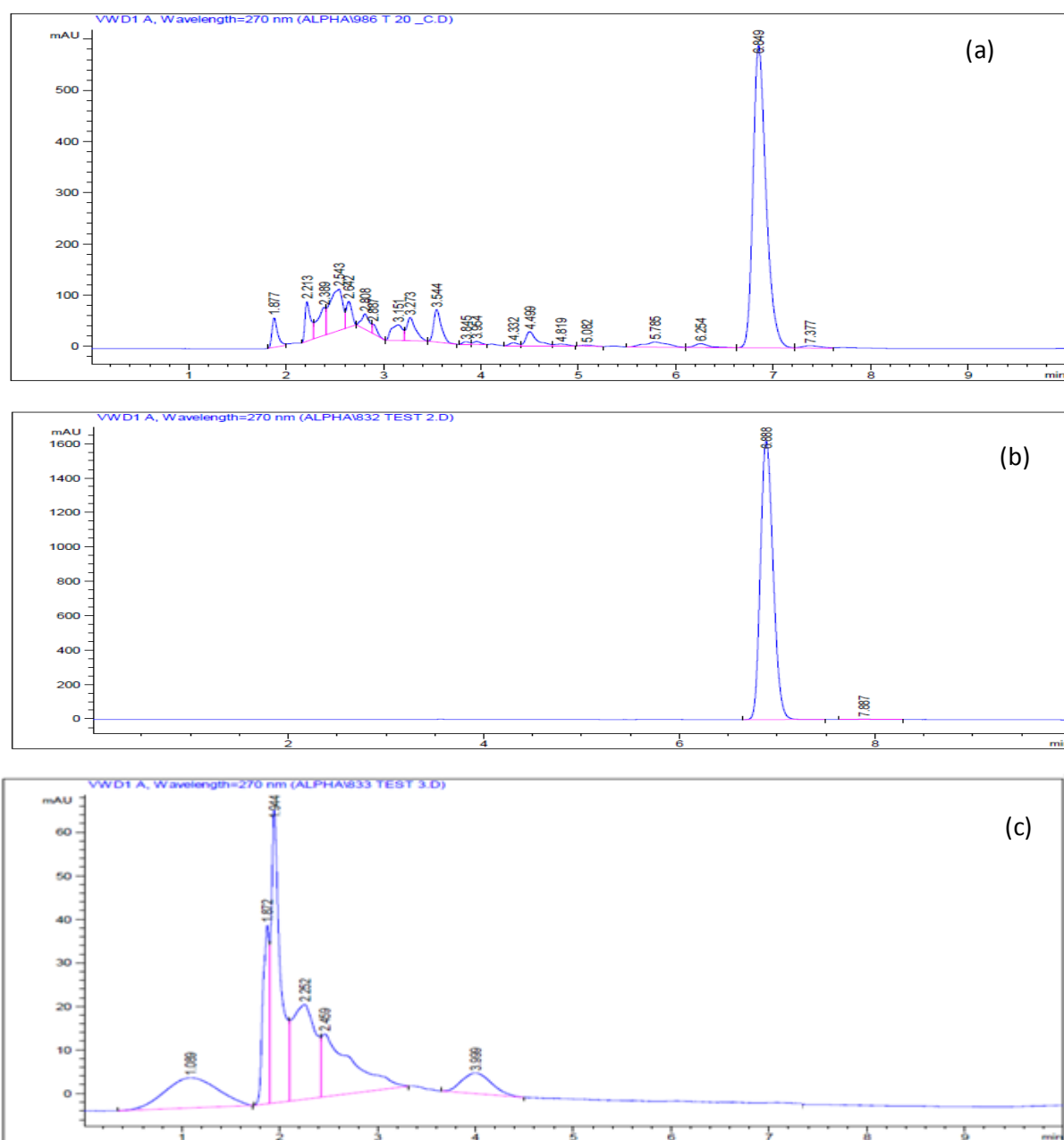
Les résultats obtenus par CCM sont illustrés sur la figure III.1 :



**Figure III.1. Chromatogramme CCM de conversion du  $\beta$ -naphтол par :**  
**(1) Oxydant seul ; (2) Catalyseur seul et (3) mélange Catalyseur + Oxydant**

L'étude des spots sur la plaque "CCM" montre que le  $\beta$ -naphтол est présent dans les deux premiers essais, par contre, la disparition est complète de ce dernier dans la troisième réaction.

Nous avons ensuite vérifié ces résultats par CLHP :



**Figure III.2. Chromatogramme CLHP de conversion du  $\beta$ -naphthol par :**  
**(a) Oxydant seul ; (b) Catalyseur seul ; (c) mélange Catalyseur + Oxydant**

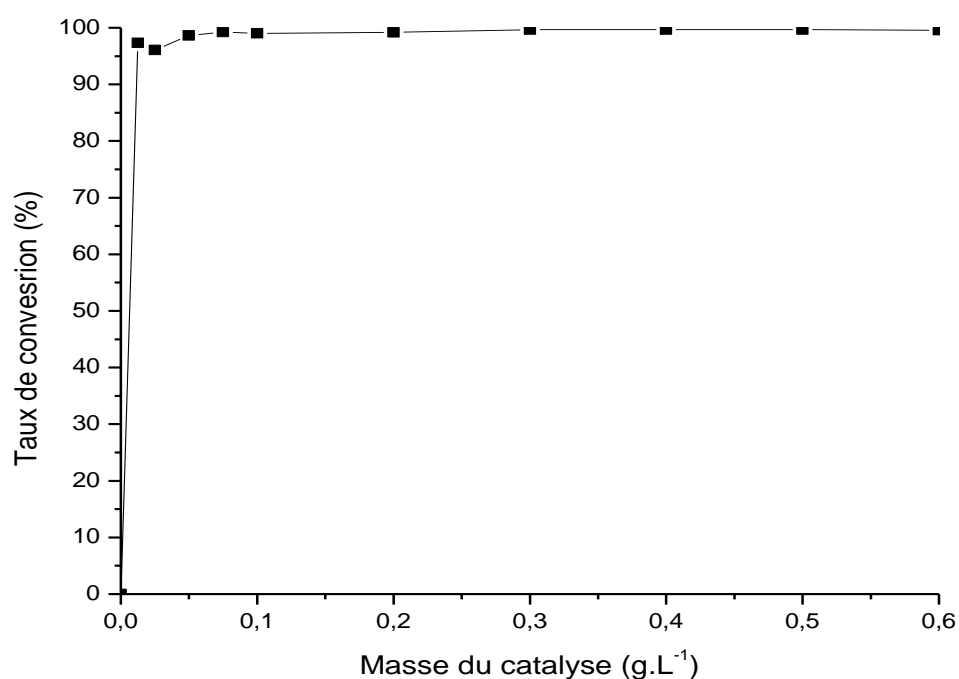
Dans les deux premiers cas (catalyseur seul et oxydant seul), les chromatogrammes obtenus sont identiques à celui du chromatogramme du  $\beta$ -naphthol (Annexe 01), avec les mêmes temps de rétention ce qui laisse déduire que la réaction de l'oxydation du  $\beta$ -naphthol nécessite la présence simultanée de l'oxydant  $H_2O_2$  et du catalyseur et aucune trace de ce dernier n'est observée après la réaction de l'oxydation (Figure III.2 (c)).

## 7. Optimisation des paramètres

### 7.1. Effet de la masse du catalyseur

L'effet de la masse du catalyseur a été étudié en variant la masse du catalyseur. Le matériau a été mélangé avec la solution du  $\beta$ -naphthol de volume de 15 ml et de concentration constante, après 15 min, l'oxydant a été ajouté à température égale à 70°C et le temps de la réaction a duré 3 heures.

Après centrifugation, la concentration du  $\beta$ -naphthol a été déterminée par CLHP et les différents résultats obtenus sont représentés sous forme graphique : taux de conversion du  $\beta$ -naphthol (%) = f(masse de catalyseur) (Figure III.3).



**Figure III.3. Effet de la masse du catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub> sur la conversion du  $\beta$ -naphthol**

La figure III.3 montre l'influence de la quantité du catalyseur sur l'oxydation catalytique du  $\beta$ -naphthol et l'on peut remarquer que, quand le dosage du catalyseur a escaladé de 0 jusqu'à 0,1 g.L<sup>-1</sup>, le taux de conversion a également augmenté. Après cette masse le dosage du catalyseur n'a aucune influence sur l'oxydation du  $\beta$ -naphthol et le taux de conversion de ce dernier est de 100%. Ceci pourrait être expliqué par l'utilisation des grandes quantités du catalyseur qui pourraient accélérer la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la formation des radicaux libres, résultat trouvé encore par l'oxydation du  $\alpha$ -naphthol (Belbali, 2017).

## 7.2. Effet du rapport molaire $n(\text{oxydant})/n(\beta\text{-naphtol})$

L'effet du rapport molaire  $n(\text{oxydant})/n(\beta\text{-naphtol})$  a été étudié en variant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0 à 40. En fixant la masse du catalyseur à  $m_{\text{Optimal}} = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$ , elle a été mélangée avec la solution du  $\beta$ -naphtol de volume de 15 ml et de concentration constante. Après 15 min l'oxydant a été ajouté à température égale à  $70^\circ\text{C}$ . Après 3 heures et après centrifugation, la concentration du  $\beta$ -naphtol a été déterminée par la CLHP. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme du graphe : taux de conversion du  $\beta$ -naphtol (%) =  $f(n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\beta\text{-naphtol}))$  (Figure III.4).

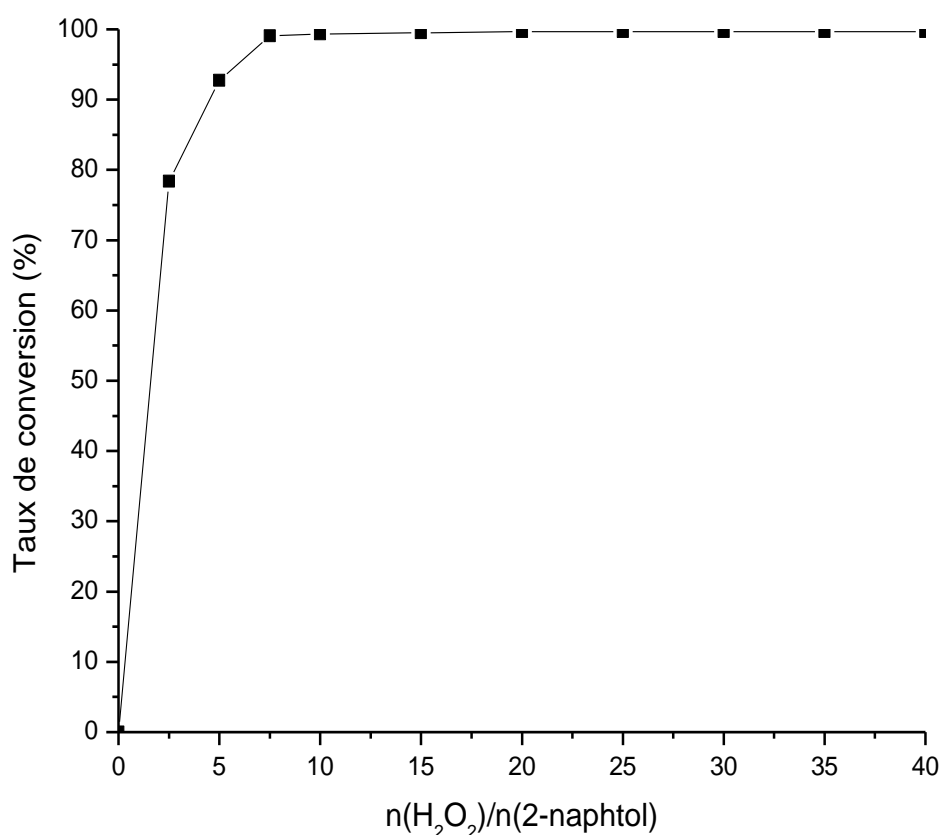


Figure III.4. Effet du rapport molaire  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\beta\text{-naphtol})$

Nous pouvons remarquer que le taux de conversion du  $\beta$ -naphtol augmente avec l'augmentation du rapport molaire  $n(\text{oxydant})/n(\beta\text{-naphtol})$  jusqu'à  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\beta\text{-naphtol}) \geq 20$ , c'est la quantité stœchiométrique requise pour transformer totalement le  $\beta$ -naphtol.

Cette quantité de peroxyde d'hydrogène a été choisie pour réduire au minimum sa consommation pendant toutes les expériences (Barrault *et al.*, 2000).



### 7.3. Effet de la température

Par la même méthode, en fixant la masse du catalyseur à  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  et le rapport molaire  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\beta\text{-naphthol})$  à 20, la température de la réaction de dégradation du  $\beta$ -naphthol a été variée. Les différents résultats obtenus par CLHP sont représentés sous forme graphique : taux de conversion du  $\beta$ -naphthol (%) = f (Température) (Figure III.5).

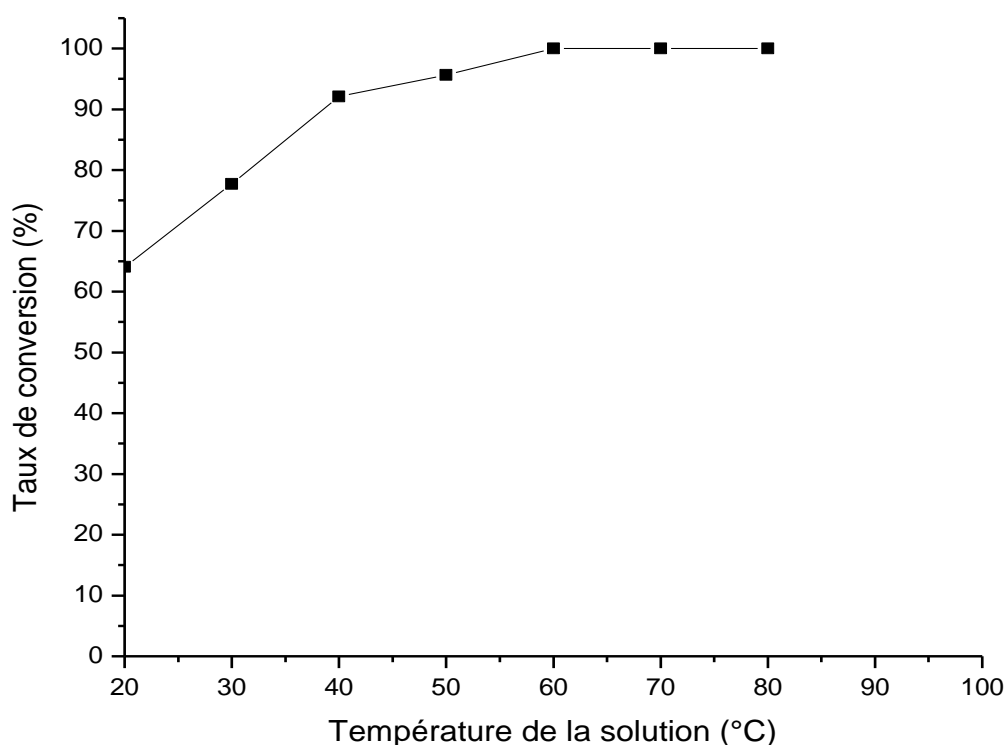


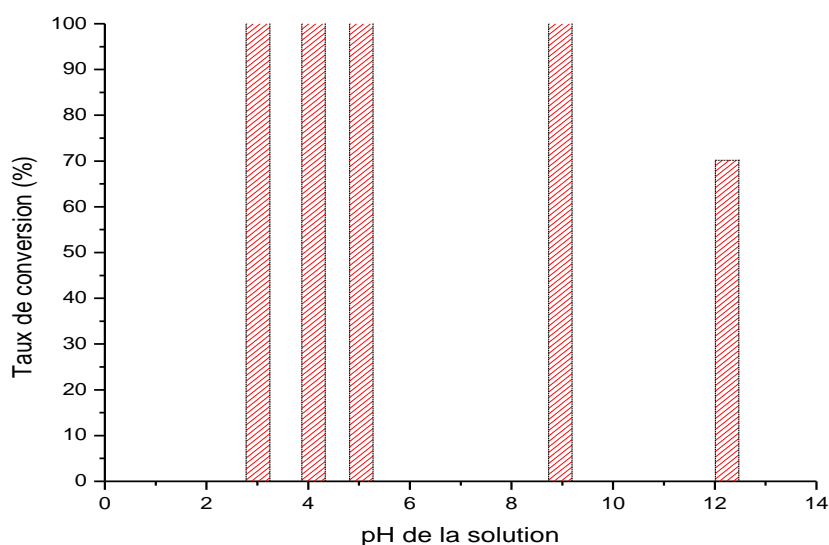
Figure III.5. Effet de Température de la solution

L'élévation de la température a entraîné une augmentation du taux de conversion du  $\beta$ -naphthol, avec les valeurs de 64,09% et de 99,07%, respectivement à 20 et à 60°C (Figure III.5). Certainement, les températures les plus élevées ( $> 80^\circ\text{C}$ ) seraient non recommandées en raison du coût de la réaction d'oxydation (Radji G., 2015).

### 7.4. Effet du pH initial de la solution

Le pH du milieu réactionnel est un facteur important dans l'oxydation catalytique du  $\beta$ -naphthol ; cette dernière a été étudiée dans le domaine de pH variant de 3,01 jusqu'à 12,24 où la concentration initiale a été fixée (Figure III.6). Le choix de cette gamme de pH est a pour

but d'examiner l'évolution de la dégradation du  $\beta$ -naphthol ; ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec l'hydroxyde de sodium (0,1M) ou avec l'acide chlorhydrique (0,1M).



**Figure III.6. Effet de pH de la solution de  $\beta$ -naphthol**

Nous avons remarqué que les valeurs retenues pour cette étude sont des pH acides (3 et 5) ou proche de la neutralité (6 et 7). Il y'a lieu de noter qu'aux valeurs très acides, la conversion du  $\beta$ -naphthol est totale. Aux valeurs de pH basiques, le taux de conversion du  $\beta$ -naphthol diminue fortement ; ceci pourrait être dû à la génération de l'espèce  $\text{OH}^-$ , qui approcherait le centre actif, empêchant de ce fait l'adsorption du peroxyde d'hydrogène et affectant la génération des radicaux hydroxyles, résultat observé aussi par l'oxydation de phénol (*Radji G. 2015*).

En tous cas, pendant la réaction de l'oxydation du  $\beta$ -naphthol, il y a un rapport approprié parmi les quantités de  $\beta$ -naphthol, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et du catalyseur. Dans notre cas, nous avons choisi les valeurs comme suit :

0,2 g.L<sup>-1</sup> du catalyseur,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{phénol})=20$ ,  $T=60^\circ\text{C}$  et pH initial du  $\beta$ -naphthol qui est égal à 6,11 pour l'oxydation de 760 mg.L<sup>-1</sup> du  $\beta$ -naphthol.

### **8. Etude de l'effet de température de calcination sur la conversion du $\beta$ -naphthol**

Pour vérifier l'effet de calcination des catalyseurs sur le déroulement des réactions, les mêmes masses de catalyseurs non calcinés et calcinés à 352 et 900°C ont été utilisées pour une bonne comparaison, en fixant les paramètres cités auparavant.

Les différents chromatogrammes obtenus par CLHP après la réaction d'oxydation du  $\beta$ -naphthol pour les trois catalyseurs NiCuAl-CO<sub>3</sub>, NiCuAl-352 et NiCuAl-900 sont représentés par la figure III.7.

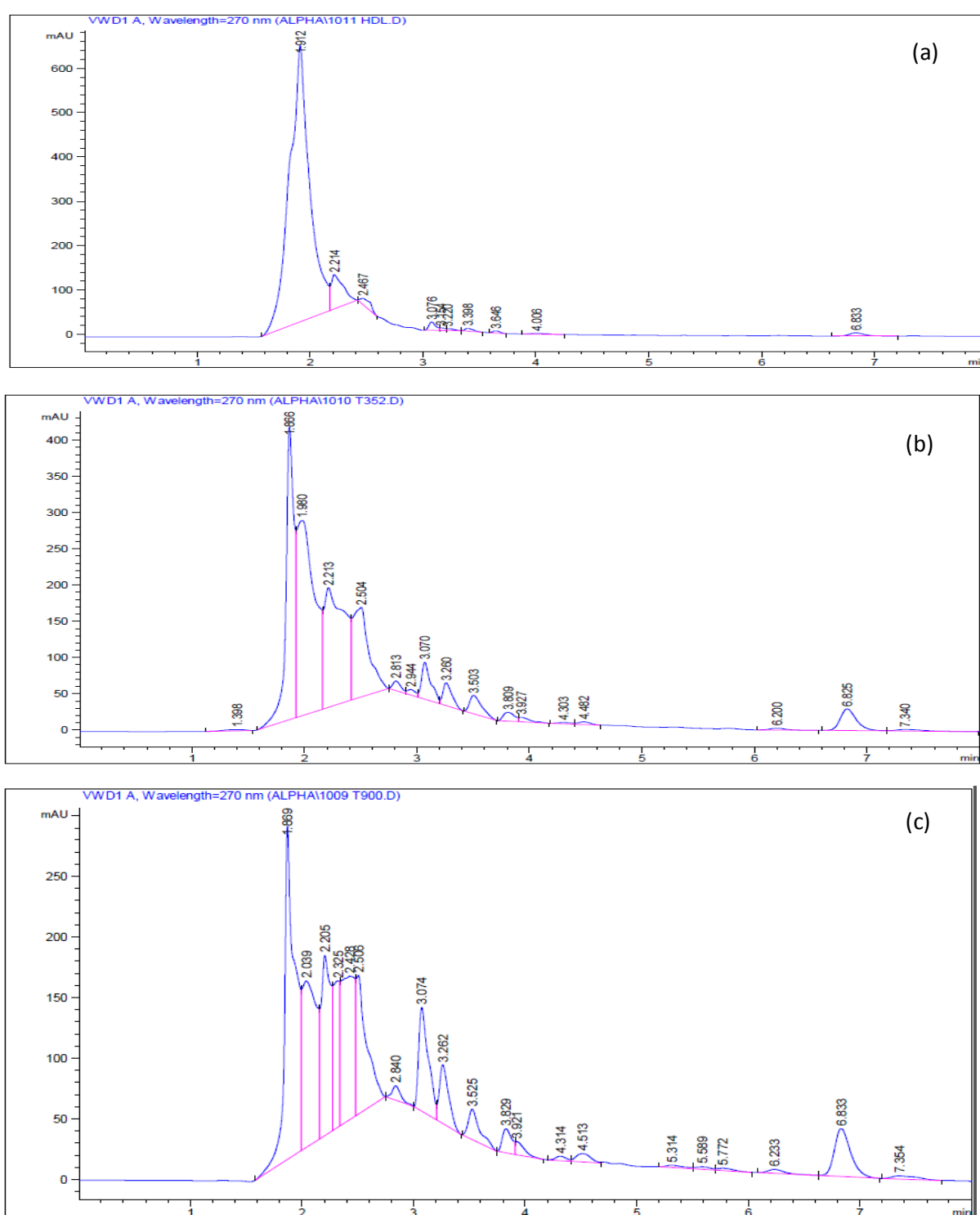
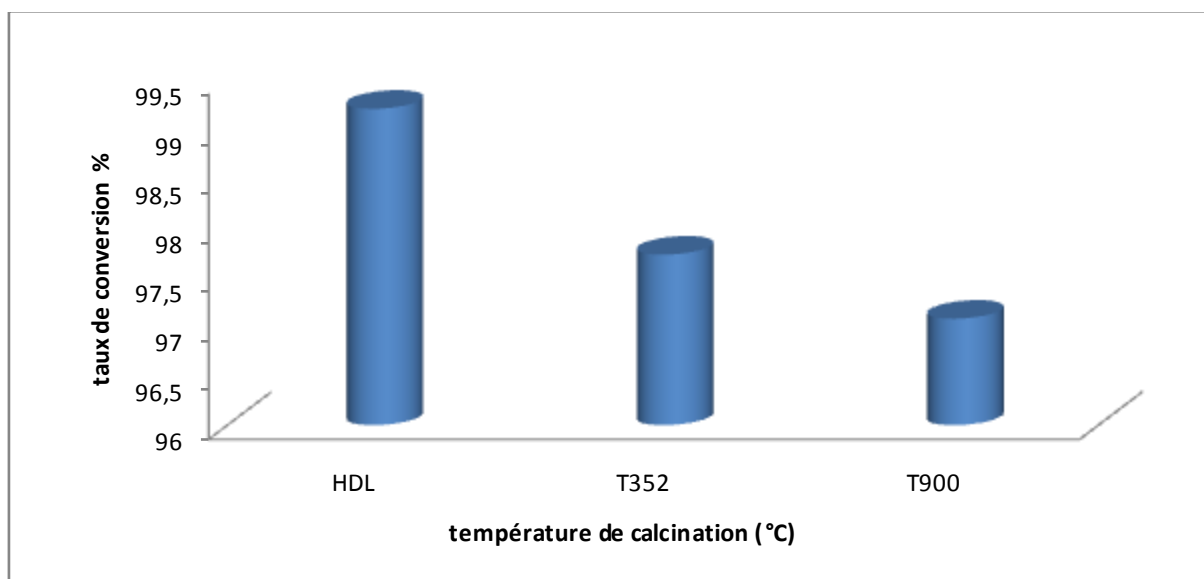


Figure III.7. Chromatogrammes CLHP de conversion du  $\beta$ -naphthol par :

(a) NiCuAl-CO<sub>3</sub> ; (b) NiCuAl-352 et (c) NiCuAl-900

La figure III.8 présente l'histogramme représentant le taux de conversion du  $\beta$ -naphtol (%) = f (Température de calcination).

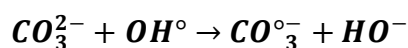
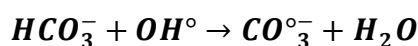


**Figure III.8. Effet de température de calcination sur la conversion du  $\beta$ -naphtol**

De ces résultats, nous pouvons remarquer que :

- la réaction d'oxydation montre une disparition totale du  $\beta$ -naphtol par utilisation du catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub>. Nous pouvons ainsi dire que ce catalyseur a une bonne activité puisqu'il donne naissance à d'autres sous produits à partir du  $\beta$ -naphtol dégradé (Figure III.8 (a)).
- pour le catalyseur calciné à T=352°C, NiCuAl-352, nous pouvons observer des traces du  $\beta$ -naphtol.
- et pour le catalyseur calciné à T = 900°C, NiCuAl-900, nous pouvons remarquer l'oxydation partiel du  $\beta$ -naphtol.

Nous expliquons ces résultats par la présence des ions carbonates intercalées sur l'espace inter-lamellaire de l'HDL et adsorbées sur la surface des catalyseurs calcinés (résultats confirmés par IRTF (Figure II.2), ces ions peuvent réagir avec le radical hydroxyle OH° pour produire des radicaux carbonate et hydrogénocarbonate eux-mêmes réactifs avec de nombreux composés organiques (*Niag-Gaye et al., 2005*) et qui peuvent accélérer la réaction d'oxydation du  $\beta$ -naphtol.



Nous pouvons conclure que le catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub> possède une meilleure activité catalytique (plus élevée), en le comparant avec les autres catalyseurs calcinés.

### **Conclusion**

Dans cette partie, nous avons réalisé une synthèse d'une phase HDL à base de cuivre et de nickel, composé homologue de l'hydrotalcite, Nous avons présenté aussi les résultats de la caractérisation dont nous avons entrepris.

Rappelons que notre but n'était pas l'étude exhaustive des HDL en tant que tels, mais leur préparation afin d'obtenir par calcination à 352 et 900°C, les oxydes mixtes correspondants.

La synthèse de ces argiles anioniques a été réalisée par la méthode de co-précipitation à faible super-saturation. La diffraction des rayons X nous a indiqué la formation de la structure HDL attendue.

En suite, nous avons appliqué ces catalyseurs dans l'oxydation du  $\beta$ -naphтол, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme agent oxydant. Des paramètres qui peuvent influencer sur la réaction ont été optimisés comme la masse du catalyseur, le rapport molaire oxydant/substrat, la température de la réaction et le pH initial des solutions. Finalement, une étude comparative sur l'effet de la température de calcination de la phase HDL à été faite.

Par ailleurs, la capacité de conversion du  $\beta$ -naphтол a été trouvée plus élevée et complète pour le catalyseur non calciné NiCuAl-CO<sub>3</sub>. D'autre part ces catalyseurs manifestent une grande stabilité ; on peut donc les utiliser sans causer des problèmes de pollution métallique.

## Conclusion générale/Perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux. Elle a pour objectif la synthèse, la caractérisation de matériaux type HDL et de leurs produits calcinés, et leurs applications dans le traitement des eaux polluées. L'objectif fixé est l'élimination de produit organique toxique :  $\beta$ -naphтол.

L'élimination totale du  $\beta$ -naphтол par  $H_2O_2$  est très longue. Le temps de l'oxydation devient très court dans le cas du traitement par oxydation catalytique en utilisant le matériau (HDL) comme catalyseur. Pour cela nous avons utilisé la technique de synthèse par co-précipitation à pH constant, méthode très souvent utilisée dans ce cas car ayant pour avantage l'obtention de matériaux homogènes avec des grandes quantités.

Dans cette étude, nous avons préparé un catalyseur de type HDL à base de nickel, de cuivre et d'aluminium noté NiCuAl-CO<sub>3</sub>. Ce dernier est subit à des traitements thermiques adéquats pour donner naissance à des oxydes dérivés type mixtes à T=352°C, noté NiCuAl-352 et spinelles à T=900°C, noté NiCuAl-900. Ces matériaux sont ainsi caractérisés par ATG/TG, DRX et IRTF.

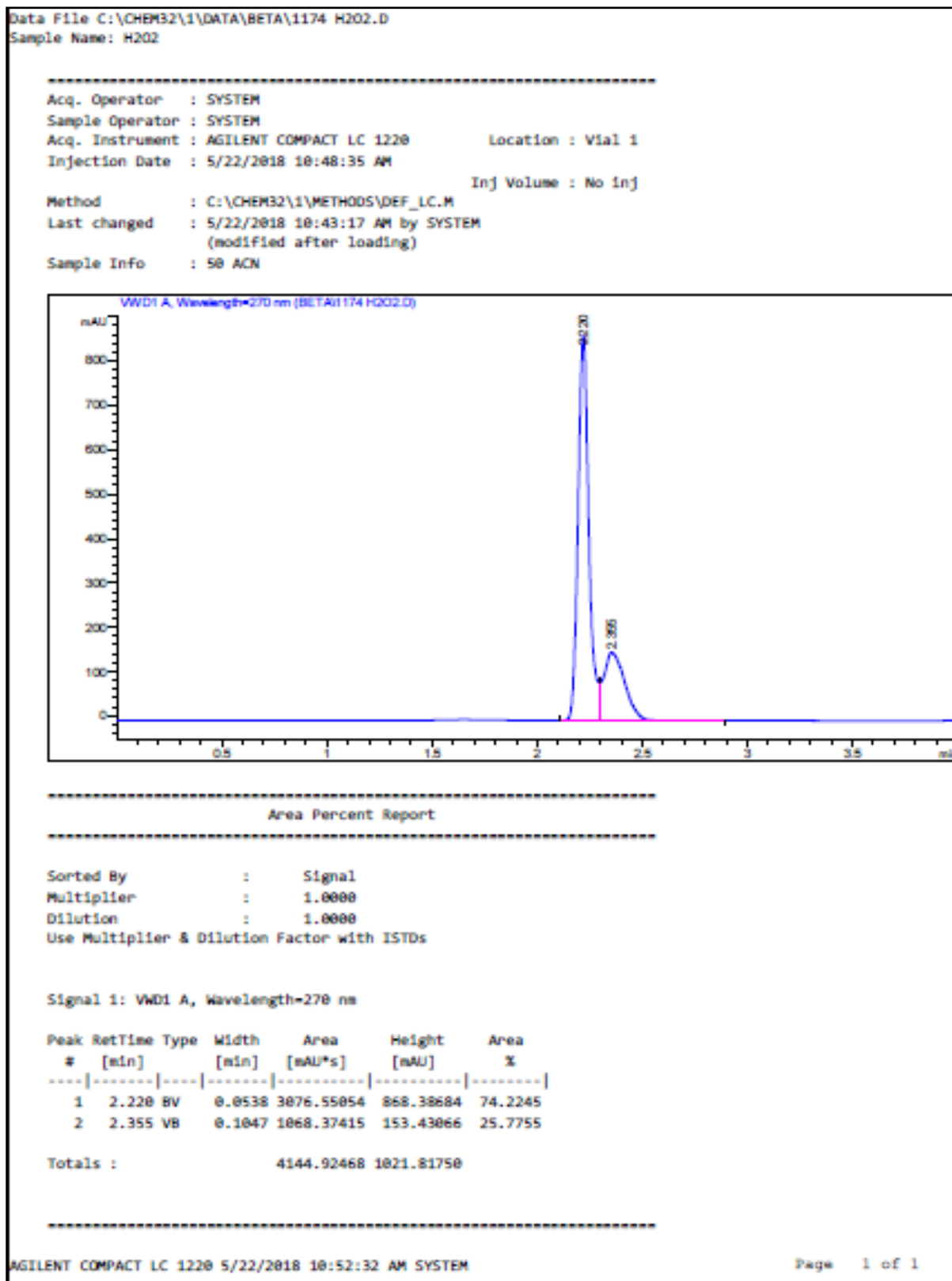
Ensuite, les matériaux obtenus sont utilisés comme catalyseurs, dans la réaction d'oxydation du  $\beta$ -naphтол, en présence du peroxyde d'hydrogène, un agent oxydant. Divers paramètres ont fait l'objet d'une optimisation car ils ont une influence sur la réaction, par exemple, la masse du catalyseur, le rapport oxydant/substrat, la température de la réaction de dégradation et le pH initial de la solution. Une étude comparative a été réalisée sur l'effet de température de calcination sur l'oxydation de  $\beta$ -naphтол.

Dans chaque cas, les taux de conversion de  $\beta$ -naphтол ont été calculés et les résultats obtenu par chromatographie "CCM" et "CLHP" montre que la dégradation est totale du  $\beta$ -naphтол, dans le cas d'utilisation du catalyseur NiCuAl-CO<sub>3</sub>.

Les résultats que nous avons exposés semblent être encourageants et nous pensons pouvoir orienter la réaction jusqu'à stade ultime d'oxydation du  $\beta$ -naphтол en dioxyde de carbone et eau et cela en étudiant la réaction à différentes valeurs de pH.

## Annexes

## Annexe 01. Les chromatogrammes des témoins

- Chromatogramme de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- Chromatogramme de  $\beta$ -naphthol

Data File C:\CHER32\1\DATA\ALPHA\884 BETA NAPHTOL.D

Sample Name: beta naphthol

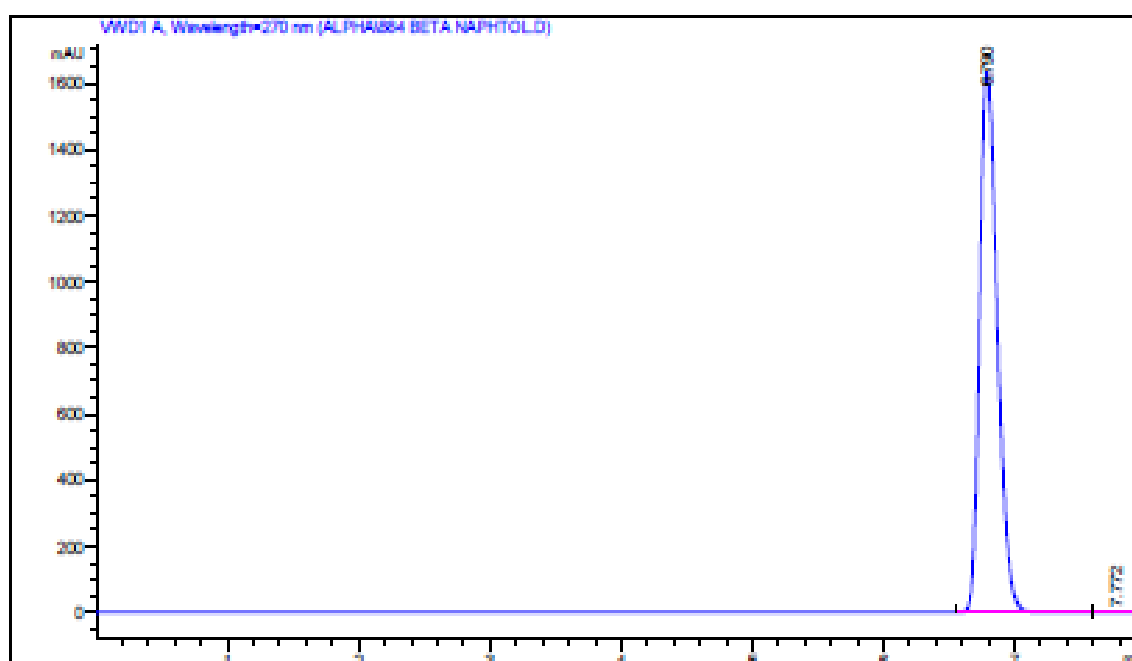
```

-----
Acq. Operator   : SYSTEM
Sample Operator : SYSTEM
Acq. Instrument : AGILENT COMPACT LC 1220      Location : Vial 1
Injection Date  : 3/5/2018 1:52:25 PM
                                           Inj Volume : No inj

Method          : C:\CHER32\1\METHODS\DEF_LC.M
Last changed    : 3/5/2018 1:45:29 PM by SYSTEM
                  (modified after loading)

Sample Info     : 50% ACN
                  270 nm
                  1 ml/min

```



```

-----
Area Percent Report
-----

```

```

Sorted By      : Signal
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

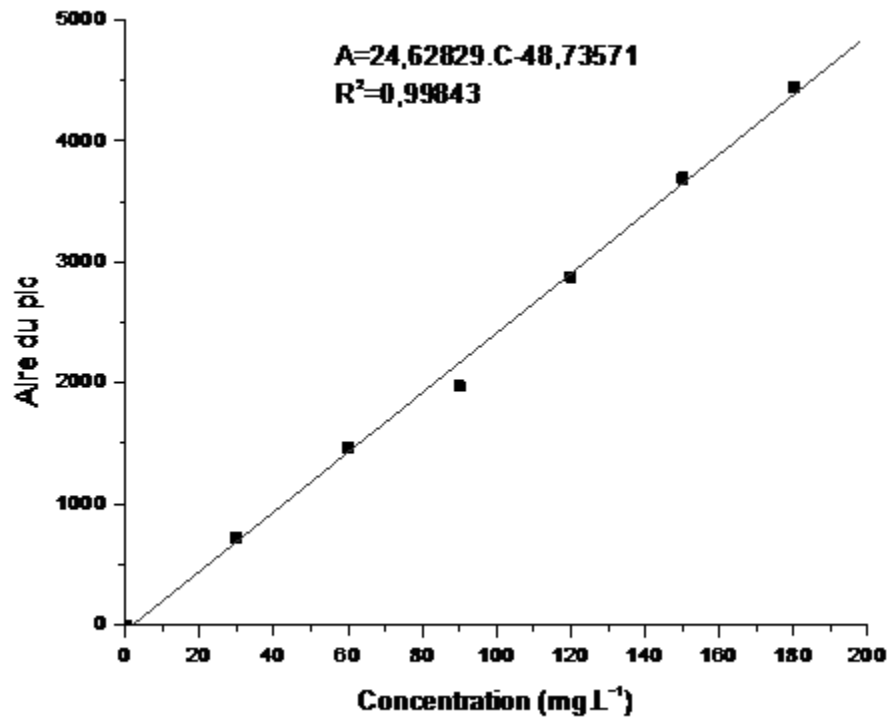
```

Signal 1: WVD1 A, Wavelength=270 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [nAU*s]	Height [nAU]	Area %
1	6.790	BV	0.1463	1.53542e4	1632.13611	99.8748
2	7.772	VBA	0.1286	19.36414	1.87305	0.1260

```
Totals :                1.53736e4  1634.00916
```



Annexe 02. La courbe d'étalonnage de la solution du  $\beta$ -naphtol, obtenu par CLHPTableau : valeurs de la courbe d'étalonnage du  $\beta$ -naphtol

C(mg/l)	0	30	60	90	120	150	180
Aire du pic	0	720,14	1464,88	1974,58	2879,72	3692,85	4442,5

Chromatographie liquide haute performance de marque Agilent 1220 Infinity LC.

Dans cette étude, la longueur d'onde de dosage en UV est 270 nm.

## Références bibliographiques

### A

Aider N., (2015). *Etude des matériaux mésoporeux appliqués à la réaction de Knoevenagel*. Thèse de doctorat, université Mouloud Mammri, Tizi Ouzou.

Aissani A., (2010). *Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application catalytique*. Mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran.

Alejandre A., Medina F., Rodriguez X., Salagre P., Cesteros Y. et Sueiras J. E., (2001). *Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions*. Applied Catalysis B : Environmental., 30, 195–207.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A. et Marotta R., (1999). *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today, 53, 51-59.

Aristizabal A., Kolafa M., Contreras S., Dominguez M., Liorca J., Barradés N., Tichit D. et Medina F., (2011). *Catalytic activity and characterization of Pt/calcined CuZnAl hydrotalcites in nitrate reduction reaction in water*. J : Catalysis Today, 175 (1) 370– 379.

Atkinson R. et Carter W. P. L., (1984). *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of ozone with organic compounds under atmospheric conditions*. Chem. Rev., 437-470.

Ayeche R., (2012). *Treatment by Coagulation-Flocculation of Dairy Wastewater with the Residual Lime of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba)*. Energy Procedia., Annaba, 147-156.

### B

Baig S. et Mouchet P. *Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau : Ozone – Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs*. L'expertise technique et scientifique w. 2702.

Barboza C. A., Diaz P. M., Ferreira C. et Constantino V., (2005). *Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing iron-phthalocyanine complex : effect of aluminum substitution on the adsorption and catalytic activity*. Appl. Clay Sci., 28 (1-4) 147-158.

BCE. (2000). *IUCLID 2-naphthol*. J : European Chemicals Bureau.

Bekkouche M., (2014). *Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M = Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau*. Mémoire de magister, université des Sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran.

Bignon E., (2010). *Amélioration de la qualité des laits biologiques : caractérisation des micropolluants*. Institut Technique de l'Agriculture Biologique, 18.

### C

Carlino S., (1997). *The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides : A critical evaluation and review of the different methods*. Solid state ionic, 98, 73-84.

Cavani F., Trifirb F. et Vaccari A., (1991). *Hydrotalcite-type anionic clays : preparation, properties and applications*. Catalys today., 11, 173-301.

Chang Z., Zhao N., Liu J., Li F., Evans D. G., Duan X., Forano C. et Roy M., (2011). *Cu–Ce–O mixed oxides from Ce-containing layered double hydroxide precursors : Controllable preparation and catalytic performance*. Journal of Solid State Chemistry, 3232–3239.

Chebli D., (2012). *Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*. Thèse de doctorat en science, université Ferhat Abbas, Sétif.

Chergui–Bouafia S. et Alloune R., (2007). *Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications*. Tlemcen : Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07., 163–170.

Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A. et Garcia-Calvo E., (2000). *Pesticide chemical oxidation: State of the art*. Water Research, 34 (2) 366-377.

Chouikhe S., (2015). *Synthèse, Caractérisation, propriétés structurales et applications de matériaux type hydroxydes double lamellaires*. Mémoire de magister, université des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran.

Crepaldi E. L. et Valim J. B., (1998). *Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application*. Quimica., 21 (3) 300-311.

Cross H. E., Parkes G. et Brown D. R., (2012). *Microwave calcinations of Cu/Mg/Al hydrotalcite catalyst precursor*. Applied Catalysis A : General., 24–30.

## D

Depege C., (1994). Clermont-Ferrand France : Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal.

Drici N., (2004). *Synthèse par coparticipation et propriété physicochimique d'argiles anioniques*. Mémoire de Magister, université des sciences et de la technologie –Mohamed Boudiaf-, Oran.

Drici N., (2015). *Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés*. Thèse de Doctorat, Paris : Université Sorbonne Paris Cité.

Eugenia Suarez-Ojeda M., Stuber F., Fortuny A. Fabregat A. et Font J., (2005). *Catalytic wet airoxidation of substituted phenols using activated carbon catalyst*. Applied Catalysis B : Environmental, 58 (1-2) 105-114.

## F

Forano C., Hibino T., Leroux F. et Taviot-Guého C., (2006). *Layered double hydroxides*. Developments in Clay Science, 1, 1021-1095.

Frantise K. K., Kveta J. et Jan R. (2001). *Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion*. J. Appl. Clay Sci., 18, 71-80.

## G

Gallard H., Laat J.D. et Legube B., (1998). *Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe<sup>II</sup>/H<sub>2</sub>O*. Mechanisms and simulation, 7, 263-268.

Ghasemi A. et Mousavinia M., (2014). *Structural and magnetic evaluation of substituted NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles synthesized by conventional sol-gel method*. *Ceramics International*, 40, 2825–2834.

Gökçen F. et Özbek T. A., (2006). *Pre-ozonation of aqueous azo dye (Acid Red-151) followed by activated sludge process*. *Chemical Engineering Journal*, 3 (123) 109-115.

Gomez H. T., Samant P. V., Serp Ph. Et Faria J. L., (2004). *Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications*. *Applied Catalysis B : Environmental*, 54 (3) 175-182.

Gong J., Liu Y. et Sun X., (2008). *O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater*. *Water Search*, 42, 1238-1244.

Goslich R., Dillert R. et Bahnemann D., (1997). *Solar water treatment : Principles and reactors*. *J. Water Sci. Technol.*, 137-148.

Greenpeace, (2008). *Pour un avenir sans toxiques : Les polluants organiques persistants*. Genève : Bureau francophone.

Gregoire B., (2012). *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion inter-foliaire*. Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy, Chimie et Physique Moléculaires, France, 25 10.

Gumuchian D. (2014). *Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse*. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie., Paris, 268.

Gunningham N. et Sinclair D., (2005). *Policy instrument choice and diffuse source pollution*. *Law : s.n.*, 51 81.

## H

Hammoud D., (2015). *Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol*. Dunkerque : l'université du littoral - Côte d'Opale.

Han Y., Hwang G., Kim D., Park S. et Kim H., (2015). *Porous Ca-based bead sorbents for simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, fine particulate matters, and heavy metals from pilot plant sewage sludge incineration*. *J. Hazardous Materials*, 44-52.

Heimbuch J. A. et Wilhelmi A. R., (1985). *Wet air oxidation - a treatment means for aqueous hazardous waste streams*. *J. Hazard. Mater.*, 187-200.

Heredia J. B. D., Torregrosa J., Dominguez J. R. et Peres J. A., (2001). *Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent*. *Chemosphere*, 45 (1) 85-90.

Hernandez R., Colucci J. et Jones R., (2002). *Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water*. *J. Hazardous Materials*, 92 (1) 33-50.

Hnatiuc E. (2002). *Techniques électriques de mesure et de traitement des polluants*. Ed.Tec & Doc Paris, 159-203.

Hou X., James Kirkpatrick R., Yu P., Moore D. et Kim Y., (2000). *<sup>15</sup>N NMR study of nitrate ion structure and dynamics in hydrotalcit-like compounds*. American Mineralogist, 85 (1) 173-180.

Hughes T. V., Chambers C. R., Patent U. S., (1889). Vol. 480, 405.

## I

INRS. (2007). *Fiche toxicologique Biphényles chlorés*. Institut National de la Recherche et de la Sécurité). FT 194., 1-5.

## J

Journal officiel de la république algérienne, N°39. 31 Juillet 2013.

## K

Kammerer M. et Le Bizec B., (2009). *Les dangers chimiques liés aux denrées alimentaires*.

Kang T. H., Zhang C. Y., Lv K. et Yuan S. L., (2014). *Surfactant-assisted synthesis and catalytic activity for SO<sub>x</sub> abatement of high-surface-area CuMgAlCe mixed oxides*. J : Ceramics International, 5357–5363.

Kannan S., Narayanan A. et Swamy C. S. (1996). *Effect of Composition on the Physico Chemical properties of nickel aluminium hydrotalcites*. Journal of Materials Science, 31, 2353.

Keck G., (1998). *Contamination des vaches laitières par les dioxins : implications environnementales et sanitaires Toxicologie des ruminants*. J : Point vét., 29, 1337-1343.

Kefif F., (2010). *Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application dans la sorption de colorant*. Mémoire de magister, université des sciences et de la technologie – Mohamed Boudiaf-, Oran.

Khan M. A., (1976). *Polychlorinated biphenyls-their impact on man and environment*. 1. J. Analab, pp. 1-15. Vol. 16. INC.

Kimbrough R. D., (1988). *Polychlorinated biphenyls: how do they affect human health?*. Health & environment. DIGEST. 2. 7.

Klassen C. D. et Watkins J. B., (2003). *Essentials of toxicology Casarett and Doull's*. USA. The McGraw-Hill Companies.

Kochany J. et Maguire R. J., (1994). *Sunlight photodegradation of metolachlor in water*. Journal of Agriculture and Food's Chemistry, 42, 406-412.

Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W-H. et Babel S., (2006). *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*. J : Chemical Engineering Journal, 118 (1-2) 83-98.

## L

Laurent B., (1997). Thèse de Doctorat, université Blaise Pascal, France.

Laurent D., (2005). *Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires : Application de nonafilaments de carbone*. Français. : Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Legrini O., Oliveros E. et Braun A. M. (1993). *Photochemical Processes for Water Treatment*. Chem. Rev, 671-698.

Liotta L. F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G. et Librando V., (2009). *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates : Catalysts activity*. Journal of Hazardous Materials, 162, 588–606.

Liu J. et Song J., Xiao H., Zhang L., Qin Y., Liu D., Hou W. et Du N., (2014). *Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis*. Powder Technology, 253, 41–45.

## M

Majesté A., Tatibouet J. M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N. H., Barrault J., Abdellaoui M. et Bouchoule C., (2000). *Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays*. Applied Catalysis B : Environmental, 27, L225-L230.

Malato S., Blanco J., Vidal A. et Richter C., (2002). *Photocatalysis with solar energy at a pilotplant scale: an overview*. Appl. Catal. B Environ., 1–15.

Mena E., Rey A., Acedo B., Beltan F. J. et Malato S., (2012). *On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions : Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis*. Chemical Engineering Journal, 204-206, 131-140.

Méndez J. A. O., Melián J. A. H., Herrera Melian J. A., Arana J., Dona Rodriguez J. M. et Perez Pena J., (2015). *Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques*. Applied Catalysis B : Environmental, 163, 63-73.

Miyata S., (1975). *The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I : the systems  $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl$ ,  $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$ ,  $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl$  and  $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl$* . Clays Clay Miner., 23, 369-375.

Munaron D., (2004). *Les principaux contaminants organiques*. Séminaire sur la contamination chimique.

Murcia-Mascaros S., Navarro R. M. et Gomez-Sainero L., (2001). *Oxidative methanol reforming reactions on Cu-Zn-Al catalysts derived from hydrotalcite-like precursors*. J. Catal., 198, 338-347.

Murillo M., (2004). *Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue. Application à la réduction de la production de boue*. Thèse de Doctorat à l'institut national des sciences appliquées de Toulouse.

## N

Nejati K. et Zeynali K. A., (2014). *Electrochemical synthesis of nickel-iron layered double hydroxide : Application as a novel modified electrode in electrocatalytic reduction of metronidazole*. Materials Science and Engineering C., 35, 179–184.

Nunoura T., Lee G. H., Matsumura Y. et Yamamoto K., (2002). *Modeling of supercritical water oxidation of phenol catalyzed by activated carbon*. J : Chem. Eng. Sci., 57 (15) 3061-3071.

## O

Oturan M. A. et Aaron J. J., (2014). *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment : Principles and applications*. Environmental Science and Technology, 2577-2641.

## P

Pesic L., Salipurovic S., Markovic V., Vuselic D. et Jones W., (1992). J. Mater. Chem. 2, 1069-1073.

Petitjean N. (2016). *Le Cerveau de l'Enfant et de l'Adolescent Polluants Organiques Persistants (POP)*.

Peyton G. R. et Glaze W. H. (1988). *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation*, Part 3. *Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation*. Environ. Sci. Technol., 761-767.

Pham Minh D., (2006). *Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives : catalyseurs métaux noble supportés*. France : Thèse de l'Université Claude Bernard – Lyon1.

Pintar A. et Levec J., (1995). *Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters*. Catalysis Today, 51-58.

Pintar A., Besson M. et Gallezot P., (2001). *Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium*. Appl. Catal. B : Environ., 123-139.

Polaert I., Wilhelm A. M. et Delmas H., (2002). *Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption– oxidation process on activated carbon*. Chem. Eng. Sci., 1585-1590.

Portela Miguelez J. R., Lopez Bernal J., Nebot Sanz E. et Martinez de la Ossa E., (1997). *Kinetics of wet air oxidation of phenol*. Chemical Engineering Journal, 67 (2) 115-121.

Prevot V., (1999). *Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.

## R

Radji G., (2015). *Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son oxyde : application en catalyse*. Mémoire de magister, université des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran.

Rychen G., Ducoulombier-Crépineau C., Grova N., Jurjanz S. et Feidt C., (2005). *Modalités et risques de transfert des polluants organiques persistants vers le lait*. INRA Prod. Anim. 18 (5) 355-366.

## S

Sanz J., Lombrana J. I., De Luis A. M., Ortueta M. et Varona F., (2003). *Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater*. Environmental Chemistry letters, 1 (1) 45-50.

Sarkarat M., Komarneni S., Rezvani Z., Xiaoyong W., Shu Yin, Tsugio Sato et Zi-Feng Y., (2013). *Multi-cationic layered double hydroxides : Calcined products as photocatalysts for decomposition of NO<sub>x</sub>*. Applied Clay Science, 80–81, 390–397.

Sax N. I. et Lewis R. J., (1989). *Dangerous Properties of Industrial Materials*. VII<sup>ème</sup> édition. NewYork, : Van Nostrand Reinhold, III, 1910.

Singer P. C. et Gurol M. D., (1983). *Dynamics of ozonation of phenol – I Experimental observations*. Waters Res., 17 (9) 1163-1171.

Spadaro J. T., Isabelle L. et Renganathan V., (1994). *Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes : evidence for benzene generation*. J. Envir. Sci. Techn., 1389-1383.

Staehelin J. et Hoigné J., (1982). *Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide*. J. Environ. Sci. and Techn., 676-680.

Stockholm, Convention de. Mai (2001). *Les polluants organiques persistants*.

Suwanprasop S., Eftaxias A., Stuber F., Polaert I., Julcour-Lebigue C. et Delmas H., (2005). *Scale-up and Modeling of Fixed-Bed Reactors for Catalytic Phenol Oxidation over Adsorptive Active Carbon*. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 9513-9523.

## T

Takigami H., Watanabe M. et Kajiwara N. (2014). *Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foams*. Chemosphere, 24-33.

Tzompantzi F., Mendoza-Damian G., Rico J. L. et Mantilla A., (2014). *Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs*. Catalysis Today, 220-222, 56–60.

## U

UNEP. (2006). Rapport du Comité d'étude des polluants organiques persistants sur les travaux de sa deuxième réunion Additif descriptif des risques présentés par l'hexabromobiphényle.

## V

Vallet A., Besson M., Ovejero G. et Garcia J., (2012). *Treatment of a non-azo dye aqueous solution by CWAO in continuous reactor using a Ni catalyst derived from hydrotalcite-like precursor*. Journal of Hazardous Materials, 227-228, 410–417.

Vincent L., (2014). *Prise en compte d'un modèle de sol multicouche pour la simulation multi-milieux à l'échelle européenne des polluants organiques persistants*. Thèse de doctorat, université de Paris-Est.

## W

Walker K., (2000). *Cost-comparison of DDT and alternative insecticides for malaria control*. Med Vet Entomol, 14 (4) 345–354.

Weinberg J., (2008). *Un guide pour les ONG sur les Polluants Organiques Persistants*. Un Cadre d'Action pour Protéger la Santé Humaine et l'Environnement des Polluants Organiques Persistants (POP). p. 07.

## Z

Zaïbet W., (2009). *Etudes cinétiques et thermodynamiques de l'intercalation des agents pharmaceutiques par les HDL*. Mémoire de magister, université Ferhat Abbas, Setif.



Zaviska F., Drogui P., Mercier G. et Balis J-F., (2009). *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des Sciences de l'eau, 22 (4) 461-573.

Zazou H., (2015). *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)*. Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, Paris.

Zhang L., Chen Y., Zhang Z. et Lu C., (2014). *Highly selective sensing of hydrogen peroxide based on cobalt-ethylenediaminetetraacetate complex intercalated layered double hydroxide-enhanced luminol chemiluminescence*. Sensors and Actuators B., 193, 752–758.

Zhang M., Liu G-H., Song K., Wang Z. et Ye Z., (2015). *Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic-aerobic microbial filters*. Chemical Engineering Journal, 259, 876-884.