



# Oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre en présence de catalyseurs Ru et Pt supportés sur TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>

Phuong Thu Le

► **To cite this version:**

Phuong Thu Le. Oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre en présence de catalyseurs Ru et Pt supportés sur TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. <NNT : 2013LYO10203>. <tel-01187546>

**HAL Id: tel-01187546**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01187546>**

Submitted on 27 Aug 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 203-2013

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

ECOLE DOCTORALE

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie

Soutenue publiquement le 24/10/2013

par

**LE Phuong Thu**

**Oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre en présence de catalyseurs Ru et Pt supportés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>**

Directeur de thèse : **Madame BESSON Michèle**

JURY : **Monsieur CHOVELON Jean-Marc**  
**Madame MANERO Marie-Hélène (rapporteur)**  
**Monsieur TATIBOUET Jean-Michel (rapporteur)**  
**Madame BESSON Michèle**  
**Monsieur DESCORME Claude**  
**Monsieur PHAM Minh Doan**



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

**M. François-Noël GILLY**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

## *COMPOSANTES SANTE*

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE



## *REMERCIEMENTS*

Avant de présenter les travaux de recherches effectués, je tiens à exprimer ma gratitude auprès de tous ceux grâce à qui cette thèse a abouti.

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe EAU à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) à Villeurbanne entre 2010 et 2013. J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur Michel LACROIX, Directeur de l'IRCELYON, mesdames Michèle BESSON et Chantal GUILLARD, Directrices de recherche au CNRS, directrices de l'équipe EAU, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je voudrais remercier le gouvernement vietnamien, le gouvernement français et le programme USTH pour le financement de cette thèse et le support matériel pour ce séjour en France.

J'exprime mes profonds remerciements à Michèle BESSON, Directeur de cette thèse, pour m'avoir encadrée tout au long de ces trois années, d'être occupée de moi et m'avoir fait bénéficier de son expérience, pour son engagement et sa patience en corrigeant ce manuscrit et pour la confiance qu'elle m'a accordé. Je ne saurais oublier tout ce qu'elle m'a apporté durant mon séjour en France.

Je remercie Monsieur Jean-Michel TATIBOUET, Directeur de recherches CNRS à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, et Madame Marie-Hélène MANERO, Professeur à l'Université Toulouse au Laboratoire de Génie Chimique, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse ainsi que Monsieur Jean-Marc CHOVELON, Professeur de l'Université Lyon 1, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse. Je tiens à remercier également Monsieur Claude DESCORME et Doan PHAM MINH pour leur présence dans le jury ainsi que son aide précieuse au cours de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Guillaume AUBERT, Assistant-ingénieur, pour son aide dans le laboratoire.

Je remercie également Madame Anne-Marie GREZAUD qui est toujours très disponible pour tous les non-permanents et qui m'a toujours aidée à respecter les exigences de l'administration pour sa bonne humeur.

Je remercie les membres du service scientifiques à IRCELYON pour leurs aides concernant les mesures et les analyses des images MET ou des spectres de diffractions RX et pour l'aide apportée dans les dosages en ICP-OES.

Je remercie également tous les autres membres des groupes EAU et BIOVERT, avec qui il a été très agréable de travailler. J'ai également une pensée particulière pour ceux avec qui j'ai passé de nombreux moments sympathique, Catherine, Ana, Mariangel, Virginie, Marie, Florian, Alain, Antonio, Fatima, Sébastien, Louis, Jamal, Thierry, France, Cédric, Gabrielle, Elie, Nelly, Sara, Yutin ...

Je ne saurais oublier tous mes amis des groupes USTH et 322 et je tiens particulièrement à dire un grand merci aux amis du groupe Chimie et aux personnes à l'extérieur des groupes qui m'ont accompagnée et soutenue pendant cette tranche de vie.

Je pense à mes collègues à l'Institut de la Science des Matériaux Appliquées (IAMS) et à mes amis au Vietnam pour leurs soutiens pendant trois ans et demi loin de ma famille.

Je pense à ma mère, mon frère et ma sœur, qui sont toujours à mes côtés n'importe où et n'importe quand pour leurs soutien, amour, encouragement.

Finalement, j'exprime toute mon affection à mon père. Je sais qu'il est toujours à côté de moi pour m'encourager et m'aimer lorsqu'il était encore en vie.

***Merci à vous tous du fond de mon cœur !***

---

## RESUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

La vinasse est un effluent aqueux issu des distilleries d'éthanol produit à partir de mélasse de canne à sucre, caractérisé par une couleur intense, une forte Demande Chimique en Oxygène (DCO) et un faible Demande Biologique en Oxygène (DBO). Le traitement de ce type d'effluent par Oxydation en Voie Humide (OVH) a fait l'objet d'une étude sur catalyseurs métaux nobles supportés sur  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  à 190-210°C sous 50-70 bar d'air.

L'addition de catalyseurs au Ru permet la minéralisation complète de la partie carbone des polluants modèles (saccharose, polyéthylène glycol, mélanoïdine) ou des effluents réels (vinasse de Cognac et vinasse de canne); les catalyseurs au Pt sont également très efficaces, mais ne convertissent que très peu l'acide acétique formé intermédiairement.

Dans ces conditions, l'azote sous forme organique est converti en ammonium. Alors qu'en l'absence de catalyseur, les ions ammonium sont stables, l'addition d'un catalyseur est capable de convertir l'ammonium en diazote et nitrate. Les sélectivités relatives en  $\text{N}_2$  et  $\text{NO}_3^-$  dépendent des conditions oxydantes de la réaction (quantité d'azote à traiter par rapport à la quantité de métal actif). De manière générale, le platine se révèle plus sélectif en diazote.

Une lixiviation des métaux a été détectée au démarrage des réactions d'OVHC des effluents à cause de l'azote sous forme organique ; elle diminue et disparaît au fur et à mesure de la minéralisation de l'azote et le métal se redépose sur le solide catalytique. Les essais en réacteur continu confirment les observations en réacteur batch.

---

## TITRE DE LA THÈSE EN ANGLAIS :

**WET AIR OXIDATION OF ALCOHOL DISTILLERY EFFLUENT FROM SUGARCANE IN THE PRESENCE OF NOBLE CATALYSTS (RU, PT) SUPPORTED ON  $\text{TiO}_2$  OR  $\text{ZrO}_2$ .**

---

## RESUMÉ EN ANGLAIS

Vinasse is an aqueous effluent originating from ethanol production process from sugarcane. It is a dark brown effluent with an extremely high COD and a low BOD. The treatment of this type of effluent by wet air oxidation (WAO) was the subject of this study using noble metal catalysts supported on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  at 190-210 ° C under 50-70 bar air.

The addition of Ru catalysts allowed the complete mineralization of the organic model pollutants (sucrose, polyethylene glycol, melanoidin) or the real effluents (cognac vinasse and cane vinasse); the Pt catalysts were also very effective, but acetic acid was formed as an intermediate which was difficult to be converted.

Under these conditions, the organic nitrogen was converted to ammonium. Whereas in the absence of catalyst, the ammonium ions were stable, the addition of a catalyst was capable of converting ammonium to dinitrogen and nitrate. The selectivity to  $\text{N}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  depended on the oxidizing reaction conditions (molar ratio nitrogen/metal). In general, platinum proved to be more selective to dinitrogen.

Metal leaching was detected upon CWAQ of effluents containing organic nitrogen. The leaching decreased and disappeared as nitrogen was mineralised and the dissolved metal redeposited on the solid catalyst. The continuous reactor tests confirmed the observations in the batch reactor.

---

## DISCIPLINE

Chimie

---

## MOTS - CLES

Oxydation voie humide catalytique, catalyseur, ruthénium, platine,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , vinasse, mélanoïdine, lixiviation.

---

# **Table des matières**



<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE**

<b>I.1 LA PRODUCTION DU SUCRE</b> .....	<b>3</b>
<b>I.2 CANNE A SUCRE ET PRODUITS DERIVES</b> .....	<b>4</b>
<b>I.3 MELASSE</b> .....	<b>8</b>
I.3.1 Introduction.....	8
I.3.2 Composés principaux de la mélasse .....	9
I.3.2.1 Eau .....	9
I.3.2.2 Composés organiques de la mélasse .....	9
I.3.2.3 Composés inorganiques .....	10
I.3.3 La couleur de la mélasse .....	11
I.3.4 Production de l'alcool à partir de la mélasse .....	11
<b>I.4 VINASSE – LES EFFLUENTS DE LA PRODUCTION D'ETHANOL</b> .....	<b>13</b>
I.4.1 Caractéristiques des vinasses .....	14
I.4.2 Mélanoïdines.....	14
<b>I.5 UTILISATION DE LA CANNE A SUCRE</b> .....	<b>18</b>
I.5.1 Utilisation de la canne à sucre à la Réunion .....	18
I.5.2 Situation de l'utilisation de la canne à sucre au Vietnam .....	20
<b>I.6 TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES ISSUES DE LA CANNE     A SUCRE</b> .....	<b>21</b>
I.6.1 Evaporation – Incinération.....	22
I.6.2 Adsorption.....	22
I.6.3 Coagulation-floculation .....	23
I.6.4 Nanofiltration et osmose inverse .....	24
I.6.5 Procédés biologiques .....	25
I.6.5.1 Processus aérobie .....	25
I.6.5.2 Processus anaérobie .....	26
I.6.6 Les procédés d'oxydation avancée .....	26
I.6.6. 1 Ozonation.....	27
I.6.6.2 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène.....	27
I.6.6.3 Photocatalyse .....	28

<b>I.7 OXYDATION EN VOIE HUMIDE (OVH)</b> .....	<b>29</b>
I.7.1 Introduction.....	29
I.7.2 Oxydation en voie humide catalytique (OVHC) .....	30
I.7.2.1 Oxydation en voie humide de composés modèles .....	31
I.7.2.2 Oxydation en voie humide d'effluents réels .....	34
I.7.2.3 Oxydation en eau supercritique .....	36
I.7.3 Oxydation en voie humide des effluents de distilleries d'alcool à partir de canne à sucre. ....	36
<b>I.8 CONCLUSION</b> .....	<b>37</b>
<b>I.9 REFERENCES</b> .....	<b>38</b>

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>II.1 LES EFFLUENTS ETUDIES</b> .....	<b>45</b>
II.1.1 Les composés modèles non azotés .....	45
II.1.2 Les composés modèles azotés (mélanoïdines) .....	45
II.1.3 Les effluents réels.....	46
<b>II.2 LES CATALYSEURS</b> .....	<b>48</b>
II.2.1 Les supports.....	48
II.2.2 Préparation des catalyseurs.....	48
II.2.3 Caractérisation des catalyseurs .....	50
II.2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	50
II.2.3.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET) .....	51
II.2.3.3 BET.....	53
II.2.3.4 Analyse élémentaire .....	54
<b>II.3 REACTEURS</b> .....	<b>55</b>
II.3.1 Réacteur batch .....	55
II.3.1.1 Description.....	55
II.3.1.2 Protocole expérimental .....	56
II.3.2 Réacteur continu .....	57
II.3.2.1 Description.....	57
II.3.2.2 Protocole expérimental.....	59
<b>II.4 ANALYSES DES ECHANTILLONS LIQUIDES</b> .....	<b>60</b>
II.4.1 Carbone Organique Total (COT).....	60

II.4.1.1 Analyseur COT liquide (TOC-VCSH) .....	60
II.4.1.2 Analyseur COT solide .....	61
II.4.2 Analyse de l'azote total (NT) liquide .....	62
II.4.3 Chromatographie en phase liquide à haute performance.....	62
II.4.4 Chromatographie Ionique .....	63
II.4.5 Analyses pH.....	65
II.4.6 Spectroscopie Ultraviolet visible (UV-vis) des solutions.....	66
<b>II.5 REFERENCES.....</b>	<b>67</b>

## **CHAPITRE III :CARACTERISATION DE CATALYSEURS**

<b>III.1 DOSAGE DES QUANTITES DE METAL DEPOSEES SUR LE SUPPORT, DETERMINE PAR ICP-OES.....</b>	<b>68</b>
<b>III.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....</b>	<b>69</b>
<b>III.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) .....</b>	<b>72</b>
<b>III.4 SURFACE SPECIFIQUE (BET) .....</b>	<b>76</b>
<b>III.5 CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS MIS EN FORME.....</b>	<b>77</b>

## **CHAPITRE IV : OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE DE POLLUANTS MODELES (NON AZOTES)**

<b>IV.1 OXYDATION DU SACCHAROSE (SAC) .....</b>	<b>79</b>
IV.1.1 Conditions réactionnelles .....	80
IV.1.2 Essais à blanc .....	81
IV.1.3 Influence de l'ajout des catalyseurs .....	82
IV.1.3.1 Catalyseurs au ruthénium supportés .....	82
IV.1.3. 2 Catalyseurs au platine supporté.....	89
<b>IV.2 OXYDATION DU POLYETHYLENE GLYCOL (PEG) .....</b>	<b>94</b>
IV.2.1 Conditions réactionnelles .....	96
IV.2.2 Essai à blanc.....	96
IV.2.3 Influence des différents catalyseurs .....	97
IV.2.3.1 Catalyseurs au ruthénium supportés .....	97
IV.2.3.2 Catalyseurs au platine supportés .....	101
<b>IV.3 CONCLUSION .....</b>	<b>106</b>

<b>IV.4 REFERENCES.....</b>	<b>107</b>
-----------------------------	------------

## **CHAPITRE V : OXYDATION D'UN POLLUANT AZOTE : DEGRADATION DE LA MELANOÏDINE SYNTHETIQUE**

<b>V.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>109</b>
<b>V.2 CONDITIONS REACTIONNELLES.....</b>	<b>109</b>
<b>V.3 OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE DE LA MELANOÏDINE..</b>	<b>111</b>
V.3.1 Réactions effectuées à 190°C .....	111
V.3.2 Réactions effectuées à 210°C .....	121
V.3.3 Lixiviation des catalyseurs .....	123
<b>V.4 REACTION EFFECTUEE EN 2 ETAPES : OXYDATION EN VOIE HUMIDE     SUIVIE D'OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE.....</b>	<b>126</b>
<b>V.5 CONCLUSION.....</b>	<b>131</b>
<b>V.6 REFERENCES .....</b>	<b>132</b>

## **CHAPITRE VI : TRAITEMENT DES EFFLUENTS REELS**

<b>VI.1 OXYDATION DE LA VINASSE DE BONNE CHAUFFE (VBC).....</b>	<b>133</b>
VI.1.1 Caractéristique de l'effluent.....	134
VI.1.2 Conditions réactionnelles .....	134
VI.1.3 Oxydation de l'effluent du cognac en absence de catalyseur .....	135
VI.1.4 Oxydation de l'effluent du cognac en présence de catalyseurs au ruthénium supportés.....	136
VI.1.4.1 Catalyseur Ru/TiO <sub>2</sub> .....	136
VI.1.4.2 Catalyseur Ru/ZrO <sub>2</sub> .....	149
VI.1.5 Oxydation de l'effluent du cognac en présence de catalyseurs au platine supportés .....	153
VI.1.6 Conclusion .....	157
<b>VI.2 OXYDATION DE LA VINASSE DE CANNE A SUCRE.....</b>	<b>158</b>
VI.2.1 Conditions de réaction .....	158
VI.2.2 Oxydation de la vinasse à partir de canne à sucre en l'absence de catalyseur.....	158
VI.2.3 Oxydation de la vinasse de canne à sucre en présence de catalyseurs.....	160
VI.2.4 Lixiviation des métaux actif des catalyseurs.....	165

VI.2.5 Caractérisations des catalyseurs usés .....	168
VI.2.5.1 Catalyseur Ru/TiO <sub>2</sub> .....	169
VI.2.5.2 Catalyseur Pt/ZrO <sub>2</sub> .....	171
VI.2.5.3 Catalyseur Pt/TiO <sub>2</sub> .....	173
<b>VI.3 OXYDATION DE LA VINASSE DE CANNE EN REACTEUR CONTINU .....</b>	<b>173</b>
VI.3.1 Etude du catalyseur Ru/TiO <sub>2-G</sub> .....	174
VI.3.2 Etude du catalyseur Pt/TiO <sub>2-G</sub> .....	182
<b>VI.4 CONCLUSION .....</b>	<b>187</b>
<b>VI.5 REFERENCES.....</b>	<b>189</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE I .....</b>	<b>194</b>

# **Introduction générale**



La canne à sucre est une plante cultivée de la famille des Saccharum, dont on extrait du sucre. Sa valeur est très importante dans l'économie mondiale, avec un volume de production annuel supérieur à 1,7 milliards de tonnes. Ainsi, la canne à sucre contribue à près de 23% de la masse totale produite en agriculture mondiale.

A côté du sucre obtenu directement à partir de la canne à sucre, les effluents primaires produits au cours de la fabrication du sucre (mélasse) constituent une matière première intéressante pour produire du bioéthanol par fermentation et distillation. Cette production contribue à 3% de la production mondiale de l'éthanol. Cependant, les effluents issus de ce processus (appelés vinasses) contiennent de nombreux résidus organiques issus de la canne à sucre et du métabolisme bactérien (tels que des sucres, des protéines, des acides et diacides organiques), des substances phénoliques, des furfurals, des composés azotés ou même des composés inorganiques (tels que des cendres ou des sels). Ces rejets ont un pH très acide. Bien qu'étant des sous-produits d'origine agroalimentaire, les vinasses n'en demeurent pas moins riches en matières organiques et ne peuvent être rejetées dans le milieu naturel sans traitement préalable.

Durant les dernières décennies, la croissance de l'industrialisation et l'augmentation de la production d'éthanol ont causé une énorme contamination des eaux dans les pays producteurs. En conséquence, les règlements concernant la protection de l'environnement deviennent plus stricts dans le monde entier.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au traitement des vinasses, caractérisées par une très forte Demande Chimique en Oxygène ( $DCO = 80-100 \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ L}^{-1}$ ) et une Demande Biologique en Oxygène ( $DBO = 40-50 \text{ g}_{\text{O}_2} \text{ L}^{-1}$ ) indiquant un fort pouvoir polluant. Elles contiennent une forte concentration de matières organiques et de solides ainsi que des nutriments sous forme d'azote, phosphore et potassium.

La voie de dégradation des polluants dans les eaux usées la plus économique est le traitement biologique conventionnel qui s'applique dans la majorité des cas. Néanmoins certaines matières polluantes sont résistantes aux traitements biologiques ou empoisonnent les bactéries utilisées. Pour cette raison, d'importants efforts sont mis en œuvre pour améliorer la dégradation des effluents industriels. Parmi les voies explorées, on trouve des technologies d'oxydation chimiques appelées méthodes d'oxydation avancées (utilisant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène/ion ferreux aussi appelé réactif de Fenton, l'irradiation UV ou la photocatalyse) et le procédé d'oxydation par voie humide (OVH). Ce dernier consiste en une

oxydation avec l'oxygène dissous à haute température (160-300°C) et pression (> 100 bar) pour des effluents plus concentrés. Un catalyseur peut être ajouté pour abaisser les conditions opératoires de l'OVH.

Depuis vingt ans, à l'Institut de Recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), des recherches sont effectuées dans l'équipe EAU qui ont prouvé l'efficacité du procédé d'Oxydation en voie humide catalytique à base de métaux nobles (Ru, Pt, Au ...) supportés sur des oxydes (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ...) pour le traitement de polluants modèles en phase liquide, ainsi que pour des effluents réels tels que les effluents provenant de la production d'huile d'olives, les effluents de blanchiment de la pâte à papier, ou des boues résiduelles.

Ce manuscrit présente l'oxydation en voie humide en présence de catalyseurs à base de métaux nobles (Ru et Pt) supportés sur des oxydes de titane et de zirconium. Des composés organiques représentatifs des polluants dans les effluents issus de la distillerie d'alcool à partir de canne à sucre et des effluents réels issus de la production de Cognac (Reveco, France) et d'éthanol à partir de la canne à sucre (erCane, La Réunion) ont été examinés. Dans le chapitre de bibliographie, nous présentons les composés présents dans ce type d'effluents, ainsi que les méthodes utilisées pour leurs traitements. Ensuite, la préparation des catalyseurs utilisés et leurs caractérisations sont décrites. Par la suite, nous donnons les résultats de la minéralisation des composés polluants modèles et de la dégradation des effluents réels.

**Chapitre I :**  
**Bibliographie**



## I.1 LA PRODUCTION DU SUCRE

Le sucre est un édulcorant très consommé dans le monde et constitué essentiellement de saccharose, il satisfait l'appétit humain par sa douceur et contribue aux calories pour l'alimentation. Le sucre est souvent utilisé en cuisine, dans la préparation d'aliments commerciaux et comme additif aux boissons. L'effluent qui résulte de la production industrielle du sucre (mélasse) peut être ensuite fermenté pour produire du bioéthanol. Egalement, les résidus solides (bagasses) issus de la canne à sucre sont utilisés pour la production de l'électricité.

Jusqu'au XVIII<sup>ème</sup> siècle, le sucre était rare en Europe, où il n'existait pas de production sucrière. Depuis le XVIII<sup>ème</sup> siècle, le sucre est passé d'un produit de luxe à un produit quotidien, destiné aux gens de toutes les classes sociales. Ainsi, on a commencé à planter en grandes quantités de la canne à sucre dans l'ouest de l'Inde ou au Brésil. Ceci a entraîné la baisse des prix du sucre commercial et a conduit ensuite à l'augmentation de la consommation. Par conséquent, l'industrie de la production du sucre s'est largement développée sur le continent américain, et plus tard dans les pays tropicaux.

Ensuite, l'industrialisation, l'augmentation des revenus personnels, l'utilisation d'aliments transformés et la consommation de boissons auxquelles les gens ajoutent du sucre (thé, café et cacao) ont contribué à l'augmentation de la consommation de sucre par habitant. En outre, la grande consommation des boissons gazeuses sucrées a également élargi l'utilisation de sucre. Ainsi, la production mondiale de sucre se répartit à hauteur de 75% pour la canne à sucre et de 25% pour la betterave. En 2011, 166 millions de tonnes de sucre ont été consommées dans le monde.

La consommation annuelle de sucre par habitant est actuellement plus élevée dans ses lieux de production, tels que le Brésil, Fidji ou l'Australie, où elle est supérieure à 50 kg par habitant. Au début des années 1990, la consommation à Cuba a été exceptionnellement élevée, supérieure à 80 kg par habitant; par la suite, cette consommation a chuté, mais reste très élevée à 60 kg par personne <sup>[1]</sup>. Avec une consommation annuelle par habitant comprise entre 30 et 40 kg, les pays d'Europe occidentale et en Amérique du Nord constituent un second niveau de consommateurs de sucre. Les pays les plus pauvres du monde forment un troisième groupe où la consommation est faible. Pour la Chine la consommation est de 6,5 kg, et c'est encore plus bas pour de nombreux pays en Afrique tropicale. Cette situation reflète les

différences dans la richesse et la grande disponibilité en sucre à ceux des pays du premier groupe. Dans les pays industrialisés occidentaux, les effets du sucre sur la santé ainsi que l'utilisation d'alternatifs de sucre — tels que le sirop de maïs à haute teneur en fructose et les édulcorants hypocaloriques — ont entraîné une stabilisation de la consommation et, dans certains pays, réduit l'utilisation de sucre. Ainsi, il semblerait qu'une nouvelle expansion de l'industrie repose principalement sur les pays les plus pauvres. Accessoirement, cela dépend de la capacité de l'industrie sucrière à répondre à la concurrence des autres édulcorants.

Le sucre est un saccharose chimique produit naturellement dans les plantes. Il est plus richement concentré dans la canne à sucre et la betterave à sucre, qui sont les sources de sucre commercial. Le sucre complètement raffiné (saccharose pur) est fabriqué à partir de canne ou de betterave, et aucune différence de goût ne peut être détectée. Mais si le produit final est identique, l'industrie de la canne à sucre diffère de l'industrie de la betterave à sucre que ce soit au niveau de la méthode de production ou même de l'organisation.

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'étude des effluents obtenus à partir de la canne à sucre. En effet, différents sous-produits sont formés comme la mélasse et la bagasse. Les mélasses sont des sous-produits intéressants et peuvent être utilisées comme source de carbone en industrie de fermentation pour la production de bioéthanol. Après le processus de fermentation et distillation, un effluent aqueux est important, avec une Demande Chimique en Oxygène (DCO) élevée et une grande quantité de substances colorées qui donnent aux effluents une couleur brune.

## **I.2 CANNE A SUCRE ET PRODUITS DERIVES**

La canne à sucre est une graminée tropicale vivace, cultivée pour ses tiges dont on extrait du sucre. C'est la plante la plus cultivée dans le monde avec une surface cultivée estimée à 21 000 000 hectares. Elle nécessite au moins 1 000 mm de pluie par an. Une croissance satisfaisante commence aux températures qui dépassent les 21°C et la meilleure croissance est obtenue lorsque la température dépasse les 27°C. Ainsi, la canne à sucre est une plante exploitée dans les pays tropicaux comme le Brésil, l'Inde, le bassin caribéen, les Philippines, le Mexique, l'Australie, le Vietnam, la Chine, le sud des Etats-Unis, Hawaii mais ainsi qu'aux certains pays de l'Union européenne, qui sont les plus grands producteurs sucriers (Figure I.1). Aujourd'hui, la production sucrière mondiale dépasse les 166 millions de tonnes par an, et le marché bénéficie d'une croissance très régulière de la consommation.

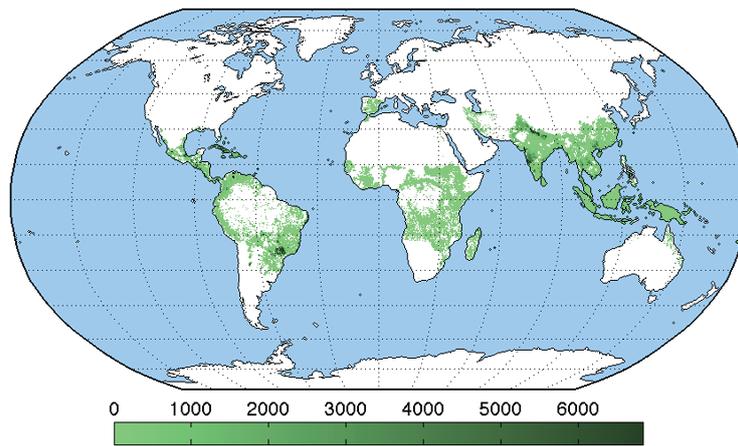


Figure I.1 : Rendement total de canne à sucre par pays(kg ha<sup>-1</sup>) [2].

Tereos est une société sucrière française coopérative, née en 2003 de la fusion de Beghin-Say, de l'Union des Sucreries, Distilleries Agricoles (l'Union SDA) et de l'Union des planteurs de Betteraves à sucre (l'Union BS). Tereos est un groupe agro-industriel présent en Europe, Brésil, et plus récemment en Chine. Cette société transforme des millions d'hectares de betterave, de cannes et de céréales en une gamme complète de sucres, des alcools, du bioéthanol, des co-produits destinés à l'alimentation animale et à l'énergie électrique.

Pour la campagne 2011/2012, à Crus Alta (Brésil), 18,9 millions de tonnes de cannes ont été exploitées et 1 344 milliers de tonnes de sucre ont été produits (Figure I.2). D'après les statistiques de Tereos, la production de sucre au Brésil augmente annuellement, en parallèle avec la production d'alcool qui a fortement augmenté entre 2007-2008 et 2010- 2011.

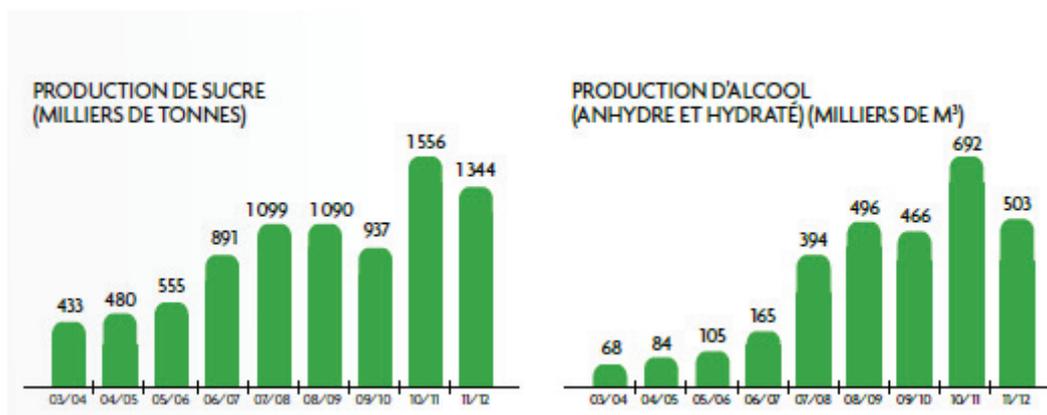
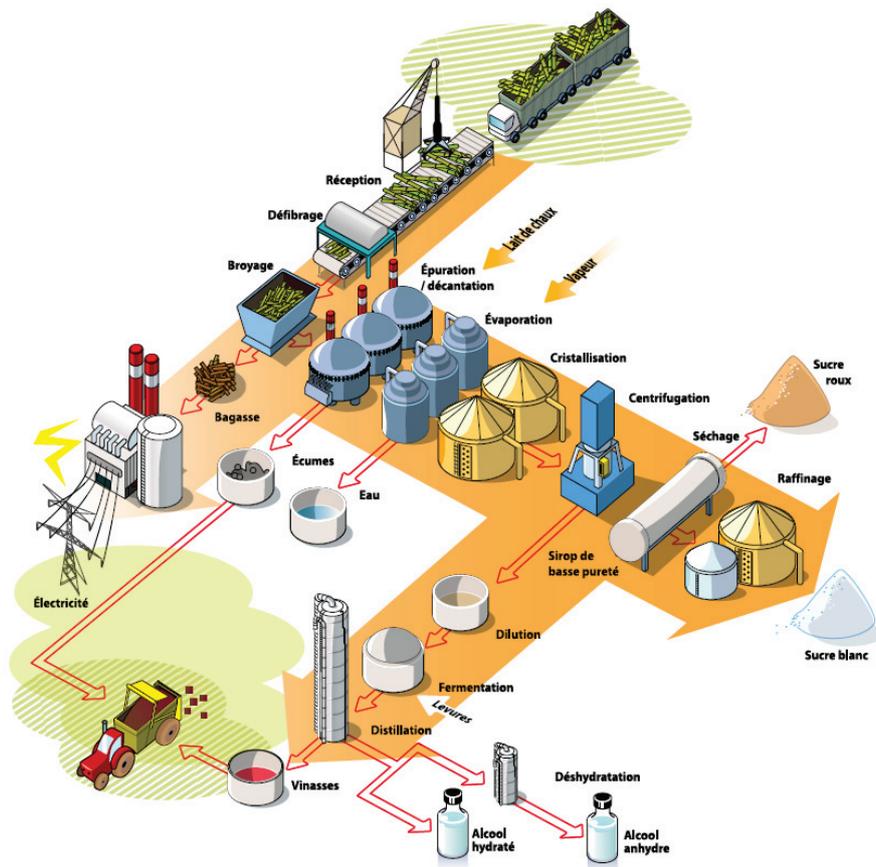


Figure I.2 : Production de sucre et d'alcool de 2004 à 2012 à la sucrerie de Crus Alta [3].

Les industries de la filière canne - sucre - bioéthanol génèrent des co-produits (bagasse et mélasse) et des déchets (vinasse en distillerie). Un processus de la transformation de canne par Tereos est présenté dans la Figure I.3 dans le rapport annuel 2011 [3].

Figure I.3 : Processus de transformation de canne <sup>[3]</sup>.

Après la récolte, la canne est transportée à la sucrerie le plus vite possible pour éviter une perte de son sucre. Ensuite, elle est lavée, coupée en tronçons d'environ 10 cm et passée dans le défibreur, appareil qui la pulvérise et fait éclater la fibre de la canne pour faciliter l'extraction du jus. Le jus de canne brut obtenu est appelé *le vesou* à la Réunion et aux Antilles. Les restes fibreux de la canne, la *bagasse* est transportée vers les chaudières et sera brûlée pour produire la vapeur nécessaire aux autres étapes de la fabrication du sucre.

Le jus brut contient un grand nombre d'impuretés. Ainsi, il est d'abord épuré par tamisage pour enlever surtout les particules ligneuses et produit l'*écume* utilisée pour l'épandage dans les champs. Le pH du jus brut est amené progressivement jusqu'à un pH de 8. Il est ensuite additionné de chaux (chaulage ou défécation) et porté à ébullition à 105°C afin de favoriser l'insolubilisation des plus petites impuretés.

Le jus clair obtenu en surface contient de nombreux sucres réducteurs car l'épuration ne les détruit pas. Le chauffage continu à différentes températures dans les évaporateurs est utilisé pour éliminer l'eau, ensuite le jus est cristallisé en sucre. Ensuite, cette pâte est centrifugée

pour séparer les cristaux de sucre et le sirop épuisé. Enfin, le sirop épuisé est réutilisé à nouveau pour obtenir le sucre de deuxième processus.

A l'issue de trois cycles de cuisson, cristallisation et centrifugation, on obtient des résidus visqueux, appelés la *mélasse*.

La *mélasse* qui contient 50% en poids en sucre est peu utile dans le commerce international. Une utilisation locale est pour l'alimentation animale (directement ou en mélange avec d'autres aliments). Elle est aussi dérivée pour la formation d'alcool industriel, d'acide citrique et de levure. Lors de la fermentation du saccharose, elle est transformée en un alcool qui peut se substituer à l'essence des voitures. Ce processus est d'une importance particulière en Inde et au Brésil qui sont les principaux producteurs de sucre.

Après la récupération de l'alcool, les eaux usées résiduelles appelées les *vinasses* sont très chargées en carbone organique ( $DCO = 60 \text{ à } 200 \text{ kgO}_2 \text{ m}^{-3}$ ) et leur nature est très complexe.

La fabrication du sucre à partir de canne à sucre génère donc de nombreux sous-produits en sucrerie et en distillerie <sup>[4]</sup>. Les plus importants sont les bagasses, la mélasse, les boues filtrées et les vinasses (Tableau I.1). Elles présentent chacune plusieurs possibilités de valorisation et sont ainsi des contributeurs majeurs à la rentabilité de l'industrie de la canne à sucre.

Tableau I.1 : Les différents produits et sous-produits obtenus pour une tonne de canne broyée <sup>[5]</sup>.

Sucrerie		
Bagasse		320 kg
Boues de chaulage		40 kg
Sucre roux		40 kg
Cires (de boues)		2,5 kg
Distillerie		
Produit de départ	Produit formé	Vinasses
Mélasse 40 kg	Rhum industriel à 50° 20 L	100 L
Jus de canne 750 L	Rhum agricole à 50° 100 L	1000 L

D'une tonne de canne, après broyage, on obtient 750 L jus de canne et il reste 320 kg de bagasse.

La bagasse est le résidu fibreux qui trouve des utilisations importantes. Son important pouvoir calorifique en fait un très bon combustible dans les sucreries, dont elle constitue souvent l'unique source d'énergie. Dans certains pays, c'est un carburant qui génère de l'électricité pour le réseau national <sup>[6]</sup>. En plus de la production d'énergie, il est également indiqué d'autres applications, comme la fabrication de charbons actifs ou même de différents types de papier <sup>[7, 8]</sup>.

Dans la fabrication du sucre, 40 kg les boues sont produites après la décantation et la clarification du jus de canne. Elles sont utilisées pour l'amendement des sols en raison de leur teneur en phosphate et comme aliment pour le bétail.

Une petite quantité de lipides est présente dans la cire de canne. On les retrouve sur la cuticule de la canne, sous forme de poudre blanchâtre en grande quantité au niveau des entre-noeuds. Ils sont utilisés en cosmétologie et comme produit thérapeutique.

Ensuite, après la dernière cristallisation du sucre, les 40 kg de mélasse sont réutilisés pour produire 20 L de rhum industriel ; ainsi 100 L de vinasses sont rejetées. De plus, lorsque le jus de canne est directement fermenté pour produire l'éthanol, 1000 L de vinasses sont rejetées. Les données sur la mélasse et la vinasse sont montrées par la suite.

## **I.3 MELASSE**

### **I.3.1 Introduction**

La mélasse <sup>[9]</sup> est l'effluent final obtenu après la cristallisation du sucre. C'est une solution très visqueuse (densité moyenne de 1,4). Elle contient du saccharose, ainsi que du glucose, du fructose, de l'eau et des minéraux. La mélasse produite atteint 3 à 5% de la production totale <sup>[10]</sup> de sucre. La quantité de mélasse obtenue dépend de la nature de la canne (conditions locales de croissance et effets de la météo) et sa composition dépend des processus de transformation à l'usine de sucre, telles que l'efficacité de la clarification des jus, la méthode de cristallisation pendant l'ébullition et la séparation des cristaux de sucre.

La mélasse de canne est très acide et a une odeur fruitée aromatique ou de caramel. La mélasse visqueuse n'est pas une solution homogène liquide. Elle contient toujours des composés suspendus en quantités variables.

Une part de la mélasse produite par les sucreries est utilisée localement pour l'alimentation du bétail, en mélange avec la bagasse, mais la mélasse est utilisée principalement pour la fabrication d'alcool et la production de micro-organismes (levures, bactéries).

### **I.3.2 Composés principaux de la mélasse**

#### **I.3.2.1 Eau**

La mélasse produite contient 12-17% d'eau, mais elle est diluée pour la mélasse commerciale qui contient une teneur en eau de l'ordre de 20%. La dilution de la mélasse est pratiquée pour un pompage plus facile dans l'usine, surtout en hiver lorsque la mélasse doit généralement être chauffée pour réduire sa viscosité. De plus, la dilution de la mélasse est également nécessaire pour la production d'éthanol.

En général, l'eau utilisée dans le procédé de fabrication de sucre n'a pas d'effet sur la formation de la mélasse, à condition que l'eau ne contienne pas trop de sels solubles. Dans l'usine, la mélasse rejetée a souvent un Brix de 85 – 86 (le degré de Brix est la teneur en matières sèches solubles contenues dans le liquide, mesuré à l'aide d'un réfractomètre).

La dilution de la mélasse est calculée par la règle de mélange classique. Par exemple, si l'on veut avoir une mélasse à un Brix de 76,3, le volume d'eau à ajouter à 76,3 parties de la mélasse d'origine à un Brix de 84 sera 7,7 ; ou 100 parties de la mélasse d'origine doivent dans ce cas être diluées avec  $7,7 \times 100 / 76,3 = 10,1$  parties d'eau.

#### **I.3.2.2 Composés organiques de la mélasse**

##### **I.3.2.2.1 Sucre**

Les valeurs des sucres dans la mélasse de canne varient dans de larges gammes selon l'origine des produits. Le saccharose est un des composés sucrés principaux dans la mélasse. D'autres composés organiques tels que le glucose et le fructose sont formés par dégradation thermique du saccharose durant la production du sucre. La teneur en saccharose est comprise entre 25% et 40%, la teneur en sucres réduits est comprise entre 12% et 30%, celle de glucose est de 14% ou celle de fructose est de 16%. Ainsi, la teneur en sucres totaux est supérieure à 50%. Une faible quantité d'oligosaccharides est également trouvée, notamment dans les jus crus.

### I.3.2.2 Composés organiques azotés

Les composés organiques azotés sont des composants non sucrés et contenant de l'azote. Ils proviennent des acides aminés présents dans les cellules de la plante ou sont formés en petites quantités par dégradation de protéines pendant la production et la purification de la matière première de jus de canne. Lorsque le sucre est extrait à partir des cannes, les composants azotés sont lixiviés en solution, et environ la moitié de l'azote du jus se trouve dans la mélasse. La partie azotée représente environ 8% ou plus dans la mélasse, et correspond essentiellement à des acides aminés (acide aspartique principalement), la faible partie restante étant l'azote de protéines, de l'ammoniaque et des nitrates.

### I.3.2.3 Autres composés organiques

On trouve également des acides carboxyliques tels que l'acide oxalique, l'acide lactique, l'acide saccharique et des acides humiques. Ils sont formés au cours de la purification du jus de canne et sont analysés en très faible quantité dans la mélasse

### I.3.2.3 Composés inorganiques

Les composés inorganiques contenus dans la mélasse proviennent du sol lors du développement des cannes <sup>[11]</sup>. Suivant le sol ou le processus de production du sucre, la quantité de cendres varie légèrement. Pour comparaison, les analyses d'une mélasse brésilienne, et d'une mélasse américaine sont données dans le Tableau I.2 <sup>[9]</sup>.

Tableau I.2 : Composition des mélasses de canne du Brésil et de l'Amérique <sup>[9]</sup>.

Analyse, %	Mélasse brésilienne			Mélasse américaine		
	Min	Moyen	Max	Min	Moyen	Max
Densité spécifique	1,4	1,45	1,5	1,4	1,42	1,44
Eau	16,4	19,0	26,7	16	19	23
Substance sèche	73,5	80,6	87,5	77	81	84
Sucre total	47,7	52,2	58,7	52	56	65
Saccharose	15,7	32,2	46,9	-	-	-
Sucre réduit	9,7	21,0	39,9	-	-	-
Azote total	2,8	8,2	12	0,4	0,7	1,5
Cendres	4,6	8,2	9,4	7	9	11

#### Principaux constituants des cendres de mélasse de canne (%)

K <sub>2</sub> O	3,0	5,0	7	2,6	3,6	5
SiO <sub>2</sub>	0,6	0,8	1,6	-	-	-
CaO	0,3	0,9	1,5	0,1	0,5	1,1
MgO	0,1	0,4	0,7	0,03	0,1	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,3	0,5	0,6	0,9	2
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,5	-	-	-

Les caractéristiques de la mélasse telles que la densité, la quantité de sucre et la quantité d'eau sont les mêmes pour le Brésil ou l'Amérique. Mais la teneur en azote de la mélasse brésilienne est beaucoup plus grande que celle de la mélasse américaine. La mélasse contient environ 8-10% de cendres, contenant plusieurs composants comme  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  ou  $Na_2O$ . Le potassium représente la plus grande quantité. Ainsi, la présence de ces métaux (en particulier Na et K) augmente la solubilité du saccharose. Dans les jus de canne frais, le sodium et le potassium sont liés aux acides (comme l'acide oxalique). De plus, la présence du phosphore contribue au développement de la levure. Ceci confirme l'influence de la composition du sol sur la quantité de métaux dans la canne.

### **I.3.3 La couleur de la mélasse**

La mélasse est un sous-produit caractérisé par une couleur très foncée, par contraste au blanc du sucre. Les composés de la mélasse ne contiennent aucune matière colorante, mais ils contiennent des substances qui lui donnent sa couleur.

Les composés colorés qui apparaissent au cours de la fabrication de sucre peuvent être divisés en deux groupes qui sont les suivants :

- Le caramel : ces substances sont le résultat de la décomposition thermique (y compris la perte d'eau) du saccharose, elles ne contiennent pas d'azote. Le degré de la couleur du caramel dépend principalement du pH de la solution ainsi que de la température. À pH constant, la formation de caramel est directement proportionnelle à la température.

- Les mélanoïdines : ces produits sont formés à partir de la condensation des sucres réduits et des acides aminés (voir I.4.2).

### **I.3.4 Production de l'alcool à partir de la mélasse**

L'éthanol est produit obtenu par fermentation des produits agricoles. Balling<sup>[12]</sup> est en effet à l'origine de l'utilisation industrielle de la mélasse de betteraves pour la production d'alcool vers 1830 (publié en 1865). Il y a 150 ans que l'effluent final de la fabrication du sucre est utilisé en distillerie. Lorsque la mélasse doit être fermentée en alcool, la teneur en sucre doit être élevée. Le sucre est ensuite décomposé en glucose et fructose par certaines levures ajoutées ou par des levures fabriquées en même temps que la production d'éthanol. Ils continuent à être fermentés en éthanol<sup>[13]</sup>, puis distillés. La quantité d'alcool produite n'est

pas influencée par les composés non sucrés, mais elle est proportionnelle à la quantité de levure. Nous décrivons plus en détail le processus de production d'éthanol à partir de la canne dans la partie suivante.

En 2003, la production mondiale de bioéthanol était de 33,5 millions de litres et elle est montée à 105,6 millions de litres en 2011, avec une vitesse de croissance annuelle de 15,4%<sup>[14]</sup>. Les proportions de produits agricoles utilisées sont présentées dans la Figure I.4. Les céréales représentent la majorité des matières premières utilisées pour la production de bioéthanol, suivies par la canne à sucre. Le blé, la mélasse, des matières non agricoles, la betterave à sucre sont également utilisés.

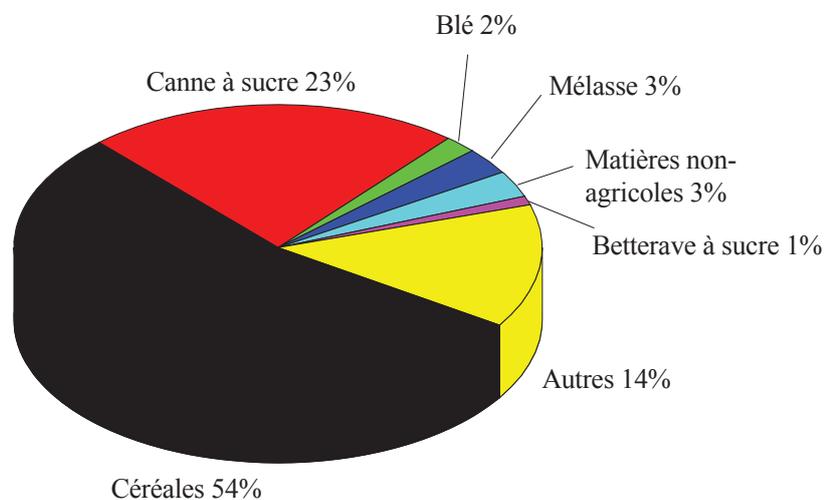


Figure I.4 : Balance de la production mondiale du bioéthanol à partir de différentes matières premières, 2011<sup>[14]</sup>.

La canne à sucre et la mélasse contribuent à hauteur de 23% et 3%, respectivement à la production mondiale d'éthanol<sup>[15-17]</sup>. L'utilisation de la mélasse pour la production d'éthanol permet sa valorisation. La mélasse est fermentée avec des levures appropriées après dilution jusqu'à un Brix de 20 – 22 pour faciliter la fermentation.

La production d'alcool (décrite dans la Figure I.5) se fait donc à partir des différentes matières produites à partir de la canne à sucre : à partir du jus de canne et de la mélasse produits au cours de la fabrication de sucre de canne, mais également à partir des résidus lignocellulosiques (bagasses)<sup>[18, 19]</sup>. La quantité de bioéthanol produite sont de 83,7 L par tonne de canne à partir du jus de canne et 18,8 L t<sup>-1</sup> à partir de la bagasse de canne après distillation conventionnelle au Brésil<sup>[20, 21]</sup>, ou 42,5 L t<sup>-1</sup> à partir du jus de canne à Cuba<sup>[22]</sup>.

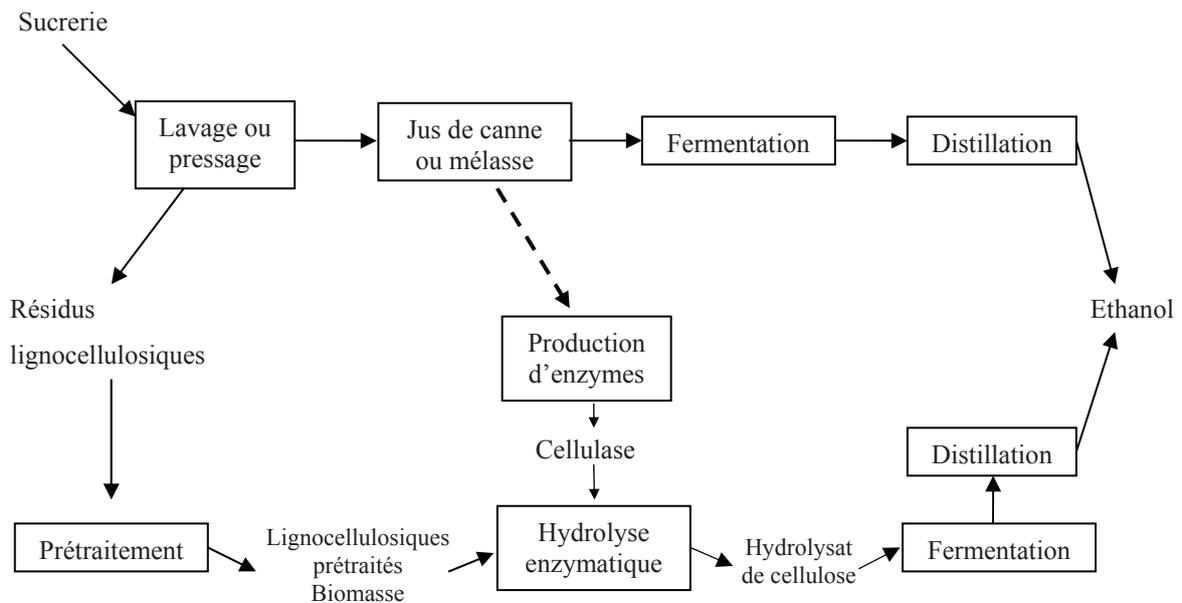


Figure I.5 : Processus de la production d'éthanol à partir de canne à sucre [23].

La source principale de carbone est le saccharose qui provient du jus de canne. Les enzymes adaptées à la production d'éthanol sont souvent de la famille des saccharomyces tels que les *saccharomyces cerevisiae* [24], les *saccharomyces uvarum* [25, 26] ou des *zymomonas mobilis* [27]. Enfin, on ajoute un complément nutritionnel à base d'azote (urée) et du phosphore ( $P_2O_5$ ) pour le développement de la levure [28, 29]. Ceci explique la teneur en azote que l'on trouve par la suite dans les effluents.

## I.4 VINASSE – LES EFFLUENTS DE LA PRODUCTION D'ETHANOL

Après le processus de fermentation et la distillation de l'éthanol, des résidus liquides sont produits, qu'on appelle les vinasses. La montée en puissance de la production d'éthanol pour les biocarburants augmente considérablement leur volume, sachant que 6 à 15 litres d'eaux usées sont produits par litre d'éthanol produit. Ces effluents sont acides et fortement chargés en matières organiques (pouvant contenir jusqu'à  $100 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$  de DCO [30-32]) et en éléments nutritifs (N et P) et très colorés [10, 33]. Même si les vinasses sont valorisables en partie en agriculture, ce sont des déchets polluants à éliminer.

### **I.4.1 Caractéristiques des vinasses**

En Inde <sup>[34]</sup>, pour une capacité installée de 2,4 millions de mètre cube d'alcool par an, la quantité d'effluents produits est de 28 à 36 millions de mètres cubes. Cependant, avec une utilisation d'environ 50%, cela représente 14 million de mètre cube par an de vinasse.

En France, une tonne de canne arrivée en usine produit environ 30 kg de mélasse, qui produit ensuite 114 L de vinasse <sup>[35]</sup>.

Cet effluent est de couleur brun foncé, présente un faible pH et contient tous les ingrédients trouvés dans la mélasse, sauf les sucres fermentescibles. Les vinasses sont chargées en composés organiques et en métaux inorganiques.

- Les composés organiques non azotés sont souvent les sucres, les caramels restant après la production de sucre et d'éthanol, ou les acides organiques formés dans ces processus.

- Les composés organiques azotés sont des mélanoidines qui sont formées dans la fabrication du sucre et la production d'éthanol <sup>[36]</sup>.

Traditionnellement, ces vinasses étaient utilisées pour faire de l'épandage. Mais les législations des différents pays ne permettent plus la dissémination de tels effluents dans l'environnement, car malgré leur fort potentiel de fertilisation, ces effluents représentent une forte charge polluante pour les sols et les nappes phréatiques. En raison de la couleur liée à la présence de mélanoidines en forte concentration, la photosynthèse n'est plus possible et le rejet de cet effluent entraîne une eutrophisation des cours d'eau. L'acidité de la vinasse déséquilibre l'alcalinité favorable aux cultures. Cependant c'est un déchet difficile à traiter. Par conséquent, il est nécessaire de trouver des méthodes de traitement de ces vinasses, avant de pouvoir les rejeter dans l'environnement.

### **I.4.2 Mélanoidines**

On peut trouver les mélanoidines dans la boisson, la nourriture, les cosmétiques, la pharmacie et les eaux usées <sup>[37-40]</sup>. Les composés colorés connus sous ce nom de mélanoidines sont formés par la réaction de Maillard, initiée par la condensation d'une amine avec un groupe carbonyle, souvent à partir d'un sucre réducteur <sup>[41-43]</sup>. En particulier, les mélanoidines sont la principale source de pollution colorée dans les eaux usées rejetées par les distilleries et les fermentations industrielles <sup>[44]</sup>. La réaction de Maillard a été découverte par Louis-Camille

Maillard, qui rend publique cette découverte le 27 novembre 1911 dans une communication « l'action des sucres sur les acides aminés ». Ces réactions requièrent la présence simultanée de sucres réducteurs et d'acides aminés [38, 41-43, 45, 46]. La réaction de Maillard comprend une succession de réactions très complexes, dont le mécanisme est mal connu et qui peut être distinguée en trois étapes principales (Figure I.6) :

- 1- La réaction condensation du groupement amine et du groupement carbonyle avec formation des glycosylamines, suivie des réarrangements d'Amadori et de Heyns.
- 2- Décomposition des aminosucres formés.
- 3- Réaction de polymérisation.

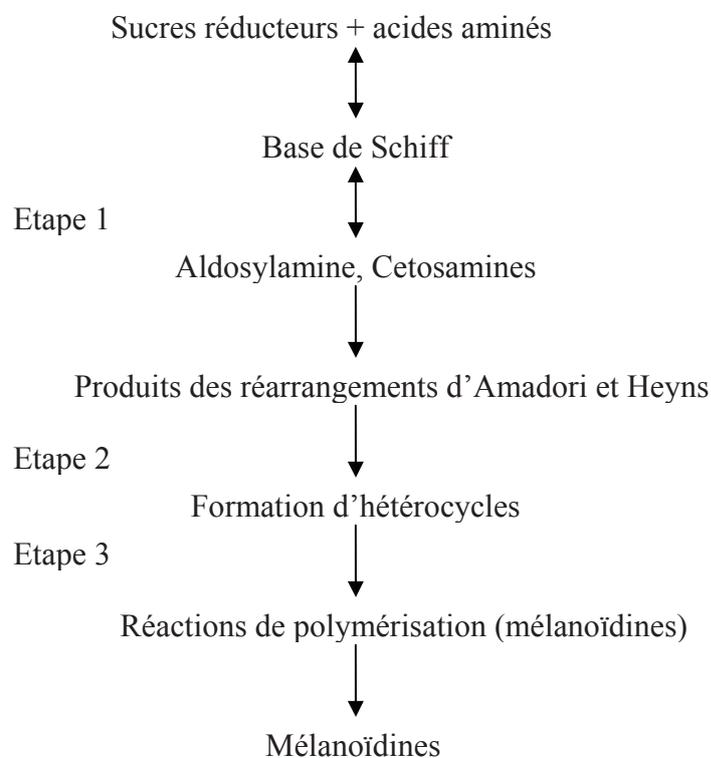


Figure I.6 : Principales étapes de la réaction de Maillard.

+ La première étape de la réaction de Maillard consiste en des réactions appelées réactions carbonyles-amines. Elle démarre par la réaction entre un sucre réducteur (glucose, xylose, fructose) et un groupement aminé (acide aminé, protéine) et aboutit à une base de Schiff qui existe en équilibre avec une glycosylamine (Figure I.7).

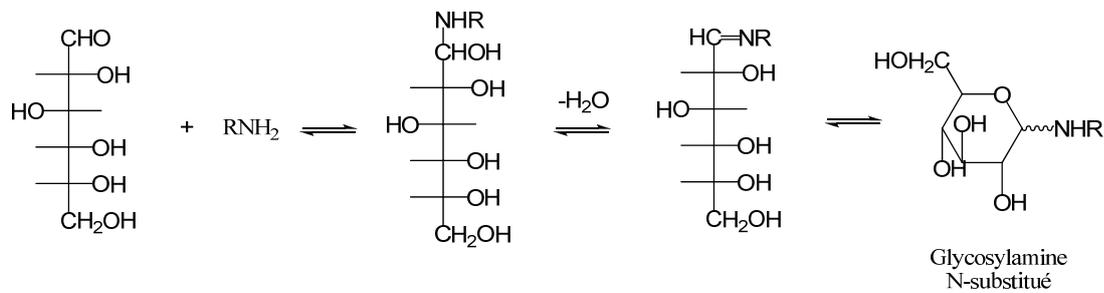


Figure I.7 : Les réactions des bases de Schiff.

Les bases de Schiff dérivant d'un aldose ou d'une cétone subissent des réarrangements. Elles conduisent à la production de 1-amino-1-désoxy-2-cétone à partir d'un aldose à travers le réarrangement d'Amadori (Figure I.8a) et à la formation de 2-amino-2-désoxy-aldose à partir d'une cétose via le réarrangement de Heyns (Figure I.8b). Ces produits ne contribuent pas à la formation des pigments et des flaveurs.

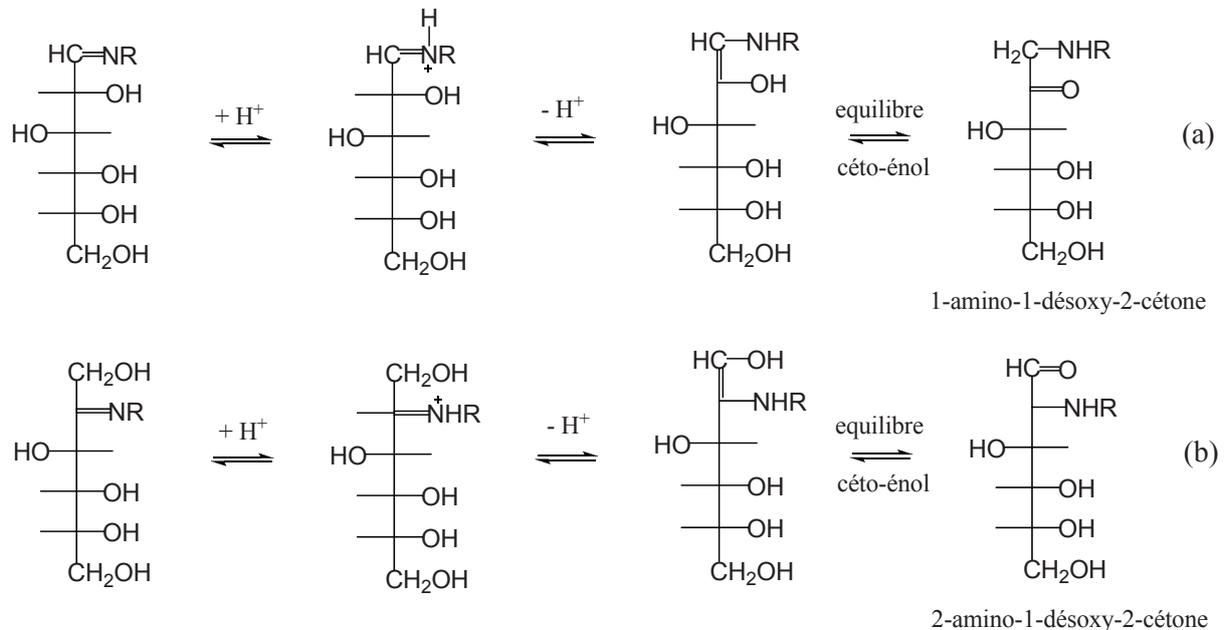


Figure I.8 : Mécanisme de formation des produits d'Amadori (a) ou de Heynes (b).

+ La seconde étape correspond à la dégradation des produits des réarrangements d'Amadori et de Heyns. Les aldosamines et cétoamines obtenues subissent ensuite des dégradations selon plusieurs voies par des réactions d'énolisation entre les carbones 1 et 2 ou 2 et 3, de désamination, décarboxylation, qui conduisent à la formation de 3-désoxy-hexulose ou 1-désoxy-hexulose (Figure I.9), des produits polycarbonylés et polycarbonylés insaturés très réactifs.

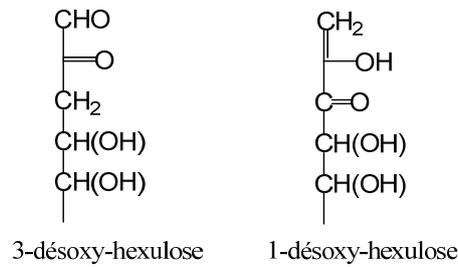


Figure I.9 : Produits d'énolisation.

La réaction se poursuit par des réactions de déshydratation successives et par déplacement de la double liaison. Une autre réaction a lieu à la suite de ces réactions, la réaction de Strecker, consistant en une désamination oxydative et une décarboxylation d'un acide aminé en présence d'un dicarbone. Les aldéhydes de Strecker formés sont des intermédiaires intervenant dans la troisième étape, la formation des mélanoïdines.

+ La troisième étape correspond à la polymérisation des produits issue de la dégradation de Strecker lors de la deuxième étape: ils réagissent pour former une chaîne de ces molécules qui sont des macromolécules colorées brunes (les mélanoïdines) ayant des poids moléculaires élevés (jusqu'à 50 000D).

Il y a beaucoup d'études sur la structure des mélanoïdines <sup>[37, 41, 47]</sup>. Cependant, leur structure n'est toujours pas bien connue jusqu'à maintenant (Ex : Figure I.10). Globalement, les mélanoïdines sont des composés azotés de couleur brun ayant un poids moléculaire élevé, et contenant des répétitions de groupements furanne, pyrrole, indole, carbonyle, carboxyle, amine, amides, alcool, ester ou éther...

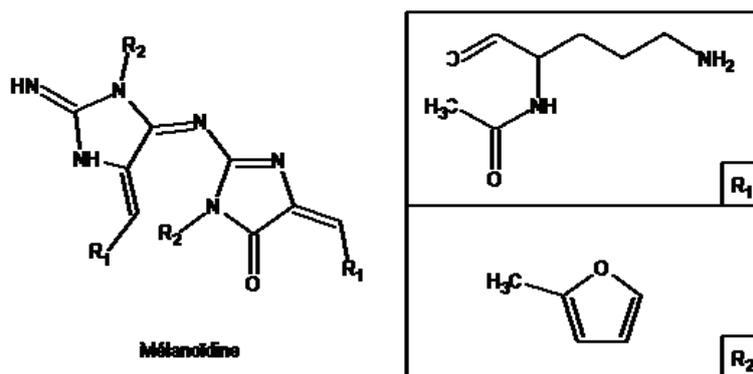


Figure I.10 : Structure de la mélanoïdine formée par le 2-méthylfuranne et un acide aminé.

L'élucidation de la structure chimique des mélanoïdines est difficile en raison de la complexité de la réaction de Maillard. Par ailleurs, le changement des conditions de réaction tels que le pH, la température, la quantité d'eau, joue aussi un rôle important dans la structure

de base des mélanoïdines <sup>[48]</sup>. Cela signifie donc qu'on ne peut pas prévoir de composition régulière avec des unités répétitives. Cämmerer et coll.<sup>[47]</sup> ont proposé une structure générale des mélanoïdines, préparée à partir de monosaccharides et de glycine, illustrée dans la Figure I.11.

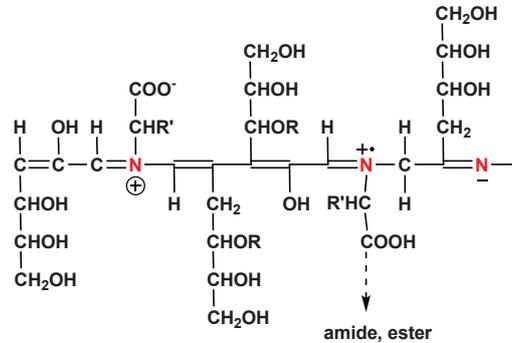


Figure I.11 : Proposition de structure générale du polymère mélanoïdine synthétisé à partir de la glycine et du saccharose ; R : H ou saccharides ; R' : chaîne de l'acide aminé <sup>[47]</sup>.

De plus, selon Cämmerer et coll. <sup>[47]</sup>, la mélanoïdine préparée à partir de glucose et de glycine possède des fonctions telles que -O-H ; -N-H ; -C-H ; >C=O ; >C=N- ; >C=C< ; -C-O- ; -C-N- ; -C-C- qui sont déterminés par l'absorption infrarouge (IR). A côté, dans cette structure il existe des amides ou amines secondaires et tertiaires en faibles concentrations qui sont déterminées par RMN.

Les mélanoïdines sont très résistantes aux attaques microbiennes et aux processus biologiques conventionnels comme le processus de traitement des boues activées. Ce dernier est insuffisant pour traiter les eaux usées contenant de la mélanoïdine dans les effluents de distillerie et de fermentations industrielles. Par conséquent, il est nécessaire de trouver une méthode de traitement avant le rejet de ces effluents dans l'environnement.

## I.5 UTILISATION DE LA CANNE A SUCRE

### I.5.1 Utilisation de la canne à sucre à la Réunion

La culture de la canne à sucre est une activité agricole traditionnelle de l'île de la Réunion, introduite au XVII<sup>e</sup> siècle. Les vinasses qui ont été traitées dans ce travail ont été fournies par eRcane (ancien CERF, Centre d'Essai, de Recherche et de Formation), un centre de recherche privé sur la canne à sucre (GIE) localisé en Réunion et financé par deux industries sucrières

de La Réunion (Sucrière de La Réunion qui exploite de Gol (groupe Quartier français) et Sucrierie de Bois Rouge (groupe Téréos)).

La canne est cultivée sur 26 000 ha à La Réunion (57% de la surface agricole, et 2/3 de la valeur agricole finale). La Réunion est le 1<sup>er</sup> producteur européen de sucre de canne. La canne permet une production de sucre, d'électricité avec la bagasse (15% de l'électricité produite dans l'île est issue de la combustion), d'alcool avec la mélasse, mais aussi d'engrais avec les écumes et les cendres des centrales thermiques. Les vinasses présentent un intérêt avec l'extraction de composés comme l'acide aconitique. L'utilisation de canne à sucre par la société eRcane par la société est présentée dans la Figure I.12.

En 2011 <sup>[3]</sup>, 1 887 milliers de tonnes de canne ont été transformées dans les deux sucreries de l'île encore en exploitation qui sont Bois-Rouge et Le Gol, soit une légère augmentation par rapport à 2010. La richesse moyenne a été de 13,5% contre 13,6% en 2010. La Réunion a ainsi produit 206 000 de tonnes de sucre, dont environ 50% en sucres spéciaux (ils sont définis par leur valeur microbiologique, leur granulométrie et leur coloration).

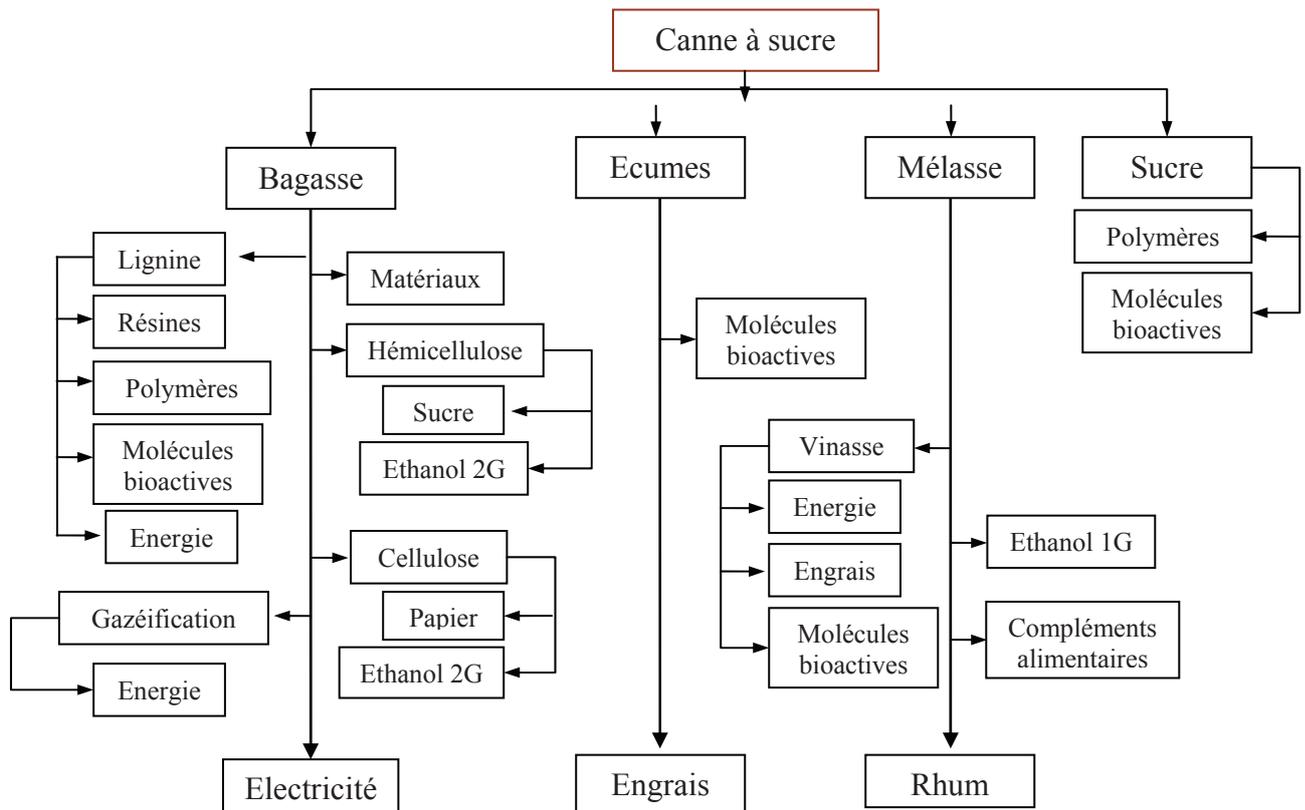


Figure I.12 : Schéma de l'utilisation de la canne à sucre de la Réunion <sup>[49]</sup>.

La production de vinasse annuelle est de l'ordre de 230 000 tonnes (pour 1 litre d'alcool produit là-bas, 10 litres de vinasse sont générés). Watson et coll <sup>[50]</sup> ont comparé les

caractéristiques physico-chimiques d'une vinasse de la Réunion avec celles publiées de la littérature pour des vinasses (le Tableau I.3). Ils ont utilisé 2 vinasses : celle après la première distillation et celle après la deuxième distillation.

Tableau I.3 : Analyses physico-chimiques de vinasses de distillerie <sup>[50]</sup>.

Echantillons	Littérature	Vinasses de la Réunion	
		Vinasse 1	Vinasse 2
pH	4,2 – 5,9	4,6	4,7
DCO (g <sub>O2</sub> L <sup>-1</sup> )	32-90	146,5	62,3
Solides totaux (g L <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	4,4 – 106	188	-
Solides en suspensions (g L <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>	1,1 – 10,8	12,9	1,0
Carbone/Azote (C/N)	7,9	11,8	24,3
Cendres (g L <sup>-1</sup> ) <sup>(3)</sup>	10,7 – 28,9	41,4	
DO <sub>270nm</sub>	-	310	

<sup>(1)</sup> : Analyse réalisée par évaporation pendant 24 h de 5 g de vinasse dans une étuve à 100 °C.

<sup>(2)</sup> : Obtenue par filtration de 50 mL de vinasse sur filtre Whatman n°1 séché à l'étuve pendant 24 h à 100 °C.

<sup>(3)</sup> : Mesure des cendres par incinération de 5 g de vinasse à 530 °C pendant 3 h.

Les paramètres physico-chimiques des vinasses sorties des deux colonnes montrent que la vinasse possède un fort pouvoir polluant. La vinasse étudiée pour cette thèse est du type Vinasse 2.

### 1.5.2 Situation de l'utilisation de la canne à sucre au Vietnam

Au Vietnam, la production de la canne à sucre joue un rôle important dans l'économie de l'agriculture et de l'industrie du pays. Les produits principaux sont le sucre cristallisé et le bioéthanol à partir de la mélasse. En 2004, il y avait 72 unités de production d'alcool industriel d'une capacité de 103 millions de litres d'éthanol par an. La production effective a été de 76,3 millions de litres. En 2005, la production d'alcool a augmenté avec 120 millions de litres. Selon les statistiques de l'agriculture et le développement rural en 2007, 550 000 tonnes de mélasse ont produit 155 millions de litres d'éthanol. Les 7 installations les plus importantes (Lam Son, Quang Ngai, Tuy Hoa, Hiep Hoa Long, My Phat et Son Ha) ont à elles seules une capacité de production de 60 millions de litres par an. En 2010, il y avait 300 000 hectares de canne à sucre produisant 1,5 millions de tonnes de sucre par an et environ 300 millions de litres d'alcool. En outre, il y a aussi plus de 300 installations privées indépendantes non déclarées qui en 2004 ont eu une production estimée à 242 millions de litres.

La production d'alcool de plus en plus importante rejette des quantités croissantes d'effluents dans la nature. Plus particulièrement, les vinasses sorties de tour de distillation sont la plus grande source de pollution de l'eau. Elles sont très chaudes (85 – 105°C) et leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau I.4 sur les vinasses de la sucrerie Hiep Hoa.

Tableau I.4 : Caractéristiques des vinasses de l'industrie Hiep Hoa en 2007.

Paramètres	values
débit	260 m <sup>3</sup> jour <sup>-1</sup>
pH	4,0 – 4,5
Couleur	Brun forcé
Odeur	Caractéristique de la mélasse
Solide en suspension	0,6 – 0,9 %
H <sub>2</sub> S	153 – 180 (mg L <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub>	11- 15 (mg L <sup>-1</sup> )
P total	60 – 80 (mg L <sup>-1</sup> )
N total	350 – 400 (mg L <sup>-1</sup> )
SO <sub>4</sub>	1 000 – 1 600 (mg L <sup>-1</sup> )
S total	2 500 – 4 000 (mg L <sup>-1</sup> )
BDO <sub>5</sub>	35 000 – 60 000 (mg <sub>O2</sub> L <sup>-1</sup> )
DCO	90 000 – 120 000 (mg <sub>O2</sub> L <sup>-1</sup> )

Source : fourni par l'industrie Hiep Hoa.

BDO<sub>5</sub> : La Demande Biochimique en Oxygène des eaux usées au cours de la dégradation sur une période de 5 jours.

Les paramètres environnementaux comme la couleur, la DCO, la DBO présentent des niveaux de pollution des centaines de milliers de fois plus élevés que les normes. Donc, si elles ne sont pas traitées correctement, les vinasses seront des sources de pollution graves pour l'environnement.

## I.6 TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES ISSUES DE LA CANNE A SUCRE

Les vinasses, effluents des distilleries d'alcool à partir de la canne à sucre conduisent à la pollution de l'eau en raison de leurs colorations foncées caractéristiques des polymères mélanoïdines et de leur forte charge en carbone organique. L'élimination des polluants et de la couleur des vinasses devient de plus en plus nécessaire des points de vue environnemental et esthétique. En raison des volumes générés et de la présence de certains composés récalcitrants, le traitement de cet effluent est très difficile par les méthodes conventionnelles. Ainsi, plusieurs technologies ont été explorées pour réduire la charge polluante de ces eaux usées <sup>[51]</sup>. Dans la plupart de ces méthodes, l'effluent est traité pour concentrer la couleur dans

les boues, ou pour décomposer les molécules à l'origine de la couleur. Les traitements sont physico-chimiques, biologiques ou chimiques. Ces technologies de traitement sont discutées par la suite. Elles sont décrites dans quelques revues sur les effluents de distillerie [31, 52, 53].

### **I.6.1 Evaporation – Incinération**

L'incinération est réservée aux effluents les plus concentrés en carbone (DCO supérieures à 200 g L<sup>-1</sup>). Elle consiste à effectuer une combustion de ces effluents dans un four à très haute température. Ainsi, l'évaporation est souvent appliquée avant l'incinération pour éliminer une partie de l'eau dans la solution et concentrer les polluants.

Des mélasses contenant de l'ordre de 4% de solides résiduels peuvent être concentrées jusqu'à un maximum de 40% de matières solides dans un système d'évaporation avec recompression de la vapeur [54]. Une vinasse avec un Brix de 30 – 40 a été séchée à 180°C pour obtenir une poudre déshydratée qui a ensuite été brûlée à 700°C en mélange avec du fuel dans des proportions 95-75% fuel et 5 – 25% vinasse [55]. Par contre, l'utilisation de cette technique est limitée par une émission de gaz polluants tels que NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, les dioxines, les furannes et les cendres légères. Le processus d'incinération implique également un investissement de l'ordre de 400% du coût de la distillerie [33]. Les conditions économiques défavorables rendent difficile la mise en œuvre de ces procédés de traitement.

### **I.6.2 Adsorption**

Les études antérieures sur la décoloration de ces eaux usées issues de la mélasse comprennent l'adsorption sur des matériaux adsorbants commerciaux tels que les argiles de Kaolin [56] ou des charbons actifs [57]. L'adsorption sur charbon actif est largement utilisée pour éliminer la couleur et des polluants organiques spécifiques. Le charbon actif est un adsorbant bien connu en raison de sa surface élevée, de sa structure microporeuse, de sa capacité d'adsorption élevée et de la réactivité de surface élevée [10].

Ojijo et coll. [44] ont utilisé des cendres de charbon (surface spécifique très faible < 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) pour la réduction de la couleur de la mélanoidine. Les résultats ont montré que 86% de la couleur est éliminée en présence de 25 g de cendres à 25°C, pH = 7 avec une concentration initiale en DCO de la solution de 1482 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>. Les capacités d'adsorption de différents charbons actifs ont été trouvées comparables. Pour un effluent issu d'une distillerie et traité par voie biologique anaérobie, 80% de la couleur est éliminé après 3 jours en utilisant du

charbon actif ( $S_{\text{BET}} = 909 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volumes microporeux et mésoporeux = 0,21 et 0,53  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivement) <sup>[58]</sup>. Dans une étude sur des eaux usées prétraitées par voie anaérobie, une décoloration presque complète (99%) a été obtenue et plus de 90% DCO et DBO sont éliminées en utilisant du charbon actif commercial d'une surface de 1400  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$  <sup>[31]</sup>. Pourtant, l'adsorption sur charbon actif reste un processus coûteux en raison du coût élevé du carbone.

La décoloration de mélanoidines synthétiques a été étudiée sur du charbon actif produit à partir de la bagasse de canne à sucre <sup>[10]</sup>. Bernardo et coll. <sup>[59]</sup> ont également préparé des charbons actifs ( $S_{\text{BET}} = 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) par carbonisation et activation à la vapeur de bagasse pour la décoloration d'une mélanoidine synthétique. Les résultats ont indiqué une capacité d'adsorption de la mélanoidine sur ce charbon plus élevée que sur un charbon commercial. De plus, Pendyal et coll <sup>[60]</sup> ont également démontré que les charbons actifs issus de la bagasse de canne à sucre, en général, possèdent une meilleure capacité à éliminer la couleur de molasses que d'autres carbones de référence à base de cosses de riz, de paille de riz....

### **I.6.3 Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique d'épuration de l'eau, utilisé pour le traitement de potabilisation ou le traitement d'eau usée. Son principe repose sur la difficulté qu'ont certaines particules à se décanter naturellement comme les colloïdes. La coagulation s'effectue en ajoutant des sels métalliques « fer ou aluminium » pour neutraliser les colloïdes chargés et éliminer les répulsions. Le floculant (polymère qui forme des liaisons avec les colloïdes et les agglomère) est ensuite ajouté jusqu'à ce qu'il y ait précipitation et que la couleur de l'eau change. La solution est filtrée sur filtre en papier ou tissu filtrant.

D'après Zhang et coll. un traitement de bio-floculation de vinasses avec de l'acide polyaspartique donne des résultats semblables à une floculation chimique <sup>[61]</sup>, dans laquelle le floculant utilisé est le chlorure de polyaluminium – polyacrylamide et permet un recyclage des vinasses dans la fermentation.

Cartier et coll. <sup>[62]</sup> ont étudié la floculation d'une solution de sucre brut de la Réunion pour le raffinage du sucre. Une masse donnée du floculant a été ajoutée à la solution et le mélange a été agité doucement pour disperser le polymère. Ce mélange a été traité par phosphatation, qui consiste en l'addition de 300 ppm d'hydroxyde de calcium et d'une quantité suffisante d'acide phosphorique pour ajuster le pH à 7. Après agitation pour faire grossir les floccs, le

mélange est filtré par micro/ultrafiltration. Les résultats ont montré que la floculation permet d'éliminer 50% de la couleur après filtration, empêchant certaines molécules colorées de passer au travers du filtre.

Les valeurs élevées en DCO et en DBO des vinasses sont dues à un certain nombre de composés organiques tels que les polysaccharides, les sucres réduits, les protéines, les mélanoidines. Ces eaux usées peuvent être traitées par un traitement biologique anaérobie pour réduire la DCO et la DBO et produire de l'énergie <sup>[63]</sup>. Mais l'effluent final contient encore de la DCO (38 750 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>) et de la DBO (7 200 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>) qui sont finalement éliminées par la coagulation et la floculation. Ainsi, 55, 60 et 72% de la DCO et 83, 86, 92% de la couleur sont éliminés respectivement en utilisant 60 mM AlCl<sub>3</sub>, 60 mM FeCl<sub>3</sub> ou 30 mM de chlorure de polyaluminium pour traiter l'effluent issu du digesteur anaérobie.

Zayas et coll <sup>[64]</sup> ont également utilisé FeCl<sub>3</sub> comme coagulant dans le traitement d'une vinasse après le traitement biologique anaérobie (DCO = 8 525 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>, turbidité = 4 600 mg L<sup>-1</sup>). Les conversions de la DCO, de la couleur et de la turbidité sont 84%, 98%, 99% respectivement, en présence de 20 g L<sup>-1</sup> de coagulant à un pH optimum de 8,4.

Pandey et coll <sup>[65]</sup> ont démontré qu'une vinasse prétraité par voie biologique est ensuite presque totalement décolorée (98%) par l'utilisation des flocculants tels que les polymères du sulfate ferreux, ou sulfate ferrique. Migo et coll <sup>[66]</sup> ont observé le même résultat lors du traitement de la molasse en utilisant un polymère d'hydrosulfate ferreux comme flocculant. Selon l'étude de Migo, la mélanoidine a une charge nulle à pH 2,5. Lorsque le pH augmente, la charge de la mélanoidine devient négative. Et par conséquent des ions métalliques lourds comme Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> font des complexes avec la mélanoidine. On peut ensuite décolorer la mélanoidine par floculation. Cependant, un excès de flocculant peut entraver le processus à cause de l'augmentation de la turbidité et de la teneur en COT. De plus, la filtration des flocculants après le traitement est alors plus difficile.

#### **I.6.4 Nanofiltration et osmose inverse**

Le traitement des vinasses a été étudié à l'aide de membranes par microfiltration, nanofiltration ou ultrafiltration et osmose inverse <sup>[33]</sup>. Ces technologies fonctionnent avec une forte consommation d'énergie. Elles sont appliquées pour réduire la couleur et éliminer les résidus des eaux usées. Hamachi et coll <sup>[67]</sup> ont étudié la décoloration de solutions de sucre à canne à 46° de Brix par ultrafiltration. Les résultats ont démontré que la décoloration de la

solution augmente et le flux de perméat diminue avec la diminution des diamètres de pore des membranes. Mais la décoloration maximale est limitée à 59% dans tous les cas étudiés. De plus, ils ont confirmé que des petites molécules colorées dans la solution ne sont pas retenues par les membranes et passent dans le perméat. Ainsi, la filtration sur la membrane est utile en combinaison avec la floculation, l'adsorption (comme déjà mentionné) ou les procédés biologiques. Les performances d'un bioréacteur à membranes (MBR) ont été étudiées pour le traitement d'effluents de distillerie <sup>[68]</sup> ou de mélasse synthétique diluée (DCO = 2 250 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>) <sup>[69]</sup>. Les résultats ont montré que plus de 80, 90, 30% respectivement, de la DCO, de l'azote total, et de la couleur ont été éliminés.

Le traitement d'effluents de distilleries prétraités par voie aérobie a été également étudié par nanofiltration <sup>[70]</sup>. Après le traitement aérobie, les effluents caractérisés par une DCO de 5 000 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>, une DBO de 450 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>, et une teneur en solides dissous de 6 000 mg L<sup>-1</sup>, ont été filtrés par membrane nanofiltration composite polyamide à 27°C. La membrane de nanofiltration est très efficace pour les solides dissous (96 – 99.5%) ainsi que la DCO (85%) ou la dégradation de la couleur (98 – 99,5%). Mais, la principale limitation des procédés à membranes est la baisse des flux causée par l'encrassement des membranes, qui diminue l'efficacité économique des procédés à membranes.

### **I.6.5 Procédés biologiques**

Les traitements biologiques aérobies et anaérobies sont reconnus comme des méthodes efficaces de traitement de la plupart des eaux usées industrielles <sup>[53, 71]</sup>, en particulier pour les effluents de distillerie <sup>[30, 31, 52, 53, 72]</sup>. L'utilisation des micro-organismes (des bactéries ou des champignons) fait actuellement l'objet d'une attention croissante pour la décoloration et la minéralisation des effluents <sup>[39, 50, 73]</sup>. Watson et coll <sup>[50]</sup> ont étudié l'efficacité d'une dépollution de la vinasse par le champignon *Aspergillus nigen*. Les résultats montrent une diminution de 64 % de la DCO et une diminution de 54,5 % de la couleur examinée à 270 nm. Le ratio carbone sur azote reste inchangé indiquant que le potentiel fertilisant de la vinasse varie peu malgré la fermentation.

#### **I.6.5.1 Processus aérobie**

Le traitement aérobie est utilisé pour l'élimination des composés organiques dans les eaux usées par des bactéries en utilisant l'oxygène fourni par une source externe <sup>[73]</sup>. Elle sert à

dégrader la matière organique (carbone) en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et biomasse ou nitrifier l'azote ( $\text{NH}_4^+$  en  $\text{NO}_3^-$ ). Le processus le plus utilisé est celui aux boues activées. Les micro-organismes présents dans les eaux usées se développent lors du traitement grâce à la présence d'éléments nutritifs comme le carbone (le plus important), l'oxygène, l'azote, le phosphore. Ce processus se limite à des concentrations basses en polluant. Ainsi, l'élimination de la couleur est souvent insatisfaisante.

#### **I.6.5.2 Processus anaérobie**

Les procédés biologiques anaérobies sont préférables. La décomposition anaérobie crée beaucoup moins de biomasse que le processus aérobie. De plus, la digestion anaérobie peut convertir les composés organiques en biogaz qui peut être valorisé en énergie.

Il y a trois étapes fondamentales dans le traitement anaérobie. La première étape est la production de dioxyde de carbone et des acides organiques par fermentation. La deuxième étape est le métabolisme des acides organiques, hydrogène, dioxyde de carbone et autres acides organiques. La troisième étape utilise les produits des étapes précédentes pour produire du méthane, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'acide acétique. La stabilité du processus anaérobie est difficile à maintenir car un équilibre favorable à plusieurs populations microbiennes sont nécessaires.

Les processus biologiques sont difficiles à appliquer pour éliminer les composés colorants ou les composés non biodégradables. Par exemple, ils ne sont pas efficaces pour la décoloration des vinasses [64, 74].

#### **I.6.6 Les procédés d'oxydation avancée**

Lorsqu'il est souhaitable d'avoir un traitement capable de minéraliser des composés récalcitrants, les procédés d'oxydation avancés AOPs (Advanced Oxidation Processes) apportent une solution. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques et non biodégradables. Ces procédés reposent sur la production de radicaux libres non sélectifs et très réactifs tels que  $^{\circ}\text{OH}$  (hydroxyle),  $\text{HO}_3^{\circ}$ ,  $\text{HO}_4^{\circ}$ , et  $\text{O}_2^-$  (superoxyde). Parmi ceux-ci, l'hydroxyle est l'un des agents d'oxydation les plus efficaces avec un potentiel d'oxydation de 2,33 V. Ces radicaux peuvent réagir avec des composés organiques présents dans l'eau tels que des colorants, des composés phénoliques, pesticides, organochlorés et les composés d'ammonium.

### **I.6.6. 1 Ozonation**

L'oxydation chimique avec l'ozone présente des propriétés intéressantes en raison de son caractère oxydant élevé. L'ozone est très actif vis-à-vis des composés comportant des liaisons doubles conjuguées, spécialement associés aux groupes colorés. Il peut réagir directement avec des composés dans l'effluent ou par réaction indirecte entre les composés et les radicaux hydroxyles issus de la décomposition de l'ozone.

Néanmoins, l'oxydation des eaux usées de la mélasse avec l'ozone est plutôt limitée à quelques exemples. Dans ces études, des solutions synthétiques ou des eaux usées très diluées ont été oxydées avec l'ozone. Pena et coll <sup>[75]</sup> ont montré que l'ozonation est un traitement efficace pour enlever la couleur, mais moins efficace pour enlever la pollution organique en terme de COD. Une décoloration de 71% à 93% et une conversion du COT de 15% à 25% ont été atteintes après 30 min de réaction et dépendent du dosage de l'ozone. Ces résultats sont également retrouvés dans les études de Coca et coll <sup>[76]</sup>. Les analyses par chromatographies par perméation de gel et par UV-Vis ont confirmé que les composés colorés dans l'effluent sont des mélanoidines absorbant à 475 nm. La concentration des groupes chromophores est diminuée pendant l'ozonation et la coloration diminue en conséquence. Une étude concernant la cinétique de décoloration dans l'effluent est présentée <sup>[77]</sup>. D'autre part, Siles et coll <sup>[78]</sup> ont montré qu'un ratio DBO<sub>5</sub>/DCO (une variable qui indique la fraction organique biodégradable) est passé de 0,4 à 0,5 après 15 min d'ozonation, et a atteint 0,65 en 60 min de réaction. En plus, ils ont indiqué la transformation des composés complexes en acides à chaînes courts comme l'acide acétique ou oxalique, qui sont beaucoup plus biodégradables. Après ce prétraitement par ozonation, la vinasse est plus facile à traiter par biologie anaérobie et permet d'obtenir plus de méthane. Ainsi, une combinaison ozonation et traitement anaérobie présente un effet de synergie pour le traitement de la vinasse.

### **I.6.6.2 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène**

Un des processus très connu d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le processus de Fenton. La réaction de Fenton utilise le peroxyde d'hydrogène et un sel ferreux pour générer des radicaux hydroxyles. Jangpuangsee et coll <sup>[79]</sup> ont étudié la décoloration de la vinasse par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul avec chauffage. La vinasse thaïlandaise étudiée est diluée jusqu'à une concentration en COT initiale de 2000 mg L<sup>-1</sup>. La décoloration

est mesurée par absorption UV à 475 nm et atteint 80% à 80°C en présence de 1% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'efficacité de la décoloration augmente avec la température et la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

L'efficacité de la décoloration des mélanoidines synthétiques est démontrée par le processus UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [80]. L'effluent contient une DCO de 152 mg<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>, une teneur en azote soluble total (NT) de 24 mg L<sup>-1</sup> et une couleur de 2000 mg PtCo L<sup>-1</sup>. La lampe à vapeur de mercure utilisée est de type UV-C, 253,7 nm, 60W. La quantité optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est 3300 mg L<sup>-1</sup>, l'élimination de la couleur, de la DCO, et du NT sont de 99%, 50%, 25% respectivement, après 240 min de réaction. De plus, la couleur de la solution est dégradée lorsque la structure de la mélanoidine est détruite. L'azote organique est converti en ammonium et en diazote. Aucune oxydation en nitrite ou nitrate n'est observée. Cependant, ils ont aussi démontré que les composés organiques azotés sont dégradés en des composés plus légers mais avec une faible minéralisation en CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

### I.6.6.3 Photocatalyse

La photocatalyse est une technique d'oxydation avancée très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles °OH à partir d'un semi-conducteur sous l'action simultanée des photons. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) car il est thermodynamiquement stable, non toxique et économique. Il peut être utilisé sous forme de poudre dans l'eau ou déposé sur support (fibres de verre, tissus, plaques,...). Santana et coll [81] ont montré que la photocatalyse n'est pas efficace dans la minéralisation de la vinasse (seulement 4% de COT éliminé). Mais en présence de catalyseur Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, la minéralisation du carbone organique total (COT) est de l'ordre de 55% pour une concentration initiale de 7055 mg L<sup>-1</sup>.

Souza et coll [82] ont étudié la combinaison coagulation/floculation et photocatalyse pour le traitement d'une vinasse (DCO = 55 g<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>). Des réductions significatives en couleur (87%) et de DCO (80%) ont été atteintes, alors que le procédé de photocatalyse seul forme des intermédiaires toxiques et difficilement dégradables. Kwat et coll ont également indiqué l'efficacité de la photodégradation de mélanoidines synthétiques [83]. Pourtant, un désavantage de la photocatalyse est une forte dilution nécessaire de ces effluents pour permettre la pénétration des UV en raison de la forte coloration des vinasses.

## I.7 OXYDATION EN VOIE HUMIDE (OVH)

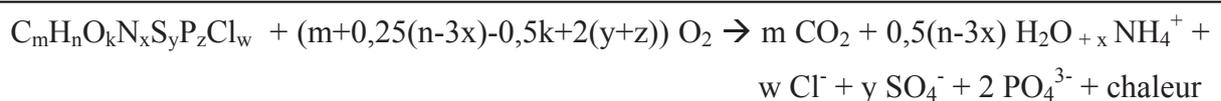
Dans notre étude, il est donc plutôt envisagé un traitement par OVHC. Cette méthode de traitement a été très peu étudiée pour l'instant pour le traitement de ces effluents.

### I.7.1 Introduction <sup>[84-89]</sup>

L'oxydation en voie humide (OVH) implique l'oxydation en phase liquide des polluants à des températures élevées (125 – 320°C) sous des hautes pressions (5 – 200 bar) d'une source gazeuse d'oxygène (généralement de l'air). Les pressions élevées sont nécessaires pour maintenir l'eau à l'état liquide. La haute pression sert aussi à assurer la quantité de l'oxygène pour oxyder totalement les polluants, et elle favorise également la solubilité de l'oxygène (loi de Henri). L'OVH est la méthode la plus efficace pour les effluents concentrés (contenant des matières organiques en dissolution ou en suspension), ayant une teneur en matières sèches comprise entre 1 et 15%, avec une DCO comprise entre 10 – 200 g<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>.

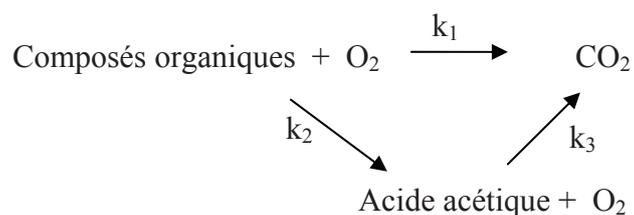
Au niveau économique, les coûts en infrastructure pour l'oxydation en voie humide sont plus élevés que ceux pour l'incinération, mais les coûts d'exploitation sont plus faibles. Ainsi, l'oxydation en voie humide est très pratique pour l'élimination des déchets qui sont trop dilués pour être incinérés et trop concentrés pour le traitement biologique.

Du point de vue écologique, ce procédé est satisfaisant puisque les produits finaux sont non toxiques : le carbone organique est minéralisé en CO<sub>2</sub> ou oxydé en acides à chaînes courtes ou converti en composés moins toxiques et biodégradables ; l'azote est converti en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en phase liquide ou N<sub>2</sub> en phase gaz ; les halogènes et le soufre dans l'effluent sont convertis en halogénures et en sulfates minéraux. L'oxydabilité est principalement fonction de la température, la pression, la pression partielle d'oxygène et le temps de séjour. Debellefontaine et coll <sup>[90]</sup> ont décrit un bilan général du procédé de l'OVH sous oxygène des matières comme suit pour une minéralisation totale.



L'acide caprylique et l'acide oléique sont dégradés à 200 – 300°C sous 150 bar d'air <sup>[91]</sup>. Ils sont facilement dégradés par OVH, 90% des acides sont dégradés en 10 min de réaction. Au cours de la réaction, la formation des intermédiaires tels que l'acide acétique, l'acide

propionique et l'acide butyrique est observée. Parmi ceux-ci, l'acide acétique est l'intermédiaire principal. Le schéma de la réaction peut être proposé comme suit :



### I.7.2 Oxydation en voie humide catalytique (OVHC)

L'oxydation en voie humide catalytique est identique à l'oxydation en voie humide, mais elle se fait en présence d'un catalyseur. L'addition du catalyseur permet de réduire les conditions de température et de pression <sup>[92]</sup>. Le catalyseur peut être homogène comme des sels de cuivre ou de fer ou être hétérogène comme des oxydes métalliques et des métaux supportés.

L'utilisation de catalyseurs métalliques de transition homogènes ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) a montré son efficacité pour améliorer la vitesse de réaction dans l'oxydation de l'acide p-coumarique <sup>[93]</sup>. Le principal inconvénient est la récupération des catalyseurs dans l'effluent après réaction qui demande une étape supplémentaire. Aussi, l'intérêt a grandi pour l'utilisation de catalyseurs hétérogènes et c'est une solution très étudiée en OVHC.

Cependant, en plus d'être efficace, le catalyseur hétérogène doit présenter une stabilité chimique satisfaisante dans le temps dans les conditions hydrothermales, en milieu acide et oxydant. Une désactivation du catalyseur peut avoir lieu par frittage, empoisonnement de sites actifs ou diminution de surface active du catalyseur par dépôt d'intermédiaires formés au cours de la réaction. De plus, la désactivation de catalyseur peut également se produire en raison de la dissolution possible du métal actif dans la phase liquide acide à chaud. Ce phénomène est souvent observé pour les oxydes métalliques de transition (Cu par exemple).

L'utilisation de catalyseurs au Pt et Ru pour l'OVHC est de plus en plus développée en raison de leur activité élevée et de leur sélectivité <sup>[94]</sup>. Des recherches effectuées sur des polluants modèles ou des effluents réels sont présentées dans la partie suivante.

### I.7.2.1 Oxydation en voie humide de composés modèles

Au cours de l'OVHC, les polluants sont oxydés en différents intermédiaires. La plupart sont instables et peuvent ensuite être oxydés jusqu'à minéralisation ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...) ou transformés en acides carboxyliques à faible poids moléculaire. En effet, les acides carboxyliques comme les acides acétiques et propionique sont très résistants à l'oxydation. La faible vitesse d'oxydation de ces acides est une limitation majeure de la technique de l'oxydation en voie humide. Ainsi, la plupart des recherches ont étudié la dégradation de ces composés modèles en présence de catalyseurs. Les conditions et les résultats des tests sont présentés dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Exemples d'OVHC de composés modèles non- azotés.

Substrat	Catalyseur	Conditions	Observation	Réf
Acide carboxylique (5 g L <sup>-1</sup> )	2,8 % Ru/TiO <sub>2</sub>	180-200°C, 3-18 bar d'O <sub>2</sub> , 6,7 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Activité initiale (mol <sub>e</sub> h <sup>-1</sup> mol <sub>Ru</sub> <sup>-1</sup> ) : glycolique> chloracétique> glycine> succinique> acétique. Aucune lixiviation, catalyseur stable après la 2 <sup>e</sup> utilisation.	[95]
Acide carboxylique à chaîne court (C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub> ) (5 g L <sup>-1</sup> )	1% Pt/C	200°C, 6,9 bar d'O <sub>2</sub> , 14,3 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	60 % de minéralisation.	[96]
Acide acétique (4,7 g L <sup>-1</sup> )	2,5% Pt supportés sur CeO <sub>2</sub> ou oxyde mixte ZrCePr	200°C, 20 bar d'O <sub>2</sub> , 4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	30% de minéralisation pour Pt/CeO <sub>2</sub> , Pt/CeO <sub>2</sub> est plus actif que Pt/ZrCePr, désactivation par carbonatation.	[97]
Acide acétique (4,7 g L <sup>-1</sup> )	5% Ru et Pt supportés sur CeO <sub>2</sub> ou oxyde mixte ZrCe ; ZrCePr	200°C, 20 bar d'O <sub>2</sub> , 4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	90%, 88% de minéralisation pour Pt sur oxyde mixte Ce ou Ru/Zr-Ce-O. Désactivation du catalyseur Pt/ZrCePr par carbonatation.	[98]
Acide acétique (5 g L <sup>-1</sup> )	Ru/C <sub>graphite</sub> Ru/charbon actif	175 – 200°C, 100 bar d'air, 2-12 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion totale; l'activité de Ru dépend de la taille de particules : plus actif pour les plus petites tailles.	[99]
Acide acétique (5 g L <sup>-1</sup> )	1-5% Ru supporté sur CeO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	200°C, 20 bar d'O <sub>2</sub> , 4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion totale à pH 2,9. Ru /CeO <sub>2</sub> de grande surface est plus actif que Ru/CeO <sub>2</sub> de faible surface ou TiO <sub>2</sub> et ZrO <sub>2</sub> .	[100]
Acide oxalique, formique, maléique, acétique (5 g L <sup>-1</sup> )	Pt/C	20 – 190°C, 1 – 15 bar d'air, 0,5 – 5 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion totale des acides oxalique et formique à 53°C, P <sub>atm</sub> , de l'acide maléique à 132°C, 15 bar d'air. Catalyseur est inactif pour l'acide acétique.	[101]
Acide butyrique, maléique	Pt, Pd, Ru supportés sur TiO <sub>2</sub> Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60°C, P <sub>atm</sub>	11% et 7,9% conversion de l'acide maléique et de l'acide butyrique ; mais seulement 1,7% et 0,35% de minéralisation, respectivement. Aucune lixiviation.	[102]
Acide acétique (2 g L <sup>-1</sup> ), formique (2 g L <sup>-1</sup> ), phénol (1 g L <sup>-1</sup> )	3% Ru/TiO <sub>2</sub>	Réacteur continu 0,6 – 1,8 mL min <sup>-1</sup> effluent, 55 – 250°C, 10 – 50 bar d'O <sub>2</sub> , 3 g <sub>cat</sub>	Acides : 95% conversion. Phénol : conversion totale	[103]
Acide acétique (4,7 g L <sup>-1</sup> )	RuO <sub>2</sub> supportés sur	200°C, 40 bar d'air, 5 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion totale en présence de RuO <sub>2</sub> supportés sur CeO <sub>2</sub> et ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> .	[104]

	ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ou mélange des supports		Activité des catalyseurs : RuO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> > RuO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> > RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> > RuO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> > RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> .
Acide acétique (33mM), succinique (45 mM), p- coumarique – (4,5 mM)	Pt, Ru supportés sur TiO <sub>2</sub> et ZrO <sub>2</sub>	140 – 190°C, 50 bar d'air, 3,3 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Pt est moins actif que Ru pour l'oxydation de l'acide acétique et l'acide succinique. 90% de réduction du COT de l'acide p- coumarique pour 2,1% Pt/TiO <sub>2</sub> . Aucune lixiviation. [105]
Acide p- coumarique (4,5 mM)	Pt, Ru supporté TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	140°C, 50 bar d'air ; 3,33 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion totale. [106] Aucune lixiviation de métaux actifs.
Acide p- hydroxyphényl- acétique et p- hydroxybenzoïque (10 mM)	Pt, Ru supporté TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	140°C, 50 bar d'air; 3,33 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Réaction d'hydroxylation et de décarboxylation avant de former des phénols et l'hydroquinone, puis de l'acide maléique. [107] Désactivation du catalyseur par oxydation en surface. Réactivation de ce catalyseur par une réduction.
Acide succinique (5 g L <sup>-1</sup> )	Au/TiO <sub>2</sub>	190°C, 50 bar d'air, 3,33 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion totale l'acide succinique, mais formation d'acide acétique qui reste stable [108] Désactivation du catalyseur par augmentation de la taille de particule. Aucune lixiviation.
Acide succinique, cyclohexane, acétique, (5 g L <sup>-1</sup> )	2,8% Ru/TiO <sub>2</sub>	Réacteur continu 60 mL h <sup>-1</sup> effluent, 190°C, 50 bar d'air, 1-12 g <sub>cat</sub>	TiO <sub>2</sub> : nonactif, les acides acétique et acrylique sont des intermédiaires [109] principaux ; Conversion totale du COT en présence de Ru/TiO <sub>2</sub> ; Aucune lixiviation.
Acide acétique, phénol (5 g L <sup>-1</sup> )	Ru, Pt, Rh supportés sur TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> ou carbone actif Mn/Ce	170°C – 200°C 20 bar d'O <sub>2</sub> , 4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Phénol est facilement dégradé à 170°C 98% de minéralisation de l'acide acétique après 3 h de réaction. Aucune lixiviation, mais problème de stabilité des catalyseurs par oxydation des supports de carbone. [110]
Phénol (2,1 g L <sup>-1</sup> )	Ru et Pt supportés sur CeO <sub>2</sub> ou oxyde mixte ZrCePr	160°C, 20 bar d'O <sub>2</sub> , 4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Pt est plus actif que Ru, 67,7% de minéralisation de phénol pour Pt/CeO <sub>2</sub> . [111] Une diminution d'activité par adsorption des intermédiaires.
Phénol (1 g L <sup>-1</sup> )	Fe/AC	Réacteur continu, 0,125-2 mL min <sup>-1</sup> , 100-127°C, 8 atm d'O <sub>2</sub> , 2,8 ou 4,8 g <sub>cat</sub>	80% du COT éliminé, la reste est sous forme de composés cycliques tels que p- benzoquinone, p-hydroxybenzoïc et d'acides tels que l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide formique. Lixiviation de Fe < 2%. [112]
Phénol (2,1 g L <sup>-1</sup> )	Ru supporté sur CeO <sub>2</sub> et ZrO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	Réacteur continu, 0,5 mL min <sup>-1</sup> , 140°C, 40 bar d'air 28 g <sub>cat</sub>	100% d'élimination du phénol. Une baisse d'activité des catalyseurs par dépôt des matières carbonées ou une faible lixiviation de métal actif dans la solution acide. [113]

A côté des composés carbonés organiques oxygénés, le contrôle de l'oxydation des composés azotés dans les effluents est très important, en raison de leurs effets indésirables sur l'environnement. En effet, la présence de quantités excessives de nutriments dans les eaux usées sous forme d'azote ammoniacal présente une toxicité aiguë pour les espèces aquatiques. Par exemple, une forte concentration en ammoniacque n'est pas traitée par un procédé biologique de nitrification (dénitrification) et nécessite un traitement spécial. La plupart des recherches sur l'élimination d'azote ont été réalisées par oxydation en voie humide catalytique, qui est présentée dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Exemples d'OVHC de composés modèles azotés.

Substrat	Catalyseur	Conditions	Observation	Réf
Aniline (2 g L <sup>-1</sup> )	MCM-41 (Cr, Cu, V)	200°C, 6,9 bar d'O <sub>2</sub> 10,6 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Conversion : 96% d'aniline, 72,9% du COT. Faible lixiviation de Cu.	[114]
Ammoniaque (58,8 mM)	Pt, Pd, Ru, Co, Ni, Cu, Rh supporté sur TiO <sub>2</sub>	160°C, 5 atm d'O <sub>2</sub> , 6,67 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Activité de formation en N <sub>2</sub> : Pt>Ru>Pd>Rh>>Co, Cu, Ni	[115]
Acétate d'ammonium (58 mM)	3% Pt supporté sur TiO <sub>2</sub> et ZrO <sub>2</sub>	200°C, 36 bar d'air 4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	Une très grande sélectivité en diazote (97,5%) pour Pt, mais une faible minéralisation de carbone organique. Pt/TiO <sub>2</sub> a montré une conversion d'ammonium supérieure que Pt/ZrO <sub>2</sub> . Réutilisation des catalyseurs sans modification de l'activité et de la sélectivité.	[116]
Déchets d'origine animale [COT]=5 g L <sup>-1</sup>	Ru, Pt,Rh, Pd supporté sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170 – 275°C, 200 bar 2 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup> OVH + OVHC	Activité de minéralisation du carbone et de l'azote : Pt>Rh>Ru>Pd (99,5% du COT et 96,7% d'ammoniaque sont éliminés en présence de Pt). Acide acétique : intermédiaire principal. Carbone adsorbé sur catalyseur en fin de réaction: 0,5 – 1%.	[117]
Aniline (2 g L <sup>-1</sup> )	Carbone exogel	200°C, 6,9 bar d'O <sub>2</sub> 11,4 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	99% et 95% d'élimination de l'aniline et de composés non organiques. Activité catalytique plus importante que l'adsorption à la surface de carbone.	[118]
N,N- diméthylforma- -mide (DMF) (2,6 g L <sup>-1</sup> )	Ru/CeO <sub>2</sub>	240°C, 20 bar d'O <sub>2</sub> 3,3 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	98% de conversion de DMF. 11,8% de minéralisation en N <sub>2</sub> .	[119]
DMF (2 g L <sup>-1</sup> )	3% Pt, Ru, Pt sur TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	180-230°C, 50 -70 bar, 3,33 g <sub>cat</sub> L <sup>-1</sup>	50-73% de conversion en COT, 17-33% de minéralisation en N <sub>2</sub> à 180°C, lixiviation : Pt > Ru > Pd	[120]

Deiber et coll <sup>[121]</sup> ont prouvé l'efficacité du procédé d'oxydation en voie humide pour le traitement d'effluents synthétiques contenant de l'aniline, de la β-alanine et de l'ammoniaque ou pour l'effluent réel de la production de cumidine. Les tests ont été effectués à 260°C avec une quantité d'oxygène dissous de 2,75 g L<sup>-1</sup>. Les résultats ont montré qu'en absence de catalyseur, l'azote organique (N<sub>org</sub>) est transformé en ammoniaque (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) alors que le carbone organique est oxydé, principalement en CO<sub>2</sub>. Aucune élimination d'ammonium n'est observée dans ce cas <sup>[122]</sup>. A l'inverse, l'utilisation d'oxyde mixte Mn/Ce, permet de transformer l'azote ammoniacal en azote moléculaire (N<sub>2</sub>) ou de transformer directement de l'azote organique en N<sub>2</sub>. Dans l'oxydation de l'effluent issu de la production de cumidine, 86% et 92% de minéralisation du COT, ou 45% et 75% de dégradation de l'azote organique ont été enregistrées, respectivement, en absence ou en présence d'un catalyseur. De plus, il est observé seulement 30% de formation de N<sub>2</sub> en présence de 4 g L<sup>-1</sup> du catalyseur.

Oliviero et coll <sup>[123]</sup> ont décrit l'oxydation en voie humide des composés azotés ou de l'azote ammoniacal. En général, les composés organiques azotés sont oxydés en présence d'un catalyseur métallique noble. Ils sont dégradés en composés organiques non-azotés, en acides carboxyliques ou en CO<sub>2</sub>; la partie azotée est transformée en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. L'ordre d'activité pour la formation d'azote moléculaire est Pt > Ru > Pd > Rh >> Cu, Co, Ni.

L'efficacité de ce procédé en présence des métaux nobles a également été étudiée pour la dégradation de N,N-diméthylformamide (DMF) <sup>[120]</sup>. Le DMF est totalement transformé thermiquement en diméthylamine (DMA) et en méthylamine (MA), qui sont ensuite transformés en ammoniac, nitrate, nitrite. Une lixiviation importante de la phase métallique active des catalyseurs (28% de Pt et 25% de Ru dissous en 2 h de réaction) est observée et expliquée par la formation d'un complexe amine-métal. Le doublet d'électrons non-liant sur l'atome d'azote de DMF, de DMA ou de MA complexe les atomes métalliques et entraîne leur lixiviation. Par contre, l'étude de la dégradation de l'acétate d'ammonium en présence de Pt supporté montre une formation sélective très importante en azote moléculaire (97,5% en N<sub>2</sub>) <sup>[116]</sup>. En plus, aucune lixiviation de Pt dans la phase aqueuse n'est observée en raison de l'absence de doublet d'électron non-liant sur l'atome d'azote de l'acétate d'ammonium.

### **I.7.2.2 Oxydation en voie humide d'effluents réels**

Dans la partie précédente, nous avons montré les efficacités de l'OVH et l'OVHC sur des molécules modèles. Mais les applications du procédé OHVC sur les effluents réels sont plus complexes <sup>[88]</sup>.

Une étude a été réalisée sur des eaux usées issues des teinturiers industrielles dans le nord de Taïwan <sup>[124]</sup>. La demande chimique en oxygène (DCO) était élevée et de l'ordre de 15 à 30 g<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>, la demande biologique en oxygène (BDO) variait entre 5 et 7 g<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>, correspondant à un ratio de BDO/DCO d'environ 0,2 qui indique que ces eaux usées ne sont pas adaptées pour le traitement biologique par boues activées. Ces auteurs ont appliqué l'OVH à ces effluents en présence de catalyseur au cuivre soluble (CuSO<sub>4</sub> et Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) à la température de 150 à 250 °C sous la pression de 70 bar (air ou oxygène). Les résultats ont montré que l'élimination de la DCO augmente avec l'augmentation de la quantité du Cu.

Kim et coll <sup>[125-127]</sup> ont effectué l'oxydation de colorants réactifs (le colorant réactif noir 5, le colorant réactif bleu 19 ou le colorant réactif rouge 198) à 200°C sous 23 bar (1% de H<sub>2</sub>, 25% O<sub>2</sub>, 74% N<sub>2</sub>) en présence de 0,5 – 1 g de catalyseur bimétallique solide Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les

résultats ont montré que le catalyseur Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une activité élevée en raison de l'augmentation de la réductibilité de surface de Pt et de la formation du radical hydroxyle.

Les effluents issus du processus de blanchiment de pâte à papier Kraft, chargés de l'ordre de 1380 mg L<sup>-1</sup> en COT ont été étudiés par l'oxydation en voie humide en présence de Ru supportés TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> en réacteur batch <sup>[128]</sup>, entre 125 et 190°C sous environ 40 à 70 bar d'air. En absence de catalyseur, 17 – 19% du COT a été éliminé au temps zéro après le chauffage sous argon, en raison de la décarboxylation thermique ou de la formation de polymères non solubles qui se forment pendant le traitement thermique. L'ajout de 0,5 g de supports TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> n'a montré aucune modification de la dégradation de cet effluent. Par contre, la conversion du COT a été significativement améliorée en présence de Ru supporté. Plus de 99% du COT ont été minéralisés en 8 h de réaction à 190°C sous 55 bar d'air. Aucune lixiviation de métal actif ou de support n'est notée. La dégradation de l'effluent Kraft a été étudiée dans un réacteur continu dans les mêmes conditions qu'en réacteur batch <sup>[129]</sup>. Encore une fois, la stabilité des catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> est mise en évidence dans cette étude <sup>[130]</sup>. Les résultats ont montré que 90% du COT ont été minéralisés. Le reste est de l'acide acétique qui peut être efficacement éliminé par traitement biologique. Pour l'instant, la combinaison entre l'oxydation en voie humide catalytique et le traitement biologique améliore l'efficacité du traitement industriel <sup>[131, 132]</sup>.

La dépollution des effluents réels (dilués 10 fois pour une DCO = 2,8 g<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup>) issus de la production d'huile d'olive a été étudiée dans un réacteur batch à 200°C sous 7 bar d'oxygène en présence d'un catalyseur Pt ou Ir supporté sur carbone <sup>[133]</sup>. Les résultats ont montré que le Pt était plus actif que Ir. L'élimination des matières organiques et de la couleur de l'effluent a été presque totale en 8 h de réaction. Des catalyseurs au Ru supportés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> ont également été utilisés pour ce type d'effluent (dilué 15 fois pour COT = 4 g L<sup>-1</sup>) à 190°C et 70 bar d'air <sup>[134]</sup>. En réacteur batch, la conversion du COT est totale après 24 h. L'oxydation en réacteur continu a montré une conversion de 83% du COT sur l'effluent plus dilué (COT = 931 mg L<sup>-1</sup>) pour un temps de contact de 6 h  $g_{Ru} g^{-1}_{COT}$  est atteinte. De plus, aucune désactivation du catalyseur n'a été observée.

Ces résultats prouvent que l'OVHC est une technologie prometteuse pour traiter des effluents concentrés et encouragent la poursuite des études de recherche sur ce sujet.

### **I.7.2.3 Oxydation en eau supercritique**

L'oxydation en eau supercritique est un processus où la réaction d'oxydation se déroule dans l'eau dans des conditions au-dessus de son point critique (374°C et 22,1 MPa). Cette technique a été appliquée à la destruction des boues ou des vinasses <sup>[135, 136]</sup>. La réaction a été réalisée dans un réacteur discontinu avec la présence de peroxyde d'hydrogène comme oxydant dans la gamme de température de 200 – 600°C sous la pression de 22 – 35 MPa. Les résultats ont montré que la couleur, l'odeur et le carbone organique total (COT) sont complètement éliminés à la température et la pression supercritiques lorsque la quantité du peroxyde d'hydrogène est suffisante.

### **I.7.3 Oxydation en voie humide des effluents de distilleries d'alcool à partir de canne à sucre.**

Pour l'instant, l'oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre n'a pas encore été largement publiée. Mais les eaux usées issues des distilleries d'alcool provenant de plantes fourragères (fléoles tardives) ont été étudiées par Belkacemi et coll <sup>[137]</sup>. Elles sont chargées à 10,5 ou 22,5 g L<sup>-1</sup> en COT, à 26 ou 50 g<sub>O2</sub> L<sup>-1</sup> en DCO. Le procédé d'oxydation en voie humide a été effectué à 180 – 250°C sous 5 – 25 bar d'air en présence de trois catalyseurs tels que 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; oxyde mixte Mn/Ce ; Cu (II)-zéolite NaY. La conversion du COT est de l'ordre de 50% en absence de catalyseur. Elle augmente à 55 – 75% en présence d'un catalyseur et selon les conditions réactionnelles. Le catalyseur Cu (II)-zéolite NaY a été le plus efficace à toutes les températures, alors que le catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a donné la plus faible dégradation. Pourtant, la stabilité du catalyseur Cu/NaY n'était pas satisfaisante en raison de la lixiviation du cuivre dans ces conditions. De plus, l'activité de ces catalyseurs a été perdue très rapidement par formation de coke sur la surface des catalyseurs au cours de la réaction.

## I.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons apporté une connaissance claire des composés contenus dans les effluents industriels à partir de la canne à sucre. Les polluants sont des sucres, des polymères organiques ou des polymères azotés tels que les mélanoidines qui sont des composés colorés et non biodégradables.

Cette étude bibliographique nous a montré que les procédés d'oxydation avancés sont très efficaces pour les effluents contenant une pollution organique concentrée. L'oxydation en voie humide catalytique apporte la solution la plus attractive pour les effluents concentrés. Elle peut décolorer des composés colorés dans les effluents et également minéraliser des composés organiques en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et transformer l'azote organique en diazote ou nitrate.

Dans les conditions de l'oxydation, la lixiviation des métaux actifs des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition mixtes dans la solution de réaction diminue en permanence l'activité des catalyseurs, au cours de la réaction, mais génère en plus un autre polluant dans l'eau, qu'il faut récupérer par précipitation et filtration. A l'inverse, les catalyseurs de métaux nobles ont prouvé qu'ils possédaient de bonnes performances et qu'ils présentaient de bonnes stabilités catalytiques en oxydation en voie humide d'effluents contenant des composés organiques oxygénés. Cependant, une lixiviation des métaux actifs a été observée pour l'oxydation de certains polluants azotés, comme les amines primaires ou secondaires possédant un doublet d'électrons libres susceptibles de complexer le métal noble, alors que les ions ammonium sont très sélectivement oxydés en N<sub>2</sub> sur Pt supporté sans lixiviation. Ceci sera pris en compte dans ce travail, en raison de la présence de composés azotés dans l'effluent issu de distillerie d'alcool à partir de canne à sucre.

## I.9 REFERENCES

- [1] *The Cambridge World history of food*, K. F. Kiple, K. C. Ornelas ed., Cambridge University press., 2000.
- [2] C. Monfreda, N. Ramankutty, J. A. Foley, *Global Biogeochemical Cycles* 2008, 22, 1022.
- [3] Tereos, Un acteur mondial des sucres, des amidons et des alcools, Rapport annuel 2011, accédée en 2011, [http://www.tereos.com/rapport-annuel-2011/Tereos\\_rapport\\_annuel\\_2011.pdf](http://www.tereos.com/rapport-annuel-2011/Tereos_rapport_annuel_2011.pdf).
- [4] O. Almazan, L. Gonzalez, L. Galvez, in *Proceedings of the Third Annual Meeting of Agricultural Scientists* (Eds.: J. A. Lalouette, D. Y. Bachraz, N. Sukerdeep), 1998, pp. xiii.
- [5] G. Nuissier, G.-D. Micheline, B. Paul, *Biofutur* 2005, 24/251, 45.
- [6] A. C. van Haandel, *Water Sci Technol* 2005, 52, 49.
- [7] J. M. Paturau, in *Carbohydrate Research, By-products of the Cane Sugar Industry Vol. 16*, Hanson, Kenneth R. ed., 1971.
- [8] D. Egrné, *La canne de Provence deviendra-t-elle une source d'approvisionnement de la papeterie française, Vol. 2*, ENGREF, Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy (FRA) ed., <http://hdl.handle.net/2042/21043>, 1976.
- [9] H. Olbrich, *The Molasses*, Biotechnologie-Kempe GmbH ed., Berlin, 2006
- [10] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, *Bioresource Technology* 2007, 98, 2629.
- [11] A. E. Hartemink, L. S. Donald, in *Advances in Agronomy, Vol. 99*, Academic Press, 2008, pp. 125.
- [12] C. J. N. Balling, *Die Branntweimbrennerei und die Hefeferzeugung wissenschaftlich begründet und praktisch dargestellt*, édité en 1865.
- [13] A. T. Furtado, M. I. G. Scandiffio, L. A. B. Cortez, *Energy Policy* 2011, 39, 156.
- [14] Government Incentives Drive Biofuels Market, Global Information Incorporation, April 18th, 2012.
- [15] P. K. Tewari, V. S. Batra, M. Balakrishnan, *Resources, Conservation and Recycling* 2007, 52, 351.
- [16] A. Corrêa do Lago, A. Bonomi, O. Cavalett, M. Pereira da Cunha, M. A. Pinheiro Lima, *Biomass and Bioenergy* 2012, 46, 5.
- [17] J. Goldemberg, S. T. Coelho, P. Guardabassi, *Energy Policy* 2008, 36, 2086.
- [18] F. W. Hayes, Production of ethanol from sugar cane, US patent : 4326036 A, 1982.

- [19] G. Di Nicola, E. Santecchia, G. Santori, F. Polonara, *Biofuel's Engineering Process Technology*, Dos Santos Bernardes ed., 2011.
- [20] M. O. S. Dias, A. V. Ensinas, S. A. Nebra, R. Maciel Filho, C. E. V. Rossell, M. R. W. Maciel, *Chemical Engineering Research and Design* 2009, 87, 1206.
- [21] M. A. V. Borrero, J. T. V. Pereira, E. E. Miranda, *Biomass and Bioenergy* 2003, 25, 287.
- [22] W. Alonso-Pippo, C. A. Luengo, J. Koehlinger, P. Garzone, G. Cornacchia, *Energy Policy* 2008, 36, 2163.
- [23] A. Margeot, M. Fredic, Method of producing alcohol in the biorefinery context, US patent: 2010/0297717 A1, 2010.
- [24] F. Ghorbani, H. Younesi, A. Esmaeili Sari, G. Najafpour, *Renewable Energy* 2011, 36, 503.
- [25] S. Prasad, A. Singh, H. C. Joshi, *Resources, Conservation and Recycling* 2007, 50, 1.
- [26] C. Rolz, R. de Leon, *Industrial Crops and Products* 2011, 33, 333.
- [27] H. J. J. van Vuuren, L. Meyer, *Biotechnology Letters* 1982, 4, 253.
- [28] S. Nitayavardhana, S. K. Khanal, *Bioresource Technology* 2010, 101, 9078.
- [29] S. Nitayavardhana, K. Issarapayup, P. Pavasant, S. K. Khanal, *Bioresource Technology* 2013, 133, 301.
- [30] A. C. van Haandel, P. F. C. Catunda, *Water Science & Technology* 1994, 29, 117.
- [31] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, *Journal of Environmental Management* 2008, 86, 481.
- [32] B. G. Yeoh, *Water Science and Technology* 1997, 36, 441.
- [33] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, T. M. Aminabhavi, *Water Research* 2006, 40, 2349.
- [34] D. Singh, P. Nigam, in *Environmental biotechnology - Principles and Applications : Treatment and disposal of distillery effluents in India.* , M. Moo-Young, W.A. Anderson and A.M. Chakrabarty ed., Kluwer Academic Publishers, 1996, 735.
- [35] P.-F. Chabalier, V. v. d. Kerchove, H. D. Macary, in *Guide de la fertilisation organique le Réunion*, Mission de valorisation agricole des déchets (MVAD), 2007, <http://www.mvad-reunion.org/FCKeditorFiles/File/fiches/vinasse.pdf>.
- [36] S. Sirianuntapiboon, T. Tondee, *African Journal of Biotechnology* 2011, 10, 9683.
- [37] R. Chandra, R. N. Bharagava, V. Rai, *Bioresource Technology* 2008, 99, 4648.
- [38] *in Food Science, Technology and Nutrition : The Maillard reaction in foods and medicine, Vol. 223*, M.A.J. O'Brien John, E.Nursten Harry, C.Crabbe M.James, M.Ames Jennifer ed., Royal Society of chemistry press., 1998.

- [39] S. Jiranuntipon, S. Chareonpornwattana, S. Damronglerd, C. Albasi, M. L. Delia, *Journal of Industrial Microbiol Biotechnology* 2008, 35, 1313.
- [40] A. Adams, R. C. Borrelli, V. Fogliano, N. De Kimpe, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2005, 53, 4136.
- [41] B. Cämmerer, L. W. Kroh, *Food Chemistry* 1996, 57, 217.
- [42] R. Borrelli, V. Fogliano, S. Monti, J. Ames, *European Food Research and Technology* 2002, 215, 210.
- [43] K. A. Tehrani, M. Kersiene, A. Adams, R. Venskutonis, N. De Kimpe, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002, 50, 4062.
- [44] V. O. Ojijo, A. O. a. F. A. O. O. M.S. Onyango, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 2012, 37, 912.
- [45] S. E. Fayle, J. A. Gerrard, *The Maillard reaction*, Belton, Peter S. ed., Royal Society of Chemistry 2002.
- [46] D. Machiels, L. Istasse, *Annales de Médecine Vétérinaire* 2002, 146, 347.
- [47] B. Cämmerer, L. W. Kroh, *Food Chemistry* 1995, 53, 55.
- [48] F.-l. Gu, S. Abbas, X.-M. Zhang, *LWT - Food Science and Technology* 2009, 42, 1374.
- [49] in Syndicat du Sucre de la Reunion : la valorisation des coproduits de la canne, <http://www.sucre.re/recherche-developpement/chimie-verte/chimie-verte>, 2012.
- [50] M. Watson, L. Corcodel, L. Dufossé, T. Petit, in *15ème Colloque National de la Recherche en IUT (CNRIUT)*, Lille 1, juin 2009.
- [51] V. Robles-Gonzalez, J. Galindez-Mayer, N. Rinderknecht-Seijas, H. M. Poggi-Valardo, *Journal of Biotechnology* 2012, 157, 524.
- [52] D. Pant, A. Adholeya, *Bioresource Technology* 2007, 98, 2321.
- [53] R. Kanimozhi, N. Vasudevan, *International Journal of Environmental Engineering* 2010, 2, 159.
- [54] H.C. Bhandari, A.K. Mitra, S. Kumar, in *Tewari, P.K. (ed.), Liquid Asset, Proceedings of Indo-EU Workshop on Promoting Efficient Water Use in Agrobased Industries, New Delhi, India: TERI Press., 2004, pp. 167.*
- [55] L. A. B. Cortez, L. E. B. Pérez, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 1997, 14, 9.
- [56] A. K. Parande, A. Sivashanmugam, H. Beulah, N. Palaniswamy, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 168, 800.
- [57] V. Caqueret, S. p. Bostyn, B. t. Cagnon, H. Fauduet, *Bioresource Technology* 2008, 99, 5814.

- [58] S. Figaro, S. Louisy-Louis, J. Lambert, J. J. Ehrhardt, A. Ouensanga, S. Gaspard, *Water Research* 2006, 40, 3456.
- [59] E. C. Bernardo, R. Egashira, J. Kawasaki, *Carbon* 1997, 35, 1217.
- [60] B. Pendyal, M. M. Johns, W. E. Marshall, M. Ahmedna, R. M. Rao, *Bioresource Technology* 1999, 69, 45.
- [61] W. Zhang, R. Xiong, G. Wei, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 172, 1252.
- [62] S. Cartier, L. Tatoud, M. A. Théoleyre, M. Decloux, *Journal of Food Engineering* 1997, 32, 155.
- [63] P. K. Chaudhari, I. M. Mishra, S. Chand, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 296, 238.
- [64] T. Zayas, V. Romero, L. Salgado, M. Meraz, U. Morales, *Separation and Purification Technology* 2007, 57, 270.
- [65] R. A. Pandey, S. Malhotra, A. Tankhiwale, S. Pande, P. P. Pathe, S. N. Kaul, *International Journal of Environmental Studies* 2003, 60, 263.
- [66] V. P. Migo, M. Matsumura, E. J. Del Rosario, H. Kataoka, *Journal of Fermentation and Bioengineering* 1993, 75, 438.
- [67] M. Hamachi, B. B. Gupta, R. Ben Aim, *Separation and Purification Technology* 2003, 30, 229.
- [68] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, *Separation and Purification Technology* 2008, 63, 278.
- [69] M. R. Bilad, P. Declerck, A. Piasecka, L. Vanysacker, X. Yan, I. F. J. Vankelecom, *Separation and Purification Technology* 2011, 78, 105.
- [70] U. K. Rai, M. Muthukrishnan, B. K. Guha, *Desalination* 2008, 230, 70.
- [71] X. L. Melamane, P. J. Strong, J. E. Burgess, *South African Journal for Enology and Viticulture* 2007, 28, 25.
- [72] G. J. Sheehan, P. F. Greenfield, *Water Research* 1979, 14, 257
- [73] A. P. Thakkar, V. S. Dhamankar, B. P. Kapadnis, *Bioresource Technology* 2006, 97, 1377.
- [74] J. Shayegan, M. Pazouki, A. Afshari, *Process Biochemistry* 2005, 40, 1323.
- [75] M. Pena, M. Coca, G. Gonzalez, R. Rioja, M. T. Garcia, *Chemosphere* 2003, 51, 893.
- [76] M. Coca, M. Pena, G. Gonzalez, *Chemosphere* 2005, 60, 1408.
- [77] M. Coca, M. Pena, G. Gonzalez, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 149, 364.
- [78] J. A. Siles, I. Garcia-Garcia, A. Martin, M. A. Martin, *Journal of Hazardous Materials* 2011, 188, 247.

- [79] R. Jangpuangsee, P. Choeisai, K. Syutsubo, T. Yamaguchi, in *The 4<sup>th</sup> KKU International Engineering Conference*, Thailand, 10-12 May, 2012, pp. 615.
- [80] J. Dwyer, L. Kavanagh, P. Lant, *Chemosphere* 2008, *71*, 1745.
- [81] V. S. Santana, N. d. R. C. Fernandes Machado, *Catalysis Today* 2008, *133 -135*, 606.
- [82] R. P. de Souza, F. Girardi, V. S. Santana, N. R. C. Fernandes-Machado, M. L. Gimenes, *Acta Scientiarum* 2013, *35*.
- [83] E.-J. Kwak, Y.-S. Lee, M. Murata, S. Homma, *LWT - Food Science and Technology* 2004, *37*, 255.
- [84] J. Beyrich, W. Gautschi, W. Regenass, W. Wiedmann, *Computers & Chemical Engineering* 1979, *3*, 161.
- [85] V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1995, *34*, 2.
- [86] S. T. Kolaczowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, D. B. McLurgh, *Chemical Engineering Journal* 1999, *73*, 143.
- [87] F. Luck, *Catalysis Today* 1999, *53*, 81.
- [88] L. Y. Zou, Y. Li, Y.-T. Hung, in *Handbook of Environmental Engineering, Wet Air Oxidation for Waste Treatment, Vol. 5*, Hung, Yung-Tse, Wang, Lawrence K., Shammass Nazih K. ed., Humana Press, 2007.
- [89] G. Jing, M. Luan, T. Chen, *Arabian Journal of Chemistry* 2012.
- [90] H. Debellefontaine, J. N. I. Foussard, *Waste Management* 2000, *20*, 15.
- [91] J. Sanchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot, E. J. Martinez-de-la-Ossa, *Chemical Engineering Journal* 2004, *100*, 43.
- [92] S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Ræder, R. Bredesen, J. A. Dalmon, *Catalysis Today* 2003, *82*, 75.
- [93] D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, *7*, 379.
- [94] A. Cybulski, J. TrawczyÅ„ski, *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, *47*, 1.
- [95] J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, *Journal of Catalysis* 1999, *182*, 129.
- [96] H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Topics in Catalysis* 2005, *33*, 59.
- [97] J. Mikulova, J. Barbier Jr, S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* 2007, *251*, 172.
- [98] J. Mikulova, S. Rossignol, J. Barbier Jr, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, *72*, 1.

- [99] P. Gallezot, S. p. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, *Journal of Catalysis* 1997, 168, 104.
- [100] J. Barbier Jr, F. Delanoë, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *Journal of Catalysis* 1998, 177, 378.
- [101] P. Gallezot, N. Laurain, P. Isnard, *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, 9, L11.
- [102] M. Dükkancı, G. Gündüz, *Catalysis Communications* 2009, 10, 913.
- [103] A. Pintar, J. Batista, T. Tišler, *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 84, 30.
- [104] J. Wang, W. Zhu, X. He, S. Yang, *Catalysis Communications* 2008, 9, 2163.
- [105] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 59, 121.
- [106] D. P. Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 63, 68.
- [107] D. P. Minh, G. Aubert, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 73, 236.
- [108] M. Besson, A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Communications* 2003, 4, 471.
- [109] J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38, 1310.
- [110] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr, P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today* 1996, 29, 317.
- [111] S. Keav, A. Martin, J. Barbier Jr, D. Duprez, *Catalysis Today* 2010, 151, 143.
- [112] A. Quintanilla, J. A. Casas, J. A. Zazo, A. F. Mohedano, J. J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 62, 115.
- [113] J. Wang, W. Zhu, S. Yang, W. Wang, Y. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 78, 30.
- [114] H. T. Gomes, P. Selvam, S. E. Dapurkar, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 86, 287.
- [115] J. Taguchi, T. Okuhara, *Applied Catalysis A: General* 2000, 194 - 195, 89.
- [116] M. Bernardi, M. Le Du, I. Dodouche, C. Descorme, S. Deleris, E. Blanchet, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 128, 64.
- [117] V. Fontanier, S. Zalouk, S. p. Barbati, *Journal of Environmental Sciences* 2011, 23, 520.
- [118] H. T. Gomes, B. F. Machado, A. Ribeiro, I. Moreira, M. Rosario, A. M. T. Silva, J. Figueiredo, J. L. Faria, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 159, 420.
- [119] G. Sun, A. Xu, Y. He, M. Yang, H. Du, C. Sun, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 156, 335.

- 
- [120] N. Grosjean, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 97, 276.
- [121] G. Deiber, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environmental Pollution* 1997, 96, 311.
- [122] F. Luck, *Catalysis Today* 1996, 27, 195.
- [123] L. Oliviero, J. Barbier Jr, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 40, 163.
- [124] S. H. Lin, S. J. Ho, *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, 9, 133.
- [125] S.-C. Kim, H.-H. Park, D.-K. Lee, *Catalysis Today* 2003, 87, 51.
- [126] D.-K. Lee, I.-C. Cho, G.-S. Lee, S.-C. Kim, D.-S. Kim, Y.-K. Yang, *Separation and Purification Technology* 2004, 34, 43.
- [127] S.-C. Kim, B.-Y. Jeong, D.-K. Lee, *Catalysis* 2005, 33, 149.
- [128] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 30, 123.
- [129] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Applied Catalysis B: Environmental* 2001, 31, 275.
- [130] M. Besson, P. Gallezot, *Topics in Catalysis* 2005, 33, 101.
- [131] K. V. Padoley, P. D. Tembhekar, T. Saratchandra, A. B. Pandit, R. A. Pandey, S. N. Mudliar, *Bioresource Technology* 2012, 120, 157.
- [132] P. K. Chaudhari, B. M. Singh, R. K. S. Chand, *Journal of Environmental Research and Development* 2009, 4, 497.
- [133] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, *Catalysis Today* 2007, 124, 254.
- [134] D. P. Minh, P. Gallezot, S. Azabou, S. Sayadi, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 84, 749.
- [135] M. Goto, T. Nada, A. Kodama, T. Hirose, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38, 1863.
- [136] M. Goto, T. Nada, A. Ogata, A. Kodama, T. Hirose, *The Journal of Supercritical Fluids* 1998, 13, 277.
- [137] K. Belkacemi, F. Larachi, S. Hamoudi, A. Sayari, *Applied Catalysis A: General* 2000, 199, 199.

# **Chapitre II :**

## **Techniques expérimentales**



## II.1 LES EFFLUENTS ETUDIÉS

Après distillation de la mélasse pour produire de l'alcool, une grande quantité d'effluent est produite. La vinasse contient de fortes charges polluantes constituées de matières organiques issues de la canne à sucre (sucres résiduels comme le glucose, le fructose, le saccharose, le caramel), du métabolisme bactérien, d'acides organiques, des mélanoïdines en forte concentration à l'origine de la forte coloration ...

Dans cette étude, nous avons d'abord examiné le comportement des catalyseurs en OVHC du saccharose et du polyéthylène glycol, polluants modèles non azotés de la vinasse. Nous avons ensuite synthétisé de la mélanoïdine pour examiner le comportement d'un constituant azoté des vinasses.

Des effluents réels de distilleries du cognac, puis de la canne à sucre ont été étudiés ensuite.

### II.1.1 Les composés modèles non azotés

Les composés modèles non azotés (saccharose et polyéthylène glycol) dans cette étude sont présentés dans le Tableau II.1. Le choix repose sur leur présence dans les effluents issus de la distillation des résidus de la production du sucre de canne.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques des composés modèles ;  $T_f$ : température de fusion ;  $T_e$ : température d'ébullition.

Produit	Fournisseur	Aspect	Masse molaire $\text{g mol}^{-1}$	$T_f$ , °C	$T_{eb}$ , °C	Densité $\text{g cm}^{-3}$
Saccharose (SAC)	Aldrich	Poudre	342,3	185,5	Décomposition	1,59
Polyéthylène glycol 3300 (PEG)	Aldrich	Poudre	44,1	54	250	1,2

### II.1.2 Les composés modèles azotés (mélanoïdines)

Les vinasses sont généralement très colorées de couleur brun foncé. La présence des mélanoïdines est à l'origine de cette couleur persistante. Elles sont formées à partir de la réaction de condensation Maillard entre les sucres réducteurs et les protéines (groupes

aminés), par des réactions de cyclisation, déshydrations, rétro-aldolisation, réarrangement, isomérisations et condensations, comme décrit dans le chapitre bibliographique.

La présence de liaisons C=C et d'amines conjuguées contribue à la structure chromophore des mélanoïdines <sup>[1]</sup>. Ce sont des composés complexes dont la structure n'est pas bien connue. La masse moléculaire des mélanoïdines varie de 5000 à 40 000 et elles sont généralement difficiles à éliminer par les méthodes de traitement conventionnelles.

Dans ce travail, une mélanoïdine synthétique est préparée à partir de glucose et glycine par le processus suivant <sup>[2-4]</sup>: 18,0 g du glucose et 7,5 g de la glycine sont mis dans un bécher de 500 mL contenant 44 mL d'eau ultra pure. Après agitation avec un barreau magnétique pour une bonne solubilisation, ce bécher avec son contenu est mis dans l'étuve à 120°C pendant 8 h. On obtient 17,52 g d'un solide qui est bien broyé et gardé dans un dessiccateur. Un seul lot a été préparé.

Pour la réaction, 10 g de mélanoïdine solide synthétique sont dissouts dans 1000 mL d'eau sous agitation et ultrasons pour avoir une solubilité maximale. Puis, la solution est filtrée sur un papier filtre de porosité 0,45 µm. La solution aqueuse de mélanoïdine est caractérisée par une concentration en Carbone Organique Total (COT) de 2 200 mg L<sup>-1</sup>, et une teneur en azote total (NT) de 280 mg L<sup>-1</sup> (correspond à 20 mM).

### II.1.3 Les effluents réels

Dans cette thèse, nous avons étudié deux effluents réels, issus de distillerie d'alcool :

1- *Vinasse de « Bonne Chauffe »* : Les eaux usées issues de la distillation du Cognac sont fournies par la société REVICO qui traite environ 300 000 hL de vinasse sur 5 mois par an <sup>[5, 6]</sup>. Le Cognac est obtenu par double distillation du vin des Charentes, ce qui permet d'obtenir un alcool finement élaboré.

Le vin est distillé une première fois, c'est la « première chauffe ». On obtient le brouillis qui titre autour de 30% volumique et la vinasse de vin. Le brouillis est redistillé, c'est la « Bonne chauffe » et le distillateur sépare le « cœur » et un effluent appelé vinasse de « Bonne Chauffe » ou vinasse de cognac. Le liquide produit, le « cœur » est fortement alcoolisé (environ 68-72% volumique). Il est stocké dans les fûts de chêne et commence son vieillissement qui va durer 3 ans au minimum. Ces processus sont présentés dans la Figure II.1.

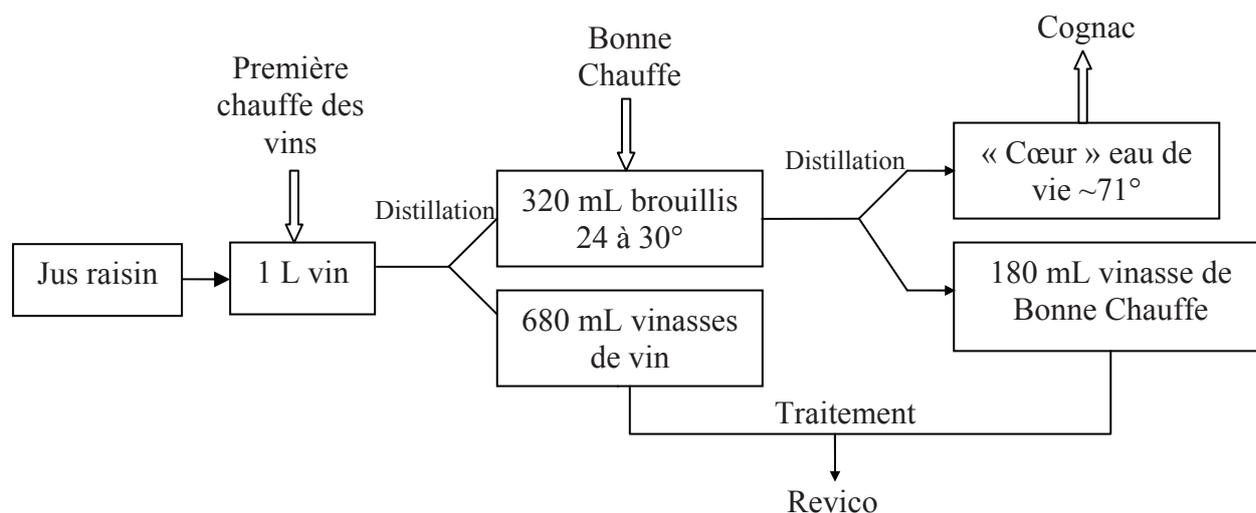


Figure II.1 : Schéma de la production de Cognac à partir de raisin.

L'effluent qui a été traité est la vinasse de « Bonne Chauffe ». Les caractéristiques sont dans le Tableau II.2

Tableau II.2 : Caractéristiques moyennes d'une vinasse de « Bonne Chauffe » de Cognac (fournies par REVICO).

Paramètres	unité	Valeurs	moyenne
pH	-	2,95 – 3,35	3,15
Couleur	-	Brun	
Odeur	-	Caractéristique de l'alcool	
DCO	(mg L <sup>-1</sup> )	15 400 – 33 700	23 500
Solides en suspension	g L <sup>-1</sup>	0,3 – 15	2
N total	(mg L <sup>-1</sup> )	235	
Réfractomètre		1,5 - 4	3
Acide tartrique	g L <sup>-1</sup>	1,3 – 6,9	4,5
Acidité volatile totale	g L <sup>-1</sup>	1,2 -70	10

Les résultats changent un peu au cours de la saison et de l'avancement de la fermentation.

2- *Vinasse de sucre* : La vinasse obtenue après distillation des résidus de sucre de canne est fournie par la société erCane. Ce sont les eaux usées sorties directement de la colonne de deuxième distillation de l'éthanol (cf chapitre I).

Après avoir éliminé un maximum de particules en suspension de la solution fournie et pour éviter la prolifération de bactéries, les effluents livrés sont conservés dans des flacons de 500

mL avec double bouchon au congélateur. Chaque flacon sera décongelé naturellement et analysé avant les expériences.

## II.2 LES CATALYSEURS

Les catalyseurs étudiés sont à base de ruthénium ou platine supportés sur des supports oxydes de zirconium et de titane commerciaux. Ces catalyseurs sont choisis car ils ont montré une bonne efficacité et sont stables en oxydation en voie humide (OVH) de molécules modèles <sup>[7-11]</sup> ou d'effluents industriels <sup>[12-14]</sup>. La préparation de ces catalyseurs a été développée lors d'études précédentes au laboratoire à l'IRCELYON <sup>[15, 16]</sup>.

### II.2.1 Les supports

Les caractéristiques des supports commerciaux en poudre ou en grains utilisés sont décrites dans le Tableau II.3.

Tableau II.3: Caractéristiques des supports commerciaux donnés par les fournisseurs.

Support	Fournisseur	Aspect	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Phase cristalline	* Volume mouillable (mL g <sup>-1</sup> )	pH <sub>pzc</sub> <sup>[15]</sup>	Diamètre des pores (nm)
TiO <sub>2</sub> -DT51	Cristal	Poudre	92	Anatase	0,87	4,4	9, mesoporeux
TiO <sub>2</sub> -P25	Degussa	Poudre	50	75% anatase, 25% rutile	0,8	5,6	Non poreux
ZrO <sub>2</sub> XZO 632/18	Melcat Chemicals	Poudre	90	Monoclinique	0,45	6,1	9, mésoporeux
TiO <sub>2</sub> -G	St - Gobain	Grain	41	Anatase	0,4	-	21,5

\* Volume mouillable : volume d'eau nécessaire pour imprégner et mouiller complètement 1 g de support, sans excès d'eau.

Les supports sous forme poudre sont utilisés pour les tests en réacteur discontinu. Pour le réacteur continu en système à lit fixe de catalyseur, un support TiO<sub>2</sub> commercial sous forme d'extrudés de diamètre de 3 mm (TiO<sub>2</sub>-G) est broyé dans un mortier en agate et tamisé pour obtenir des grains de taille de 0,8 – 1,2 mm.

### II.2.2 Préparation des catalyseurs

Dans cette étude, les catalyseurs ont été chargés à 3% massif de métal actif. Les précurseurs utilisés sont le ruthénium (II) nitrosylnitrate (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Alfa Aesar) et l'acide

hexachloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich). Le support est imprégné par une solution aqueuse du sel métallique actif qui correspond au volume mouillable du support. La solution est ajoutée goutte à goutte en mélangeant avec une spatule. La pâte est bien mélangée jusqu'à homogénéisation de la couleur. L'eau résiduelle est évaporée une nuit à  $110^\circ\text{C}$  dans l'étuve.

Ensuite, le solide est activé par réduction. Le protocole est présenté dans la Figure II.2. Une masse de précurseur de catalyseur est placée entre deux frittés dans une cellule de réduction en verre décrite dans la Figure II.3. Après purge de la cellule sous argon, le solide est réduit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2 h sous flux d'hydrogène gazeux à  $1,8 \text{ L h}^{-1}$  après une montée en température de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ . Puis il est refroidi sous hydrogène jusqu'à température ambiante. Ensuite, on purge la cellule par l'argon pendant 30 min. Enfin, une passivation par un mélange d'oxygène et d'azote ( $1\% \text{ O}_2/\text{N}_2$ ) est effectuée, avant de conserver le catalyseur dans un flacon sous argon.

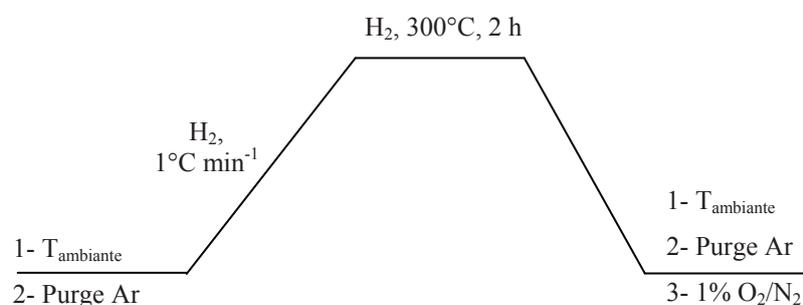


Figure II.2 : Procédure de réduction des précurseurs de catalyseur.

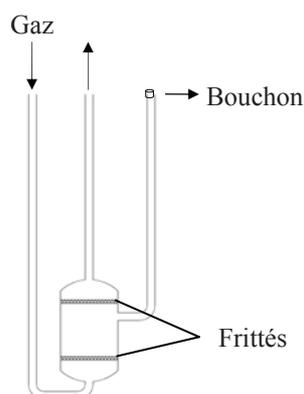


Figure II.3 : Schéma de la cellule de réduction.

## II.2.3 Caractérisation des catalyseurs

### II.2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est utilisée pour déterminer la forme cristalline des supports et la taille de cristallites des métaux actifs. La méthode est basée sur la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

où  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau des rayons X (m)

$d$  : distance interréticulaire (m)

$2\theta$  : angle de diffraction (degré).

On utilise un diffractomètre Bruker D8 Avance A25 (Figure II.4), équipé d'un passeur d'échantillons comportant 6 tours de 15 positions, soit une capacité de 90 échantillons. Un faisceau de rayons X généré par une anticathode en Cu passe par une fente de divergence et arrive sur l'échantillon. Les rayons diffractés par l'échantillon traversent ensuite une fente anti-diffusion et une fente de détecteur, placées devant le détecteur. Le détecteur, de type Lynxeye 192 pistes, sélectionne la raie  $\text{Cu}_{K\alpha(1+2)}$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$  et mesure l'intensité relative à chaque angle  $\theta$ . Les fentes de divergence et les fentes d'anti-diffusion variables automatiques permettent de favoriser la résolution angulaire ou l'intensité du faisceau en fonction de l'échantillon.

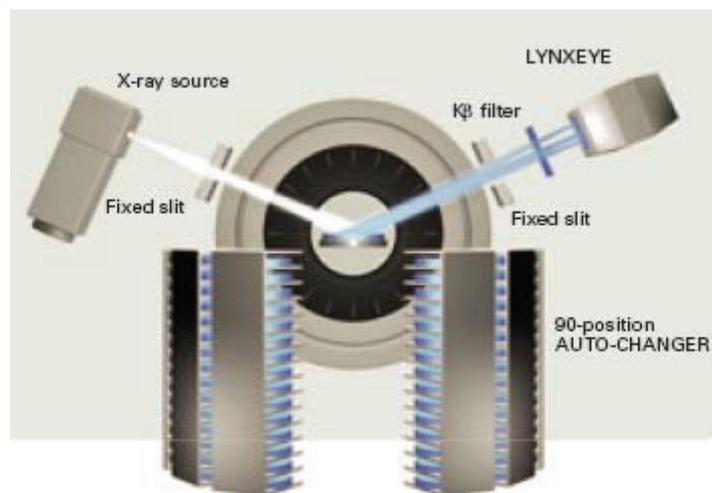


Figure II.4 : Schéma du diffractomètre Bruker D8 Avance A25.

Le but de cette étude est de déterminer les phases cristallines des supports et les modifications des catalyseurs après la réaction.

La taille des cristallites de métal ou de support des catalyseurs a été estimée à partir de la largeur, à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X, en utilisant l'équation de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

où :  $\tau$  : taille moyenne des particules de la phase de l'étude (m),

$K$  : constante de Scherrer (0,89),

$\lambda$  : longueur d'onde utilisée (1,54184 Å),

$\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (radian),

$2\theta$  : angle de diffraction (degré).

Cependant, lorsque la taille des cristallites est trop petite et la dispersion des particules du métal est homogène, le pic de diffraction est très faible, la hauteur du pic ne peut pas alors être déterminée.

La taille des cristallites est également calculée par méthode Rietveld. Elle consiste à simuler un diffractogramme, puis à ajuster les paramètres de ce modèle pour qu'il soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. En ce qui concerne les catalyseurs supportés, le support est représenté, soit par une fonction polynomiale ajustable, soit par le diffractogramme expérimental du support. L'algorithme d'ajustement minimise une fonction  $M$  qui analyse la différence entre le profil calculé  $y$  (calc) et le profil expérimental  $y$  (obs). Rietveld définit une telle fonction minimisée comme suit (méthode des moindres carrés)

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2 \quad (2.3)$$

où  $W_i$  : poids statistique du point  $i$ ,

$c$  : facteur d'échelle global tel que  $y^{calc} = cy^{obs}$ ,

$y_i$  : Intensité.

### II.2.3.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les catalyseurs au Ru et au Pt sont observés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur un appareil JEOL 2010 (200kV, cathode LaB6, pouvoir de résolution 0.19 nm entre points et 0.14 nm en franges de réseau) (Figure II.5). Un faisceau électronique produit par un canon à électrons est focalisé sur l'échantillon. Les raies d'émission X émises

dépendent de la nature de l'échantillon. Pour identifier les éléments de l'échantillon, il faut effectuer une dispersion en énergie du faisceau de rayons X émis (EDX). Ces raies sont captées avec un détecteur spécifique. Il s'agit d'un détecteur de rayons X (Link d'Oxford) relié à une plateforme de microanalyse (ISIS d'Oxford Instruments). Il peut mesurer l'énergie de chaque rayon X avec une bonne précision. Cette technique permet d'identifier la présence de différents métaux et d'accéder à leur composition relative. Celle-ci est déterminée à partir d'échantillons de référence.

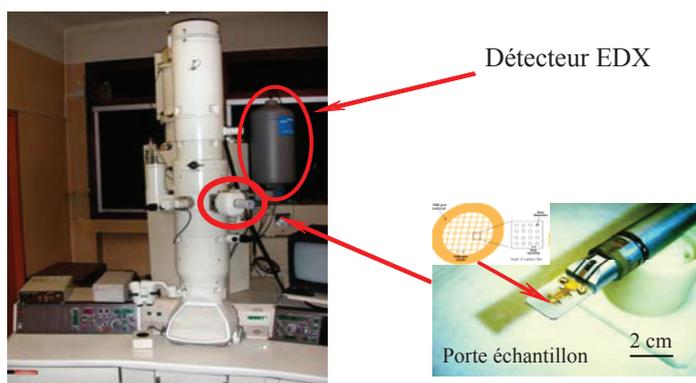


Figure II.5 : Microscope électronique à transmission (MET) JEOL 2010 (LaB6).

Il y a deux méthodes de préparation des échantillons. Le choix dépend du catalyseur préparé.

La première est la méthode d'observation en « direct ». L'échantillon est mis en suspension dans l'éthanol et dispersé aux ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un mince film de carbone. La grille et l'échantillon sont ensuite séchés sous une lampe infrarouge avant l'observation dans le microscope. L'intensité de l'onde transmise dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la nature des atomes dans la zone observée.

Dans le cas où il y a une faible différence de numéro atomique entre le support et le métal (par exemple Zr et Ru) le contraste serait très faible en observation en « direct ». L'observation des particules est alors obtenue en utilisant la méthode de préparation par « réplique extractive ». Une goutte de l'échantillon mis en suspension dans l'éthanol est déposée sur une lamelle de mica. Après séchage, la dispersion de poudre de catalyseur est recouverte d'un film de carbone. La lamelle de mica est plongée dans une solution contenant un mélange d'eau, d'acétone et d'acide fluorhydrique. Cette solution permet de dissoudre le support sans dissoudre les particules de métal, ce qui permet de conserver leur morphologie, leur taille et leur dispersion. En effet, les particules métalliques restent collées au film de carbone. Ce dernier est ensuite déposé sur une grille de cuivre pour observation dans le microscope.

Cette technique nous permet d'observer la répartition et la taille des particules métalliques du catalyseur.

### II.2.3.3 Surface BET

Un appareil automatisé ASAP 2020 de Micrométries (Figure II.6) utilise des techniques de sorption d'azote pour la détermination de la surface spécifique (BET) et la microporosité des échantillons. Avant la mesure, le solide est dégazé sous vide à 250°C pendant 3 h pour désorber le solide. La manipulation pour la mesure de  $S_{\text{BET}}$  est effectuée dans l'intervalle de pression relative ( $P/P^\circ$ ) de 0,05 à 0,3. Le résultat est calculé automatiquement par le logiciel installé sur l'appareillage.



Figure II.6 : Appareil ASAP 2020.

Le principe de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) repose sur l'équation :

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0} \quad (2.4)$$

où  $P_0$  : pression de saturation (mmHg),

$P$  : pression d'adsorption (mmHg),

$V$  : volume de gaz adsorbé ( $\text{cm}^3$ , CNTP),

$V_m$ : volume de gaz correspondant à une monocouche adsorbée à la surface du solide,

$C$  : constant.

En traçant  $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ , on peut déterminer la valeur de  $V_m$  et  $C$ . Avec  $V_m$ , la relation

entre la surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) et  $V_m$  ( $\text{cm}^3$  CNTP) est décrite par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N W_m}{V_0} \quad (2.5)$$

où  $N$  : numéro d'Avogadro,

$W_m$  : la surface occupée par une molécule adsorbée en monocouche,

$V_0$  : volume de 1 mole de gaz dans les conditions de gaz parfait ( $V_0 = 22,4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Pour l'adsorption de l'azote à  $-196^\circ\text{C}$ , la surface spécifique est calculée par la relation :

$$S_{BET} = 4,35V_m \quad (2.6)$$

Elle est exprimée en  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

#### II.2.3.4 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de déterminer la teneur réelle en phase active et de vérifier la stabilité des catalyseurs dans les conditions de l'OVHC (lixiviation) par analyse de la phase liquide pendant et à l'issue de la réaction.

Les échantillons sont analysés au service d'Analyse de l'IRCELYON par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) après minéralisation par attaque acide. Ces analyses sont réalisées sur un appareil ACTIVA de la marque Horiba JOBIN YVON.

Le système optique de dispersion utilise la technologie des réseaux holographiques qui procure à la fois une haute luminosité, une haute pureté optique et une excellente résolution. En effet les deux réseaux qui équipent l'ACTIVA disposent respectivement d'une gravure à 4343 et 2400 traits/mm. Ils permettent de couvrir le domaine spectral 160-800 nm. Pour l'analyse des éléments ayant une longueur d'onde d'émission plasma inférieur à 190 nm, l'enceinte optique est purgée à l'azote. Le système de détection de photons utilise une caméra CCD de type mégapixels (2048\*512 pixels) conçue spécifiquement pour des applications de spectrométrie.

Pour l'analyse des catalyseurs solides au Pt, ils sont mis en solution dans de l'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de l'eau régale et de l'acide HF dans un bécher. Puis, les suspensions sont chauffées à  $150^\circ\text{C}$

pour évaporation maximum. Ensuite, les solides sont repris par HCl. L'élément au Pt est mesuré aux longueurs d'onde de 214,4 et 265,9 nm.

Pour l'analyse des catalyseurs solides au Ru, il faut les mettre en solution dans les acides H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub> dans une bombe en téflon. La suspension est chauffée à 150°C pendant une nuit. Ensuite, le tout est repris par HCl. L'élément au Ru est mesuré aux longueurs d'onde de 240 et 267,9 nm.

Remarque : Lors de l'attaque à l'acide nitrique, il y a possibilité de formation d'un oxyde de ruthénium insoluble (RuO<sub>2</sub>) pour les catalyseurs au Ru supportés.

La teneur en métaux en solution aqueuse (Ru, Pt) au cours ou à l'issue de la réaction est également mesurée.

## II.3 REACTEURS

Deux types de réacteurs sous pression sont utilisés pour la réaction d'OVH: un réacteur fermé discontinu et un réacteur continu

### II.3.1 Réacteur batch

#### II.3.1.1 Description

Le réacteur discontinu utilisé pour les tests catalytiques permet de comparer rapidement l'activité des catalyseurs en OVHC. Ce réacteur (Figure II.7), de volume total de 300 mL, est constitué d'Hastelloy C22 (56% Ni, 22% Cr, 13% Mo, 1% d'autre). Il peut travailler jusqu'à 250°C et 250 bar.

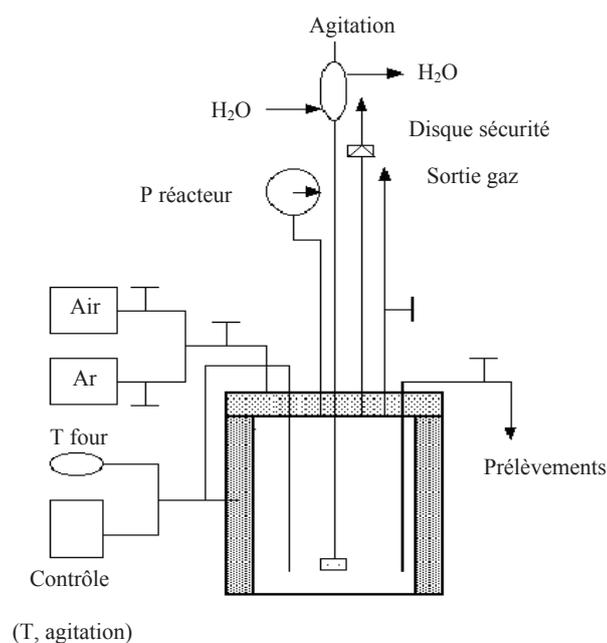


Figure II.7 : Schéma du réacteur batch.

### II.3.1.2 Protocole expérimental

Un volume de 150 mL de la solution étudiée et une masse de 0,5 g de catalyseur sont introduits dans l'autoclave. Le réacteur est bien fermé et purgé 3 fois à l'argon sous agitation. Un prélèvement de 1,5 mL est effectué pour analyser l'effluent initial. Puis, le réacteur est chauffé sous pression de gaz inerte et sous agitation ( $1200 \text{ tours min}^{-1}$ ). Lorsque la température de travail est obtenue, le réacteur est pressurisé avec l'air jusqu'à la pression totale désirée. Cette pression correspond à la somme des pressions d'argon, d'eau et d'air. Deux prélèvements avant et après l'introduction d'air sont effectués pour comparer les différentes valeurs autour du temps 0.

Au cours de la réaction, des échantillons de l'ordre de 1,5 mL sont régulièrement prélevés dans des tubes en polypropylène. Lors de chaque prélèvement, une petite quantité de gaz est libérée et de l'air est réintroduit pour rester à pression constante.

A la fin de la réaction, le four est retiré du réacteur, et celui-ci est refroidi rapidement. Le ciel du réacteur est purgé avant ouverture du réacteur.

Le milieu réactionnel est filtré sur filtre  $0,45 \mu\text{m}$  Millipore Durapore hydrophile (HVLP) et stocké dans le frigo. Le solide est lavé à l'eau, séché une nuit à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  et stocké dans un flacon.

## **II.3.2 Réacteur continu**

### **II.3.2.1 Description**

Un réacteur continu, fonctionnant sous pression en régime ruisselant a été utilisé pour des études de stabilité des catalyseurs.

La solution aqueuse à traiter et le gaz oxydant (air) sont mélangés et passent sur le lit catalytique immobilisé au centre du four. Le réacteur fonctionne sous pression en régime ruisselant à co-courant descendant. Ce type de réacteur permet de vérifier la stabilité du catalyseur sur des temps beaucoup plus longs que le réacteur discontinu (de l'ordre de plusieurs semaines). Le schéma de fonctionnement de ce réacteur est décrit dans la Figure II.8.

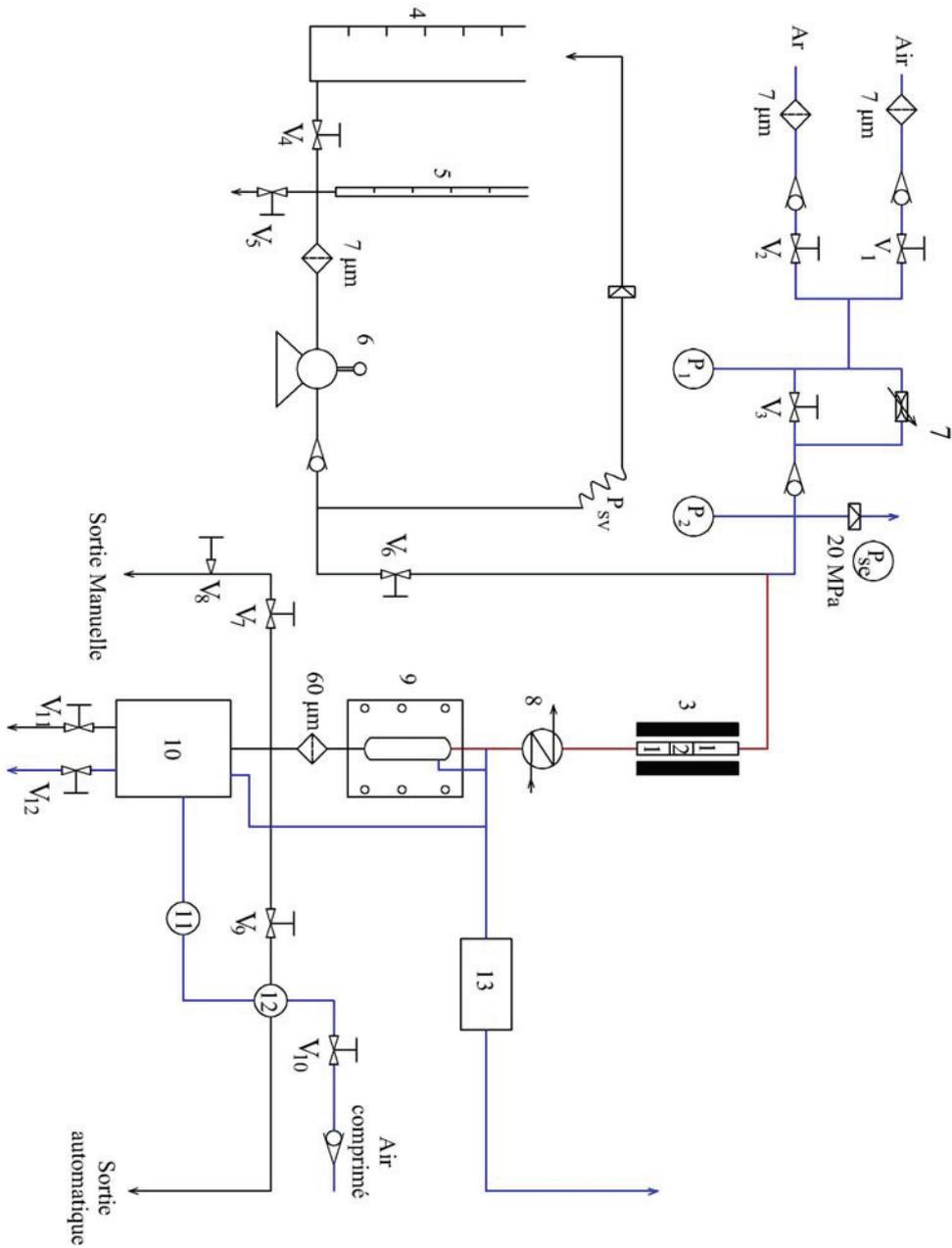
Le système comprend quatre parties : le réacteur, l'alimentation liquide, l'alimentation gaz et la séparation gaz - liquide.

#### **II.3.2.1.1 Le réacteur**

Le réacteur est un cylindre en Hastelloy C22, de 15 cm de longueur, de 15,2 mm de diamètre externe et de 10 mm de diamètre interne. Il est rempli de billes de SiC de diamètre 1,5 mm et de grains de catalyseur de diamètre compris entre 0,8 et 1,2 mm. Cette garniture est immobilisée dans le cylindre par des frittés en inox maintenus par des écrous. Le réacteur est installé dans un four. Les températures du four et du lit catalytique sont mesurées par des thermocouples, dont l'un placé dans un doigt de gant pour le lit catalytique, la température du four est maintenue par un régulateur.

#### **II.3.2.1.2 Alimentation liquide**

L'alimentation en liquide se fait par une pompe CLHP Shimadzu LC-10AS reliée à un réservoir de 2 L. La pompe autorise des débits de 0,01 à 9,99 mL min<sup>-1</sup>. Une soupape de sécurité est prévue pour reverser de la solution dans le réservoir en cas de surpression en aval.



- 1 : Billes de SiC  
 2 : Lit catalytique  
 3 : Four  
 4 : Réservoir liquide  
 5 : Tube gradué  
 6 : Pompe liquide  
 7 : Débit mètre régulateur  
 8 : Réfrigérant à l'eau  
 9 : Séparateur gaz – liquide  
 10 : Bailey  
 11 : Consigne Pyromat 320S  
 12 : Vanne Kammer  
 13 : Déverseur gaz  
 $P_1$  : Pression à l'entrée  
 $P_2$  : Pression dans le réacteur  
 $P_{SE}$  : Soupape de sécurité du gaz  
 $P_{SV}$  : Soupape de sécurité du liquide  
 $V_i$  : Vanne i  
 — ligne de gaz  
 — ligne de liquide  
 — Ligne du mélange de gaz et liquide

Figure II.8 : Schéma du réacteur continu.

### II.3.2.1.3 Alimentation gaz

Le débit d'air est assuré par un débitmètre régulateur Brooks à  $5 \text{ NL h}^{-1}$ . Les pressions avant et après le régulateur sont affichées par des manomètres. Un système de court-circuit permet de contourner le régulateur et de faire monter rapidement la pression dans le réacteur. Un disque de rupture cède en cas de surpression.

### II.3.2.1.4 Séparation gaz-liquide

Après avoir traversé le lit catalytique, le liquide et le gaz sont refroidis grâce à un réfrigérant à eau et sont séparés dans un réservoir de 2000 mL. Les gaz y sont détendus à la pression atmosphérique à l'aide d'un déverseur à membrane dont le réglage va permettre de déterminer la pression de travail. La pression différentielle de la colonne du liquide dans le séparateur est mesurée par un manifold trois voies (Bailey 10) et convertie en un signal électrique. Ce signal est envoyé au régulateur Pyromat 320S qui va réguler une vanne électro-pneumatique Kammer asservie. Si la pression différentielle est trop élevée, la vanne augmente son ouverture pour libérer plus de liquide. Au contraire, si elle est trop faible, la vanne se referme. Le liquide peut également être soutiré à l'aide d'une vanne manuelle.

### II.3.2.2 Protocole expérimental

Un test catalytique habituel en OVHC continu se déroule comme décrit ci-dessous:

Le lit catalytique est préparé dans le réacteur qui est alors installé dans le four. L'étanchéité du système est vérifiée :

- le réacteur est mis sous une pression déterminée
- les vannes sont fermées
- la pression est suivie quelques heures

Si la pression ne varie pas, le système est considéré comme étanche.

Le réacteur est mis sous pression de travail (70 bar), sous débit d'air ( $5 \text{ NL h}^{-1}$ ) et le réservoir est rempli d'eau distillée (2 L). La pompe est mise en route avec un débit soutenu, ce qui va permettre de remplir le séparateur gaz - liquide. Le débit liquide de travail est de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Le four est mis à température de travail ( $190^\circ\text{C}$ ). Une fois le système à l'équilibre,

la pompe est arrêtée le temps de purger le réservoir et de le charger en effluent à traiter. L'eau du réfrigérant est mise en route.

Des prélèvements sont effectués régulièrement pour analyse du COT et du NT et éventuellement de la concentration des composés présents dans l'effluent. Au cours de la réaction, la solution liquide à la sortie automatique est récupérée pour un éventuel recyclage.

A la fin de la réaction, l'effluent est remplacé par de l'eau distillée. Au bout de quelques heures, le chauffage est arrêté, ainsi que le débit d'air. Le système est enfin dépressurisé et le catalyseur est récupéré pour analyses ultérieures.

## II.4 ANALYSES DES ECHANTILLONS LIQUIDES

### II.4.1 Carbone Organique Total (COT)

Le Carbone Organique Total (COT) est un des paramètres les plus importants du point de vue de la caractérisation des eaux usées.

#### II.4.1.1 Analyseur COT liquide (TOC-V<sub>CSH</sub>)

La mesure du COT est réalisée par un analyseur de carbone organique total de marque Shimadzu modèle TOC-V<sub>CSH</sub> (Figure II.9) disposant d'un module d'analyse d'azote total TNM-1 et d'un passeur automatique d'échantillons ASI-V.

La mesure du COT se fait par mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC). De l'acide chlorhydrique est ajouté à l'échantillon sous bullage d'air. Le carbone sous forme inorganique est transformé en CO<sub>2</sub> qui est purgé. Le carbone restant dans l'échantillon correspond au COT, qui est alors transformé en CO<sub>2</sub> par combustion de l'échantillon dans un four à 720°C sur catalyseur, sous un flux d'air. Le débit d'air, la pression et l'humidité dans le four sont contrôlés. L'air chargé en CO<sub>2</sub> est évacué du four, refroidi et asséché. La quantité de CO<sub>2</sub> est alors mesurée par un détecteur infrarouge. La calibration effectuée avec le potassium hydrogène phthalate (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(COOK)-COOH) permet de calculer la quantité de carbone total en fonction de l'aire du pic obtenu. Trois mesures sont effectuées et la moyenne est retenue.

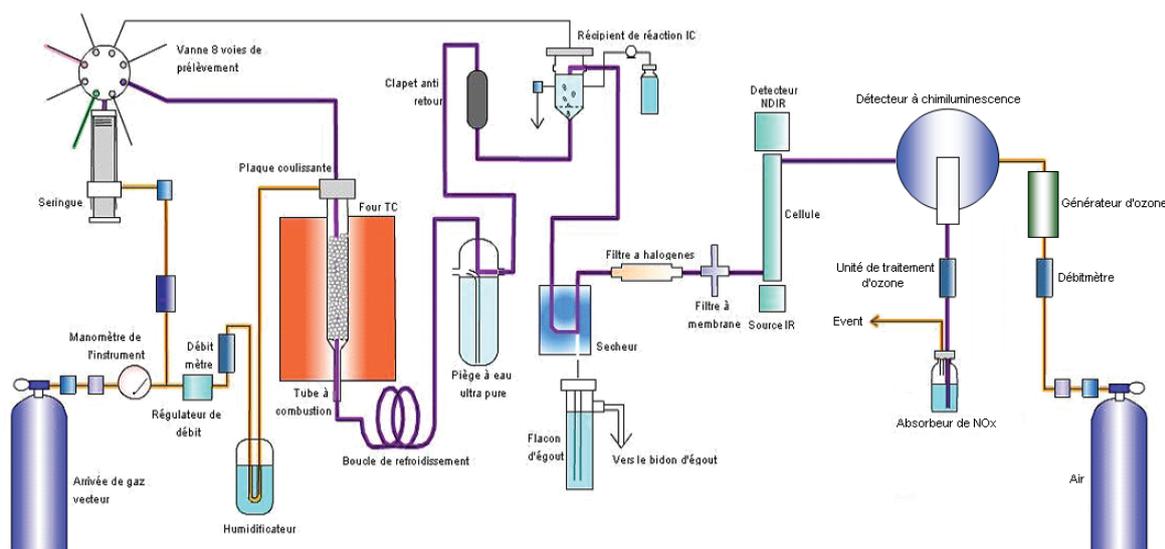


Figure II.9 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur COT Shimadzu TOC-VCSH équipé du module azote total TNM-1.

#### II.4.1.2 Analyseur COT solide

Les échantillons analysés par cette technique sont les catalyseurs après OVHC, dont on cherche à quantifier les composés organiques adsorbés.

La mesure du carbone total des échantillons solides est effectuée avec le module solide (SSM modèle 5000A) associé à l'analyseur de carbone organique total Shimadzu modèle TOC-5050A. La détermination en COT des échantillons solides se fait en deux parties, la mesure du carbone total (CT) et la mesure du carbone inorganique (CI).

##### II.4.1.2.1 Mesure du carbone total (CT)

Une quantité connue de solide est disposée dans une nacelle céramique. Elle est introduite dans un four à 900°C dans lequel se trouve une cellule en quartz contenant un catalyseur mixte Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sous un flux d'oxygène. Le carbone total est ainsi transformé en CO<sub>2</sub>, qui est entraîné vers le détecteur infrarouge. Le résultat est fourni en pourcentage massique de carbone total de l'échantillon.

#### II.4.1.2.2 Mesure du carbone inorganique (CI)

Une autre quantité connue de solide est disposée dans une seconde nacelle céramique. 2 mL d'acide phosphorique sont ajoutés à l'échantillon, qui est alors introduit dans un four à 200°C.

Ces conditions de pH et de température vont permettre la transformation du carbone inorganique en CO<sub>2</sub> qui est entraîné vers le détecteur. De même que pour le CT, un résultat en terme de pourcentage massique de carbone inorganique est alors obtenu. Le pourcentage massique en carbone organique total est obtenu par différence entre ces deux valeurs.

Les étalonnages externes permettent de calculer la quantité de carbone total en fonction de l'aire du pic obtenu. L'étalon utilisé pour le carbone total est le glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 40% en masse de carbone) et celui utilisé pour le carbone inorganique est l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>, 14,28% de carbone avec un oxydant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

#### II.4.2 Analyse de l'azote total (NT) liquide

L'analyseur COT liquide Shimadzu dispose également d'un module azote total (azote organique, ammonium, nitrites, nitrates) fonctionnant par chimiluminescence à 50°C. Les composés azotés sont transformés en NO dans le four catalytique. En sortie du détecteur infrarouge, l'échantillon gazeux est soumis à une ozonation. Grâce à l'ozone produit par le générateur intégré, NO est transformé en NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, forme excitée instable. Le retour vers l'état fondamental se fait de façon spontanée en émettant un photon. Les photons sont détectés et leur quantité est reliée à l'azote total contenu dans l'échantillon par calibration avec des étalons de nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>).

#### II.4.3 Chromatographie en phase liquide à haute performance

La concentration en acides carboxyliques formés au cours des oxydations peut être quantifiée par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP). Les caractéristiques de l'appareillage et les conditions d'analyse sont présentées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Conditions d'analyses CLHP utilisées.

Système	Chaîne chromatographique Shimadzu
Colonne	CarboSep Coregel 107H, colonne transgénomique pour acides organiques (mode d'exclusion ionique)
T de la colonne	40°C
Type de phase	stationnaire PS-DVB (Polymères de polystyrène-divinylbenzène) greffé par des groupements sulfoniques, chargée négativement
Détecteurs	réfractomètre RID-10A et barrette de diodes UV SPD-M10A (190-370 nm)
Lampe	deutérium L2D2
Pompe	pompe CLHP LC-10AD
Eluant	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,005N filtré et dégazé
Débit d'éluant	0,5 mL min <sup>-1</sup>
Injecteur	Injecteur automatique SIL-10AD
Volume d'injection	20 µL

L'identification d'un pic est faite en comparant le temps de rétention du composé à identifier avec celui du produit pur. La détermination du facteur de réponse de chaque molécule, après injection de solutions à différentes concentrations connues, permet la quantification.

#### II.4.4 Chromatographie Ionique

La chromatographie ionique est un processus qui permet la séparation des ions et des molécules polaires en fonction de leur charge. La séparation des composés est assurée par la phase stationnaire qui est une résine échangeuse d'ions. Ce support comprend des groupes fonctionnels ionisés (positifs ou négatifs) permettant la rétention.

Comme tout système de chromatographie, une chromatographe ionique comprend les éléments montrés dans la Figure II.10.

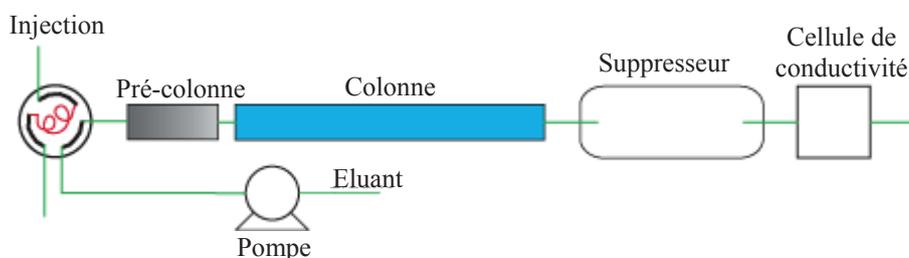


Figure II.10 : Schéma principal du chromatographe ionique.

Dans cette étude, la chromatographie ionique Métrohm Compact CI 881 Pro est utilisée pour doser de façon simple et rapide les ions contenus dans les échantillons tels que les ammoniums, les nitrites et les nitrates. L'appareil se compose de deux sous-systèmes, le premier dédié à l'analyse des anions (colonne Metrosep A supp5), le second à l'analyse des cations (colonne Metrosep C4). Quelques organes sont utilisés par les deux sous-systèmes comme la pompe CLHP, le détecteur conductimétrique et l'injecteur automatique (863 compact Autosampler). Les autres paramètres sont décrits dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 : Caractéristiques des colonnes et éluants utilisés en chromatographe ionique.

	<b>Cations</b>	<b>Anions</b>
Colonne	Metrosep C4 150x4 mm	Metrosep A supp5 150x4 mm
Phase stationnaire	Silicagel avec des groupes carboxylxyliques	polymère de résine (alcool vinylique) avec des groupes ammonium quaternaire
Eluant	1.7 mM HNO <sub>3</sub> et 0.7 mM d'acide dipicolinique C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub> X = H <sup>+</sup>	3,2 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et 1,0 mM NaHCO <sub>3</sub> X = HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Débit	0,9 mL min <sup>-1</sup>	0,7 mL min <sup>-1</sup>

L'échantillon à analyser (volume de 10 µL pour cations et 20 µL pour anions) est injecté en tête de colonne. La migration des espèces se fait selon leur affinité (capacité de l'ion à être plus ou moins retenu) pour la résine. La migration est assurée par l'éluant (acide pour le dosage des cations, basique pour le dosage des anions) injecté par la pompe.

En sortie de colonne chaque élément ainsi séparé donne un signal de conductivité, détectable par le conductimètre. L'amplitude du signal dépend de la conductivité équivalente de l'ion, de sa charge et de sa concentration.

Un étalonnage préalable avec des solutions de concentrations connues permet de déterminer les temps de rétention des différents éléments. Une courbe de calibration peut ainsi être établie. Il est ensuite aisé de déterminer les concentrations en solution dans un échantillon aqueux. Dans cette étude, les étalons suivants sont préparés à partir de solutions mères du cation (NH<sub>4</sub>COOH) et des anions (NaNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>2</sub>) en même concentration de 10 mM.

+ Cation  $\text{NH}_4^+$ 

Masse Sol. Mère $\text{NH}_4^+$ , g	Masse totale avec eau, g	$[\text{NH}_4^+]$ , mM	Aire du pic caractéristique du $\text{NH}_4^+$
0,044	10,08	0,044	0,101
0,084	10,11	0,083	0,192
0,287	10,03	0,286	0,652
0,511	10,59	0,482	1,103

+ Anions ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )

Masse Sol. Mère des anions, g	Masse totale avec eau, g	$[\text{NO}_3^-]$ , mM	$[\text{NO}_2^-]$ , mM	Aire du pic caractéristique du $\text{NO}_3^-$	Aire du pic caractéristique du $\text{NO}_2^-$
0,015	10,08	0,015	0,015	0,131	0,131
0,051	10,11	0,050	0,050	0,474	0,473
0,075	10,03	0,075	0,075	0,728	0,709
0,103	10,59	0,097	0,097	0,967	0,942

A partir des calibrations  $A = f(\text{Aire en } [\text{NH}_4^+] \text{ en mM})$ ,  $B = f(\text{Aire en } [\text{NO}_3^-] \text{ en mM})$  et  $C = f(\text{Aire en } [\text{NO}_2^-] \text{ en mM})$  (Figure II.11), on peut déterminer des équations qui donnent la relation entre la concentration des ions et l'aire des pics mesurés par l'appareillage.

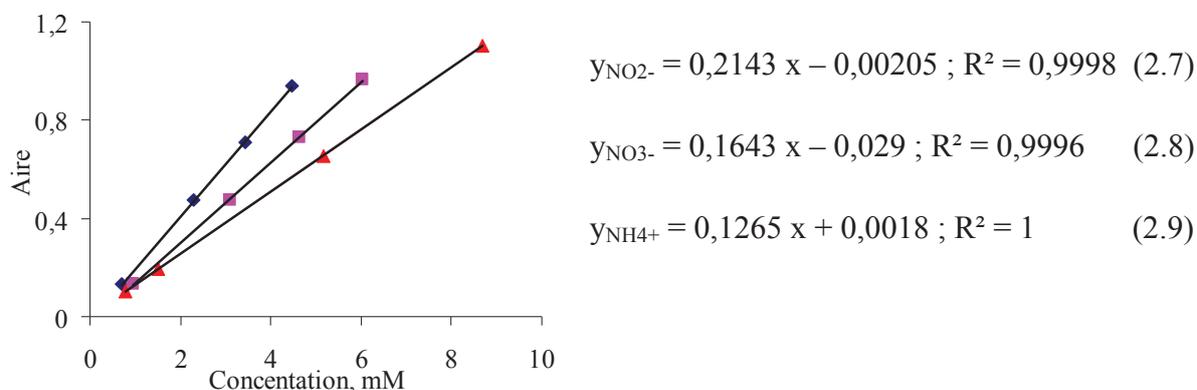


Figure II.11 : Calibrations de l'aire en fonction de la concentration des ions,  $\text{NO}_2^-$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{NH}_4^+$  ( $\blacktriangle$ ).

#### II.4.5 Analyses pH

Une mesure de pH est effectuée sur chaque échantillon prélevé au cours de l'oxydation. L'évolution du pH permet d'observer qualitativement entre autres la disparition des composés azotés ou la formation d'acides carboxyliques. Le pH donne donc une idée qualitative de

l'avancement de la réaction. Le pH a été mesuré avec une électrode constituée d'un fil d'Ag plongeant dans une solution saturée AgCl-KCl et d'une cellule pHM240 de Radiometer.

#### **II.4.6 Spectroscopie Ultraviolet visible (UV-vis) des solutions**

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) a été appliquée pour évaluer qualitativement la concentration des composés de départ qui présentent une absorption, mais également celle des composés formés par l'oxydation.

La spectroscopie UV-vis est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Le spectre électronique représente l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.

Un spectrophotomètre UV-Visible Perkin Elmer Lambda 35 a été utilisé pour cette étude. Avant chaque analyse, on effectue l'auto-zéro de l'appareil qui a pour but d'égaliser les valeurs des intensités transmises passant par la cellule de référence et par la cellule d'échantillon, toutes les deux étant remplies avec la même eau.

## II.5 REFERENCES

- [1] F. Hayase, S. B. Kim, H. Kato, *Agricultural and Biological Chemistry* **1986**, 50, 1951.
- [2] R. Borrelli, V. Fogliano, S. Monti, J. Ames, *European Food Research and Technology* **2002**, 215, 210.
- [3] Glucose-glycine model melanodins, Cost action 919 preparation of standard melanoidine,  
<http://www.if.csic.es/proyectos/COST919/Preparation%20of%20Reference%20Melanodin%20%287%29.PDF>, **accédée en 2012**.
- [4] E. C. Bernardo, R. Egashira, J. Kawasaki, *Carbon* **1997**, 35, 1217.
- [5] Bonne Chauffe, Distillation, <http://le-cognac.com/tout-savoir-sur-le-cognac/l-elaboration-du-cognac/la-distillation.html>, **accédée en 01/2013**.
- [6] Cognac news & analysis for consumer and Industry experts,  
<http://cognacs.wordpress.com/2010/06/07/cognac-distillation-process-the-two-stage-distillation-is-comprised-of-the-brouillis-followed-by-la-bonne-chauffe-animated-video/>, **2010**.
- [7] J. Barbier Jr, F. Delanoë, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *Journal of Catalysis* **1998**, 177, 378.
- [8] A. Pintar, J. Batista, T. Tišler, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 84, 30.
- [9] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr, P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today* **1996**, 29, 317.
- [10] J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, S. Durécu, *Journal of Catalysis* **1999**, 182, 129.
- [11] J. Mikulova, J. Barbier Jr, S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* **2007**, 251, 172.
- [12] D. P. Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 63, 68.
- [13] D. P. Minh, G. Aubert, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 73, 236.
- [14] D. P. Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 75, 71.
- [15] D. P. Minh, Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives : catalyseurs métaux nobles supportés, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, N° d'ordre : 116-2006 (Lyon, France), 2006.
- [16] N. Grosjean, Oxydation par voie humide catalytique d'effluents industriels : catalyseurs métaux nobles supportés, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, N° d'ordre : 21 - 2010 (Lyon, France), 2010.

# **Chapitre III :**

## **Caractérisation de catalyseurs**

Dans le chapitre de bibliographie, les catalyseurs aux métaux nobles au Ru et au Pt ont été décrits comme étant des catalyseurs très importants pour l'oxydation en voie humide. Des catalyseurs contenant environ 3% de métal, supportés sur  $\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$ ,  $\text{TiO}_{2\text{-P25}}$  et  $\text{ZrO}_2$  ont été préparés par imprégnation à sec. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à transmission (MET) et par leur surface spécifique (BET). Ainsi, les résultats de ces caractérisations sont rassemblés dans ce chapitre.

### III.1 DOSAGE DES QUANTITES DE METAL DEPOSEES SUR LE SUPPORT, DETERMINE PAR ICP-OES

Les quantités de métal déposées sur les catalyseurs sont analysées par l'analyse élémentaire ICP-OES (voir II.2.3.4). Pour chaque catalyseur, les analyses sont effectuées deux fois de manière indépendante. Les résultats sont montrés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Quantité de métal contenue dans les catalyseurs supportés.

Catalyseur	Quantité de métal déposé (% massique)
Ru/ $\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$	2,88 – 3,38
Pt/ $\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$	2,39 – 2,46
Pt/ $\text{TiO}_{2\text{-P25}}$	2,75 – 2,96
Pt/ $\text{ZrO}_2$	2,35 – 2,37

Les analyses montrent qu'il y a une quantité de l'ordre de 2,4% de Pt déposé sur les supports  $\text{TiO}_{2\text{-DT5}}$  et  $\text{ZrO}_2$ , respectivement. Environ 2,8% de Pt ont été déposés sur  $\text{TiO}_{2\text{-P25}}$ . Ainsi, la quantité de Pt déposée sur les supports mésoporeux est un peu inférieure à celle sur le support non poreux.

Par contre, la méthode n'est pas adaptée pour le dosage du Ru sur les oxydes de type  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . En effet, comme expliqué dans la partie II.2.3.4, lors de l'attaque acide (mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HNO}_3$ ) du catalyseur, il se forme en partie de l'oxyde de ruthénium  $\text{RuO}_2$  qui est insoluble. Les analyses effectuées montrent d'ailleurs un grand écart entre les deux mesures effectuées sur le Ru/ $\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$  (2,88 et 3,38%). Par la suite, nous estimerons que la totalité du sel mise en jeu, à savoir 3% a été déposée par imprégnation à sec, sachant que les solutions d'imprégnation ont été dosées par ICP-OES.

## III.2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les échantillons ont été analysés par DRX pour déterminer les phases cristallines des supports et estimer les tailles de cristallites des particules métalliques des catalyseurs préparés. La Figure III.1 présente les diffractogrammes des supports  $\text{TiO}_2\text{-DT51}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{ZrO}_2$ .

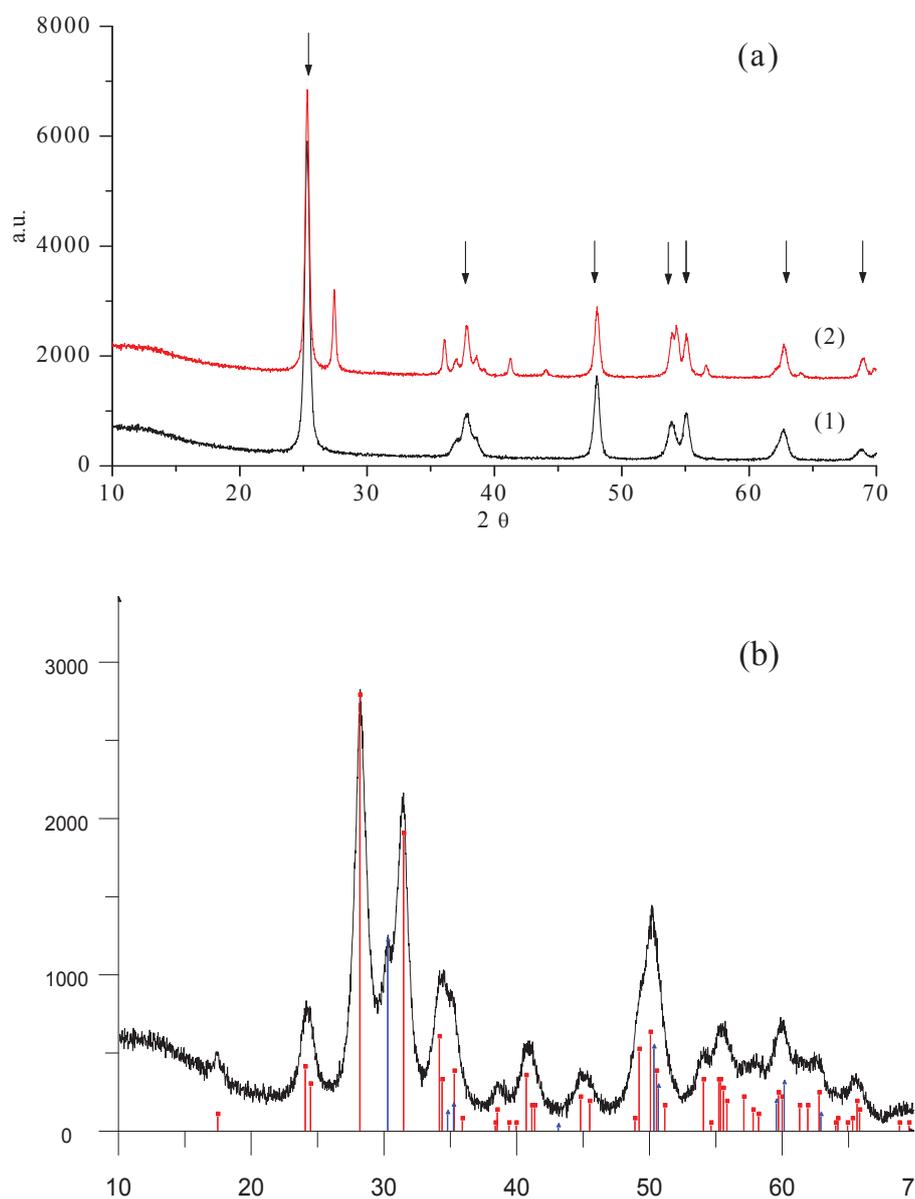


Figure III.1 : Diffractogramme des supports.

- a)  $\text{TiO}_2$  : (1)- DT51 ; (2)- P25 ; flèches : anatase, autres raies : rutile.  
 b)  $\text{ZrO}_2$  : (■) monoclinique, (▲) – tétragonale.

Le support  $\text{TiO}_2\text{-DT51}$  présente une unique phase cristalline anatase (Figure III.1a, ligne 1) alors que  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  présente les deux phases anatase et rutile (Figure III.1a, ligne 2).

La Figure III.1b montre que l'oxyde de zirconium contient majoritairement la phase monoclinique (91,7%) de  $ZrO_2$  ainsi que la phase tétragonale (8,3%) avec des tailles de cristallites de Pt d'environ 7-8 nm.

Les métaux actifs sont déposés sur ces supports par imprégnation à sec avec une solution aqueuse du sel métallique pour avoir une charge de 3% du métal sur le support dans tous les cas. Après le dépôt, ces catalyseurs sont réduits sous hydrogène à 300°C pendant 2 h. La Figure III.2 montre le spectre de diffraction des rayons X des catalyseurs après réduction.

Dans le cas des catalyseurs au ruthénium supportés, la raie de diffraction principale du ruthénium (à  $2\theta = 44^\circ$ ) n'est pas clairement visible. Cela signifie que les cristallites ont une petite taille. De plus, ces diffractogrammes montrent que les supports n'ont subi aucune modification au niveau de leurs phases cristallites après l'imprégnation et la réduction du métal.

Les raies de diffraction principale du platine (à  $2\theta = 40^\circ$ ) apparaissent sur le diffractogrammes de Pt supporté sur  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  sous forme de pics de faible intensité et de grande largeur à mi-hauteur. Le calcul de taille des cristallites n'est pas possible par la méthode de Scherrer parce que le pic n'est pas assez résolu. Seule la méthode de Rietveld permet donc de donner une taille approximative : le catalyseur Pt/ $TiO_{2-P25}$  contient environ 74% d'anatase avec une taille de 19 nm ; environ 23% de rutile avec une taille de 29 nm et environ 3% de platine avec une taille de 4 nm. La taille des cristallites de platine est la même sur  $TiO_{2-DT51}$ . Pour le catalyseur Pt/ $ZrO_2$ , la taille de platine est d'environ 4 nm, (environ 88,5% de phase monoclinique avec 7 nm et environ 8,5% de phase tétragonale avec 6-7 nm).

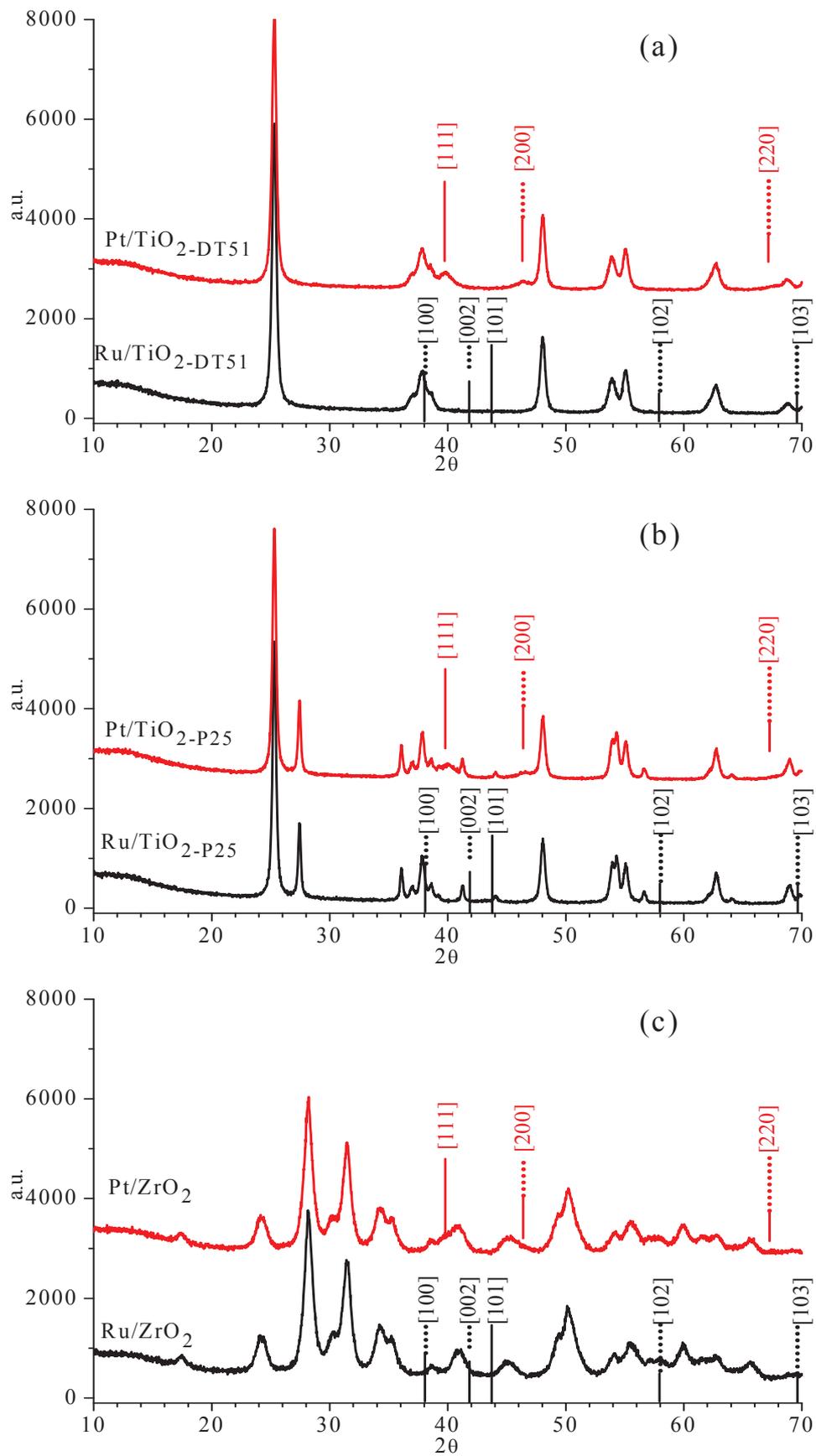


Figure III.2 : Diffractogrammes des catalyseurs : Ru et Pt supportés sur TiO<sub>2</sub>-DT51 (a), Ru et Pt supportés sur TiO<sub>2</sub>-P25 (b), Ru et Pt supportés sur ZrO<sub>2</sub> (c).

### III.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

L'étude par MET permet de connaître la distribution en tailles des particules métalliques des catalyseurs supportés, et de vérifier les résultats présentés auparavant par la DRX.

Des images caractéristiques des catalyseurs au Ru sur les trois supports sont présentées dans les Figures III.3 à 7, en direct ou sur des répliques.

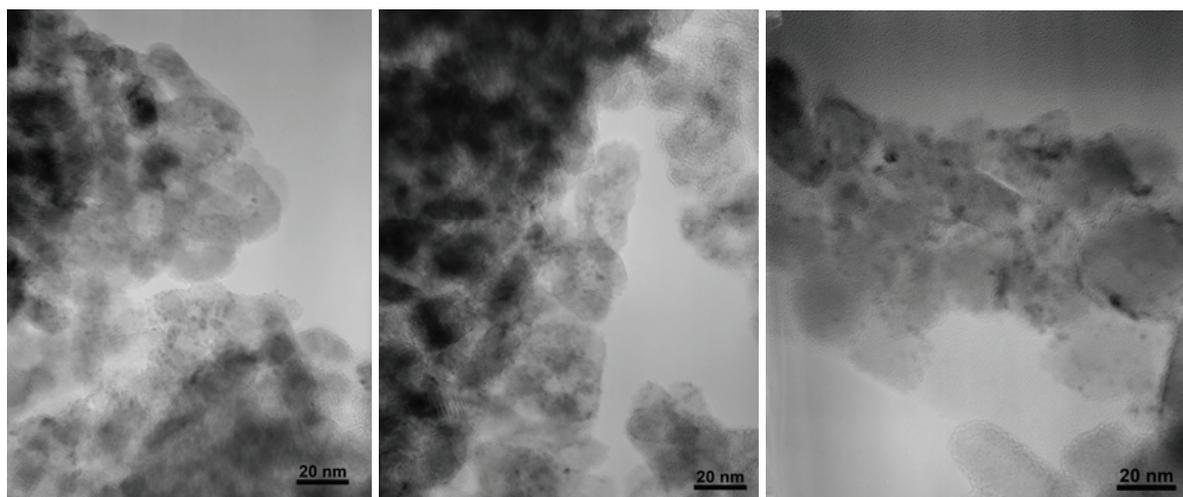


Figure III.3 : Images MET de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51 en direct.

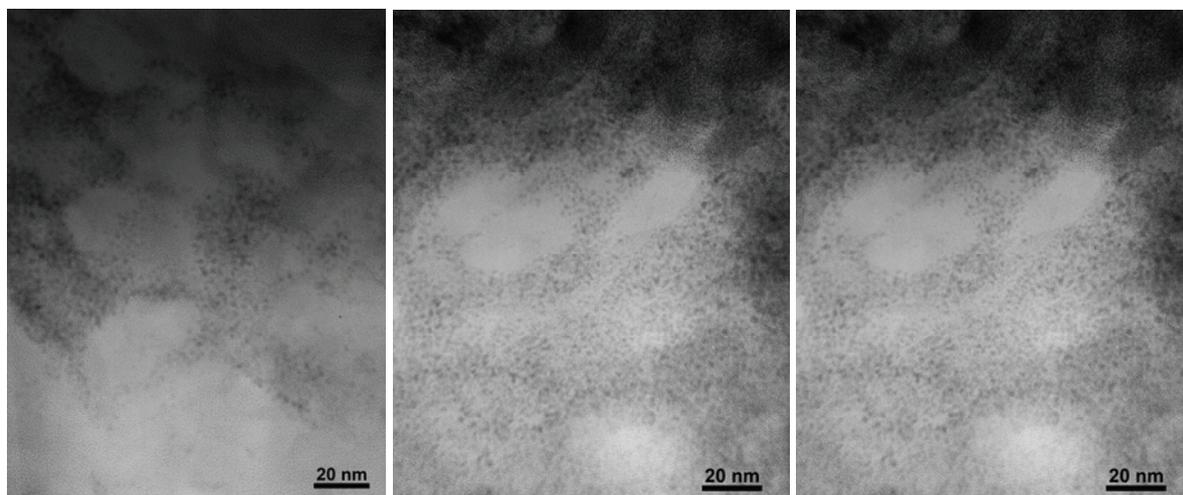
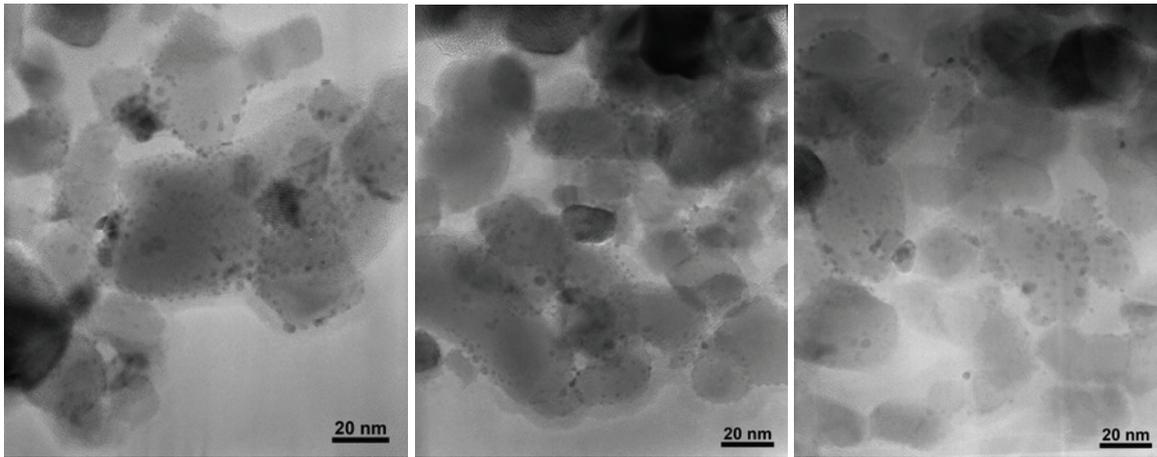
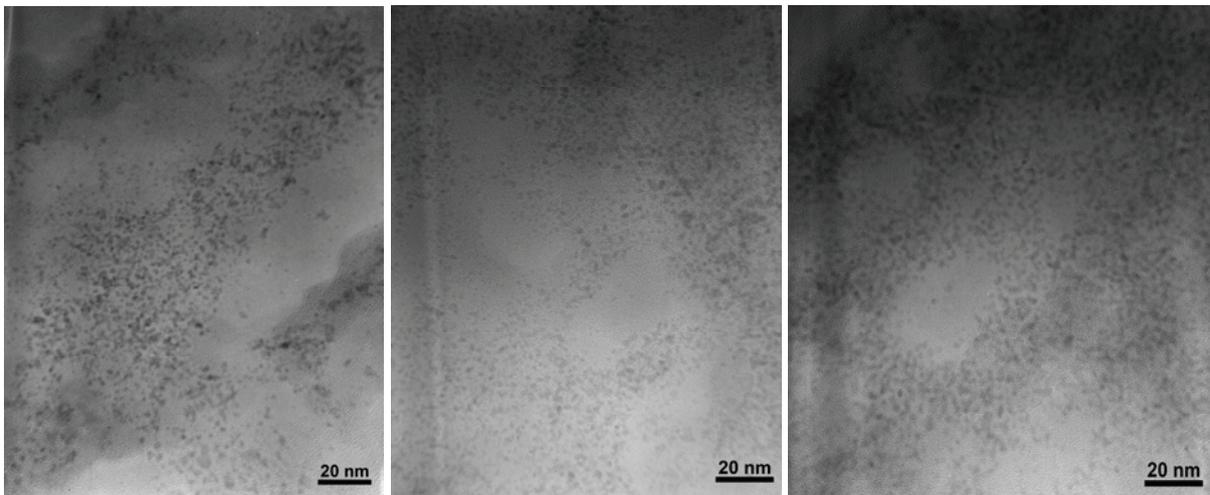


Figure III.4 : Images MET de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51 (répliques).

Figure III.5 : Images MET de Ru/TiO<sub>2-P25</sub> (répliques).Figure III.6 : Images MET de Ru/ZrO<sub>2</sub> (répliques).

L'observation de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> par la méthode « directe » montre que les particules de Ru sont assez uniformément réparties sur TiO<sub>2-DT51</sub> (Figure III.). La taille de particules des Ru est bien visible dans la Figure III. montrant des clichés des « répliques ». La taille des particules de Ru est homogène.

De la même façon, le Figure III. et la Figure III. montrent que des particules de Ru sont observées avec une répartition homogène de ces particules sur TiO<sub>2-P25</sub> et ZrO<sub>2</sub>.

La distribution en tailles des particules de Ru est mesurée à partir de toutes les images qui sont prises par MET (environ 10 images). Pour chaque catalyseur, la statistique est réalisée avec plus de 600 particules métalliques. La distribution en tailles des particules de Ru sur les différents supports est présentée dans la Figure III..

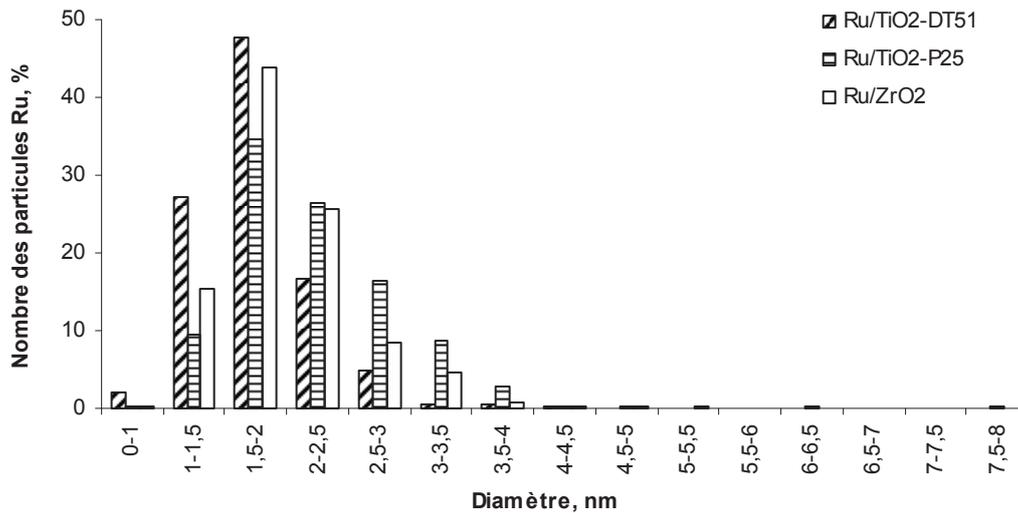


Figure III.7 : Distribution en tailles des particules métalliques des catalyseurs au Ru.

Les résultats montrent que le diamètre de la plupart des particules de Ru se trouve dans l'intervalle de 1 – 4 nm. Le nombre de petites particules de Ru sur TiO<sub>2</sub>-DT51 est beaucoup plus important que sur les deux autres supports. Pour le catalyseur supporté sur Ru et TiO<sub>2</sub>-P25, il y a une très faible proportion de plus grosses particules (jusqu'à 8 nm), ceci n'a pas été observé dans les cas des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub>-DT51 et ZrO<sub>2</sub>.

Les tailles moyennes des particules de Ru sur TiO<sub>2</sub>-DT51, TiO<sub>2</sub>-P25 et ZrO<sub>2</sub> sont de 1,7 nm ; 2,2 nm ; 2,0 nm, respectivement.

L'étude des catalyseurs de Pt sur TiO<sub>2</sub>-DT51 et ZrO<sub>2</sub> est présentée dans les Figures 8 et 9.

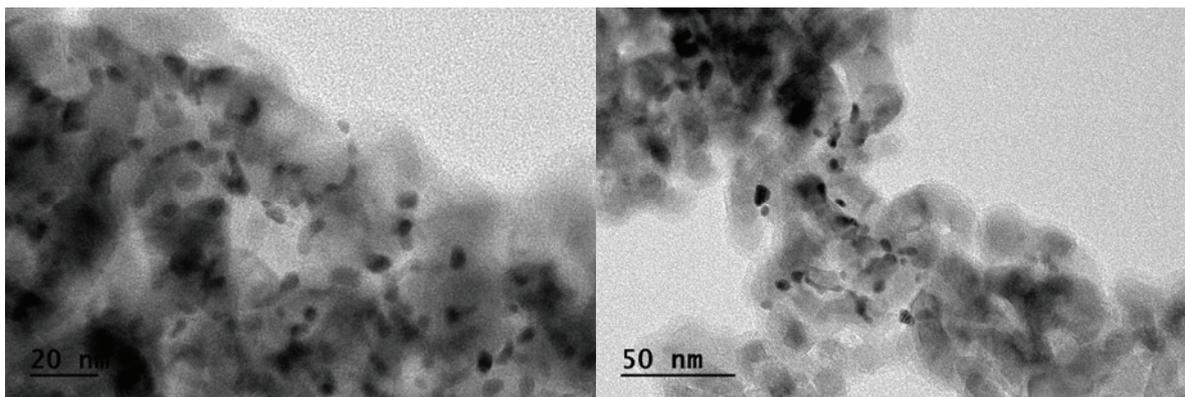


Figure III.8 : Images MET de Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51 (répliques).

Les particules de Pt dans Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51 préparé par imprégnation à sec sont réparties sur une gamme de tailles plus large (2,5 – 7 nm). Les particules de Pt sur TiO<sub>2</sub>-DT51 ne sont pas très nettes sur les clichés de microscopie, et leurs tailles ne sont pas données de façon précise. La taille moyenne des particules de Pt est d'environ 5 nm. Ainsi, comme montré dans les clichés

de MET, des particules de Pt sont regroupées en formant des zones d'agglomération des particules.

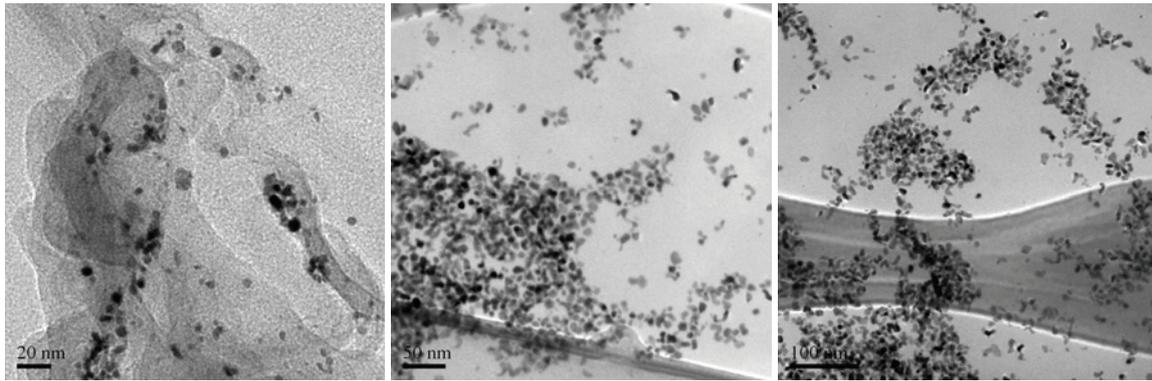


Figure III.9 : Images MET de Pt/ZrO<sub>2</sub> (répliques).

Les images des répliques de Pt/ZrO<sub>2</sub> montrent que les particules de Pt sont petites, mais la répartition de ces particules n'est pas homogène. Dans la Figure III.9, les particules observées se trouvent dans une gamme de tailles comprise entre 2,5 et 6 nm. Avec les échelles plus grandes, on observe un regroupement des particules par 2, 3 ou même plusieurs et on trouve aussi des particules plus grosses qui possèdent une taille jusqu'à 16 nm. La Figure 10 donne la distribution en tailles des particules métalliques du catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub>. La présence des particules de Pt est bien vérifiée par détecteur EDX.

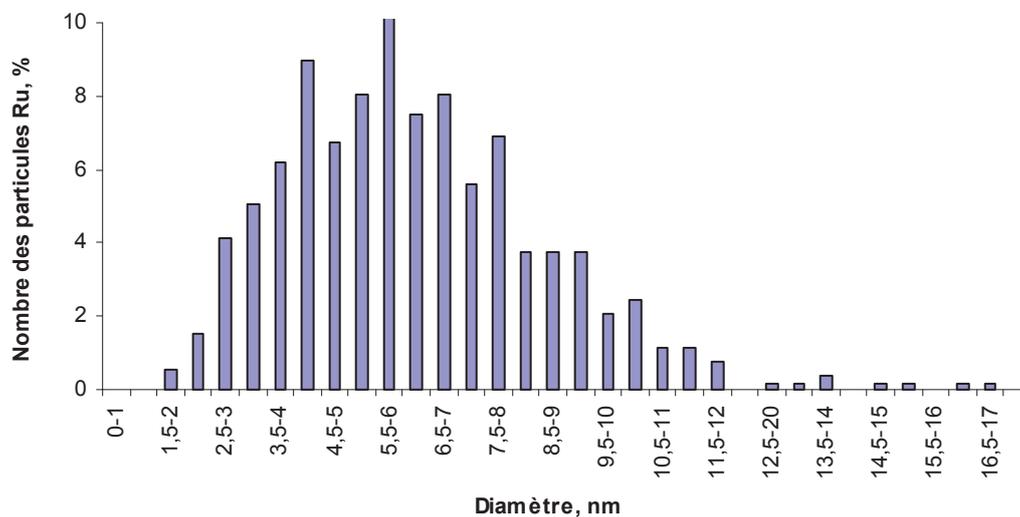


Figure III.10 : Distribution en taille en fonction du nombre des particules métalliques du catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub>.

Les particules de Pt/ZrO<sub>2</sub> observées sur toutes les photos MET se trouvent dans la gamme 2,5 – 9 nm avec une statistique sur 480 particules. Le diamètre moyen des particules de Pt sur ZrO<sub>2</sub> est d'environ 6,2 nm. Cette taille est plus importante que la taille de cristallites calculée à partir de la DRX (4 nm).

Les résultats montrent que les particules de Pt sont plus grandes que celles de Ru. La distribution des particules de Pt est également moins homogène que celle des particules de Ru.

### III.4 SURFACE SPECIFIQUE (BET)

Quelques caractéristiques des catalyseurs, à savoir la surface (BET), la taille des particules (DRX, MET) et le diamètre des pores (BET) sont résumées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques des supports et des catalyseurs.

Catalyseur	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Diamètre des pores (nm)	Taille des particules (par DRX, nm)	Taille des particules (par MET, nm)
Ru/ $\text{TiO}_2\text{-DT51}$	99	12	< 2	1,9
Pt/ $\text{TiO}_2\text{-DT51}$	94	14	4,3	-
Pt/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$	-	-	4,0	-
Pt/ $\text{ZrO}_2$	-	-	3,9 – 4,4	7

- : non analysé.

L'analyse des isothermes d'adsorption - désorption des catalyseurs Pt/ $\text{TiO}_2\text{-DT51}$  et Ru/ $\text{TiO}_2\text{-DT51}$  montre que le dépôt de métal a modifié légèrement les surfaces spécifiques par rapport à celle du support ( $92 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Elles sont de 94 et  $99 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , un peu plus élevé pour le catalyseur au ruthénium avec une meilleure dispersion (DRX, MET).

L'analyse des isothermes d'adsorption - désorption donne aussi le diamètre moyen des pores des catalyseurs. Les diamètres moyens des mésopores des catalyseurs au Ru et Pt supportés sur  $\text{TiO}_2$  (12 et 14 nm, respectivement) ne sont pas très différents de celui du support  $\text{TiO}_2\text{-DT51}$  (9 nm – donné par le fournisseur). Ces différences peuvent être expliquées par les erreurs d'analyse.

### III.5 CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS MIS EN FORME

Pour les tests en réacteur continu, les deux catalyseurs à base des métaux ruthénium et platine, sont déposés par imprégnation à sec sur le support  $\text{TiO}_2\text{-G}$  qui est sous forme de grains de taille comprise entre 0,8 et 1,2 mm avec les mêmes sels précurseurs utilisés que sur le support

sous forme de poudre. Les solides sont réduits dans la même cellule selon la même procédure de réduction que pour les catalyseurs en poudres. Avant les analyses, ces catalyseurs grains sont bien broyés en poudre. Les diffractogrammes DRX sont présentés dans la Figure III.11 pour les deux catalyseurs en grains.

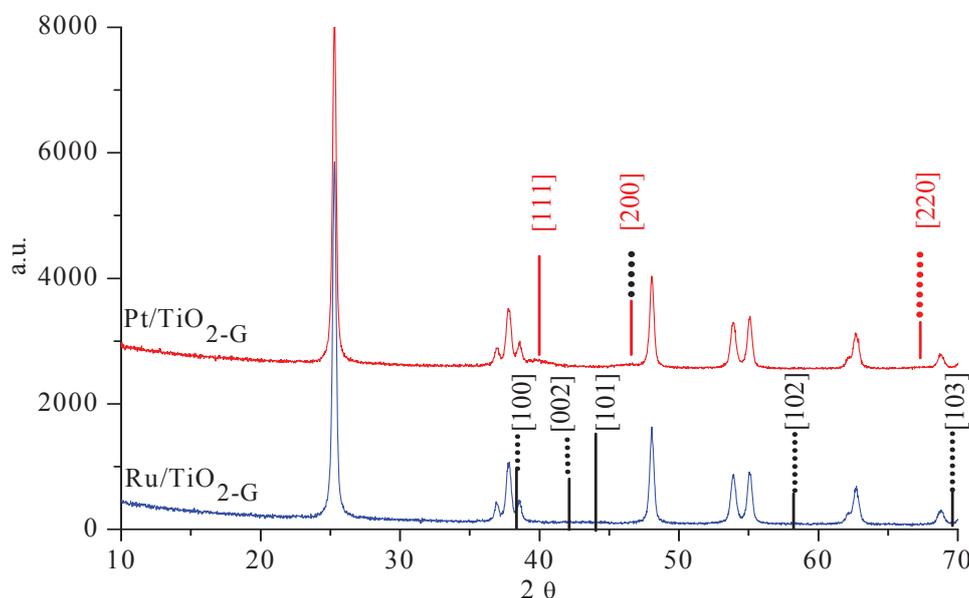


Figure III.11 : Diffractogrammes des catalyseurs Pt/TiO<sub>2-G</sub> et Ru/TiO<sub>2-G</sub> utilisés en réacteur continu.

En ce qui concerne le catalyseur au Ru supporté, on ne voit que les pics caractéristiques de la phase anatase du support. Les trois raies aux environs de  $2\theta = 37 - 39^\circ$  sont plus nettes que celles pour le support en poudre TiO<sub>2-DT51</sub> ; les cristallites du support grain sont plus parfaites que celles du support en poudre. De plus, aucune raie caractéristique du Ru n'a été observée, ce qui augure la petite taille de ces cristallites du Ru ainsi que la bonne dispersion du Ru. Par contre, dans le catalyseur au Pt, les raies attribuables au Pt [111] à  $2\theta = 40^\circ$  sont très petites et larges. La taille des cristallites de Pt est estimée à moins de 4 nm. Les surfaces spécifiques et la quantité de métal déposée sur ces catalyseurs sont présentées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Les paramètres caractéristiques des catalyseurs mis en forme.

catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Quantité de métal actif sur le support (% massique)
TiO <sub>2-G</sub>	41 (fourni)	0
Pt/TiO <sub>2-G</sub>	42	2,97 – 3,07
Ru/TiO <sub>2-G</sub>	52	nm

nm : ne peut pas être mesurée par ICP-OES après minéralisation du catalyseur.

L'analyse élémentaire par ICP-OES montre que la teneur réelle en phase active platine est de 3% sur le support mis en forme, ce qui correspond à la quantité souhaitée (3% Pt). Comme les catalyseurs au Ru en poudre, la quantité de Ru n'est pas analysée. On considérera que tout le Ru a été déposé.

Le dépôt du métal, tout comme pour les catalyseurs en poudre, augmente la surface spécifique des solides. Rappelons que tous les solides en grains (support, catalyseur) ont été broyés afin d'analyser les solides. Ce broyage mécanique peut avoir un peu influencé la surface et les volumes des pores du support utilisé.

## **Chapitre IV :**

# **Oxydation en voie humide catalytique de polluants modèles (non azotés)**



Dans le chapitre bibliographique, nous avons discuté des différents composés présents dans la vinasse. Les composés principaux sont des sucres, des polymères, et des composés azotés. Dans la première partie de ce travail, nous avons choisi, le saccharose et le polyéthylène glycol qui sont représentatifs des composés non azotés.

## IV.1 OXYDATION DU SACCHAROSE (SAC)

Le saccharose est un sucre au goût très doux et agréable, très largement utilisé pour l'alimentation. Il est extrait de certaines plantes, principalement de la canne à sucre et de la betterave sucrière.

Dans ce chapitre, nous le considérons comme un polluant parce qu'il existe en grande quantité dans la vinasse issue de la mélasse après le raffinage du sucre <sup>[1]</sup>. Il ne peut pas être récupéré à partir de la mélasse (ou vinasse) qui est une solution très acide et contaminée. De plus, quand le saccharose est chauffé au-delà de 160°C, il se forme du caramel ; sa couleur est alors jaune, c'est pourquoi, on n'a pas le droit de le rejeter directement sans traitement.

Sa structure est rappelée dans la Figure IV.1.

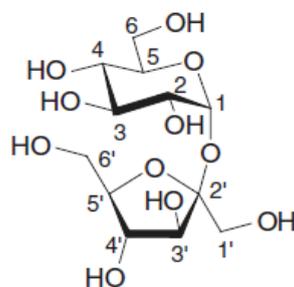


Figure IV.1 : Saccharose ou  $\beta$ -D-fructofuranosyl-(2 $\leftrightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-glucopyranoside selon la nomenclature IUPAC.

Ce glucide de la catégorie des diholosides non réducteurs est constitué d'une molécule de glucose et d'une molécule de fructose. La structure du saccharose repose essentiellement sur le réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires qui relie les groupements hydroxyles du glucose et les fractions du fructose (Figure IV.2).

À l'état solide, il y a deux liaisons hydrogène principales, la première entre O-H-1' (Fructose) et O-2 (Glucose) et une seconde, plus faible, entre O-H-6' (Fructose) et l'oxygène pyranosyle Op-5 (Glucose). En solution, la dernière liaison est rapidement clivée. Seul le lien O-2 $\cdots$ H-O-1' existe encore, avec une concurrence entre O-H-3' et O-H-1', ce qui conduit à un équilibre

entre deux conformations principales (B et C) qui ont été rationalisées entièrement par des études théoriques et spectroscopiques [2].

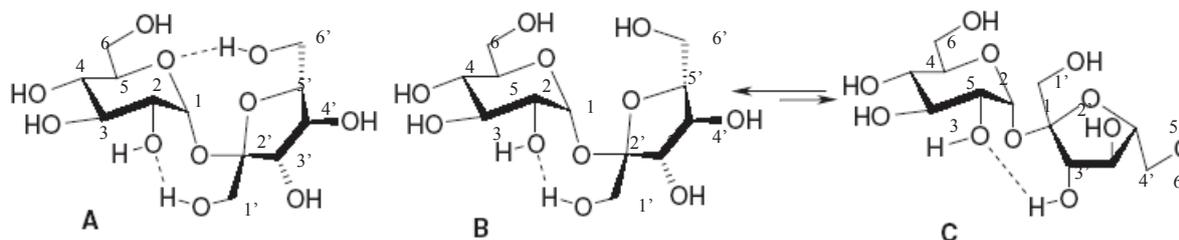


Figure IV.2 : Comportement du saccharose à l'état solide (A) et en solution (B, C). <sup>1-1</sup>

Dans les processus d'oxydation en voie humide de polluants, la réaction est souvent effectuée à haute température sous pression élevée [3, 4]. Il faudra tenir compte du fait que le saccharose est facilement caramélisé lorsqu'il est chauffé à plus de 160°C [5] (Figure IV.3).

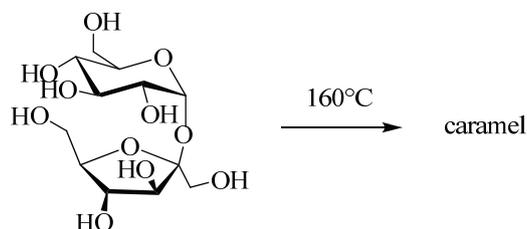


Figure IV.3 : Transformation du saccharose en caramel.

La caramélisation des sucres contenus dans un aliment est un processus d'hydrolyse du saccharose en glucose et fructose qui se dégradent, se condensent, se recombinent pour former des polymères-complexes, s'accompagnant d'une coloration brune. Le caramel est un mélange très complexe constitué essentiellement de dianhydride de fructose (Figure IV.3). L'intensité de couleur ainsi que la vitesse de la formation du caramel dépendent de la concentration et du pH de la solution de sucre [6].

Dans cette étude, le saccharose est étudié à une concentration en solution aqueuse fixée de 5 g L<sup>-1</sup>. La couleur de la solution au cours de la réaction sera donc limitée.

#### IV.1.1 Conditions réactionnelles

Comme le saccharose est caramélisé lorsqu'il est chauffé à plus de 160°C, la dégradation du saccharose est étudiée à deux températures : 140°C et 180°C.

Les essais d'oxydation du saccharose en réacteur fermé ont tous été effectués avec les conditions suivantes :

Concentration du substrat	5 g L <sup>-1</sup> (~ 2100 mg L <sup>-1</sup> de COT)
Volume de solution	150 mL
Pression totale	50 bar
Masse de catalyseur	500 mg
Température	140°C sous 40 bar de pression totale d'air et 180°C sous 50 bar de pression totale d'air
Agitation	1200 tours min <sup>-1</sup> .

Les choix de la masse de catalyseur et de l'agitation sont justifiés par les études antérieures effectuées à IRCELYON [7, 8]. La quantité d'oxygène est calculée pour être légèrement en excès pour oxyder totalement les composés organiques. Les manipulations sont étudiées à deux températures sous deux différentes pressions totales pour tenir compte de la pression partielle d'eau et pour garder la même quantité d'oxygène (1 gO<sub>2</sub>).

#### IV.1.2 Essais à blanc

Des essais de dégradation du saccharose en absence d'air sans catalyseur ont été effectués pour déterminer l'effet thermique sur la conversion du saccharose. De même, des essais sous air mais en l'absence de catalyseur permettront de mettre en évidence l'apport d'un catalyseur. La Figure IV.4 montre la disparition du COT en solution en fonction du temps, à 180°C, lorsque le réacteur est juste sous la pression de vapeur saturante (11 bar à cette température) ou lorsque le réacteur est sous 50 bar de pression totale d'air (11 bar de vapeur saturante et 39 bar d'air).

Les points à t = -30 min (à 180°C) correspondent aux prélèvements effectués après la purge à l'argon de l'autoclave, juste avant le chauffage. Le temps 0 correspond à l'injection de l'air dans le réacteur une fois la température de réaction atteinte.

La Figure IV.4 montre que la concentration en COT à 180°C sans introduction d'air reste à peu près constante au cours du temps. Mais l'observation visuelle des prélèvements met en évidence que la solution initiale transparente se colore en brun foncé. Ce phénomène peut être expliqué par la caramélisation du SAC à 180°C. De plus, l'analyse par chromatographie liquide met en évidence que le SAC est dissocié thermiquement assez rapidement en glucose et en fructose dès que la température de 180°C est atteinte.

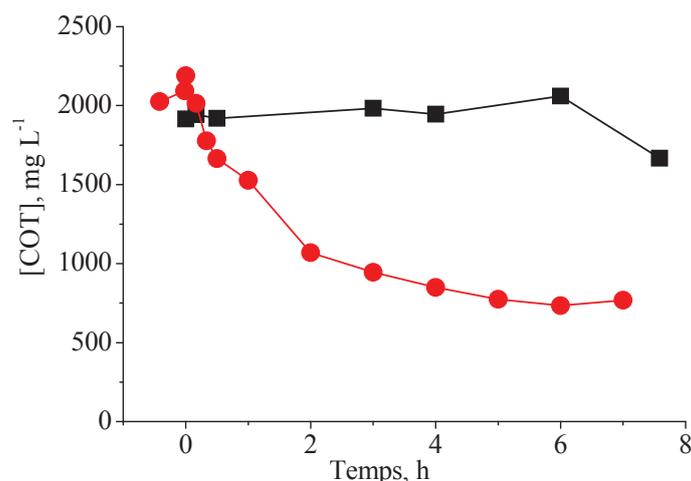


Figure IV.4 : Concentration en COT de la solution de saccharose lors du chauffage en l'absence de catalyseur à 180 °C sous 11 bar de pression de vapeur saturante (■) et sous 50 bar d'air total (●).

En présence d'air, la concentration en COT de la solution diminue au cours du temps et la conversion atteint 65% après 6 h de la réaction. Elle n'évolue plus ensuite si la réaction est poursuivie plus longtemps. La caramélisation du saccharose a toujours lieu, mais la couleur de solution à la fin de réaction avec introduction d'air est moins brune que celle effectuée en absence d'air. Pendant le chauffage la solution est colorée en jaune, puis en brun clair. En absence d'air, elle est de plus en plus brun foncé au cours de la réaction, alors qu'en présence d'air, la solution est un peu plus claire, ce qui montre qu'une partie du caramel est dégradée par oxydation.

### IV.1.3 Influence de l'ajout des catalyseurs

L'effet de l'ajout d'un catalyseur est décrit par la suite, tout d'abord en présence de ruthénium, puis pour le platine.

#### IV.1.3.1 Catalyseurs au ruthénium supportés

Des essais ont été réalisés en présence des catalyseurs au Ru supportés sur les différents supports à savoir Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51, Ru/TiO<sub>2</sub>-P25, Ru/ZrO<sub>2</sub>. Les résultats sont présentés dans la Figure IV. 5 pour les températures de 140°C (a) et 180°C (b).

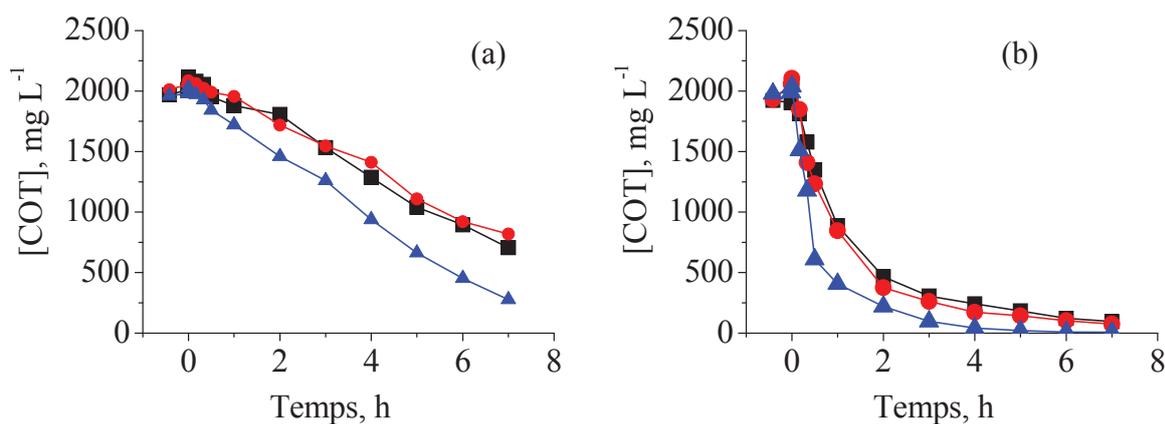


Figure IV. 5 : Concentration en COT de la solution de saccharose lors de l'oxydation en présence de 3,33 g L<sup>-1</sup> (500 mg pour 150 mL de la solution) de 3% Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51 (■), 3% Ru/TiO<sub>2</sub>-P25 (●) et 3% Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲) à 140°C sous 40 bar (a) et à 180°C sous 50 bar (b).

Il faut 30 min ( $t = -30$  min) pour que le réacteur atteigne 180°C, et 25 min pour atteindre 140°C.

A la température de 140°C, 28%, 26%, 38% du saccharose sont minéralisés en 3 h de réaction d'oxydation en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51, Ru/TiO<sub>2</sub>-P25, Ru/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Ces taux de minéralisation augmentent jusqu'à 67%, 61%, 86% en 7 h de réaction. Le catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> est un peu plus actif que les deux autres catalyseurs.

La minéralisation du SAC à 180°C est beaucoup plus rapide qu'à 140°C. En 0,5 h de réaction, la conversion du COT est déjà de 35%, 41%, 70% en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51, Ru/TiO<sub>2</sub>-P25, Ru/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Ces résultats montrent également une efficacité plus importante de Ru/ZrO<sub>2</sub> par rapport aux autres catalyseurs. La conversion du COT augmente ensuite à 85%, 88%, 95% en 3 h de réaction. La minéralisation rapide du SAC à 180°C (par comparaison avec les résultats à 140°C) est expliquée par un mécanisme réactionnel radicalaire. Après 6 h de réaction, la minéralisation du SAC est presque totale, de 94%, 95% et 100%.

La comparaison des évolutions du COT au cours de l'oxydation du SAC en l'absence de catalyseur et en présence de catalyseur montre que la conversion du COT à 180°C de la solution de saccharose passe ainsi de 65% en l'absence de catalyseur (Figure IV.4) à au moins 95% (Figure IV. 5b) en présence de Ru en 7 h de réaction. L'ajout d'un catalyseur au Ru a donc un effet très favorable sur la conversion du COT de la solution aqueuse de saccharose.

Le catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> est plus actif aux deux températures que les catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51 et Ru/TiO<sub>2</sub>-P25. Rappelons que les tailles moyennes des particules de ces catalyseurs (chapitre III) sont de 1,7 nm, 2,2 nm et 2,0 nm, respectivement. Il ne semble donc pas y avoir de

corrélation directe avec la dispersion du ruthénium. Egalement, la nature de la phase cristalline du support  $\text{TiO}_2$  n'a pas d'influence et ces deux catalyseurs présentent des performances semblables.

Les  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (points de charge nulle) de ces supports sont  $\text{ZrO}_2 = 6,1$ ,  $\text{TiO}_{2\text{-DT51}} = 4,4$  et  $\text{TiO}_{2\text{-P25}} = 5,6$  ; les interactions électrostatiques avec les supports ne devraient pas être très différentes. La différence serait donc attribuée à la nature même de la zircon.

Les prélèvements effectués au début de la réaction à  $180^\circ\text{C}$  en présence de catalyseur  $\text{Ru}/\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$  sont analysés par chromatographie liquide (Colonne Rezex RCM – monosaccharide  $\text{Ca}^{+2}(\%)$ , température de colonne à  $85^\circ\text{C}$ , pression sous 25 bar, détecteur RID). Les chromatogrammes sont présentés dans la Figure IV.6.

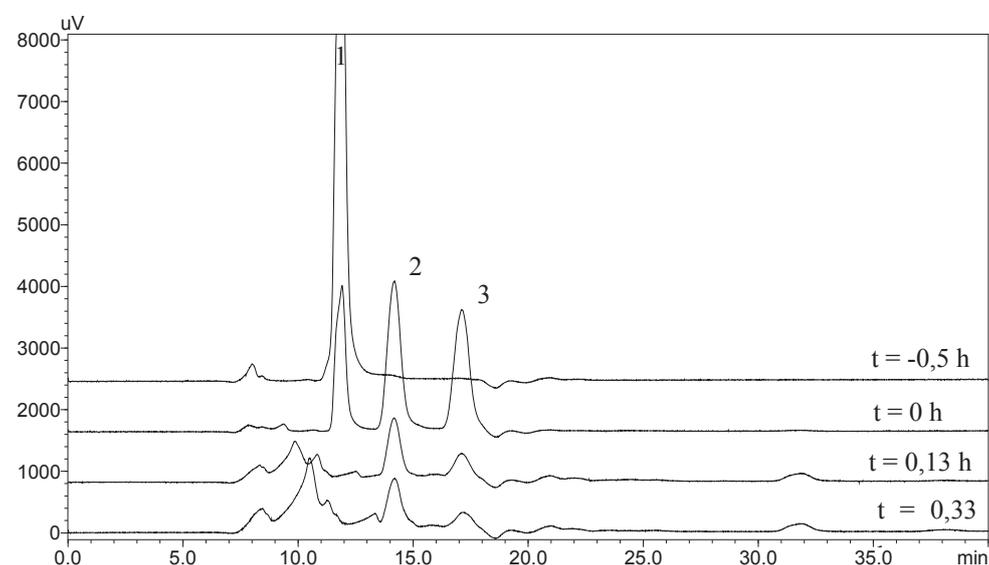


Figure IV.6 : Dégradation du saccharose au début de la réaction en présence de  $\text{Ru}/\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$  à  $180^\circ\text{C}$ , sous 50 bar. 1 : saccharose, 2 : glucose, 3 : fructose.

La Figure IV.6 montre que le SAC est très rapidement converti en glucose et fructose pendant le chauffage à la température de  $180^\circ\text{C}$ . En effet à  $t=0$ , le pic correspondant au SAC a déjà fortement diminué, et ceux correspondant au glucose et fructose apparaissent. Ceci est en accord avec la littérature <sup>[9, 10]</sup> qui montre une décomposition thermique en glucose et fructose. Après 10 min d'oxydation sous air, le saccharose a complètement disparu et les deux sucres ont été partiellement dégradés. Après 20 min d'oxydation, le fructose et le glucose ont presque totalement disparu. La disparition principale du COT de réaction est donc celle des sous-produits formés au cours de la réaction.

L'observation visuelle montre que la solution se colore et devient de plus en plus brune au début de la réaction quand elle est chauffée, en raison de la formation du caramel <sup>[11]</sup>. Puis, la couleur diminue et la solution devient transparente et présente une odeur aigre à la fin de la réaction.

Les résultats de l'analyse des sous-produits à partir de 3 h de réaction par CLHP sont présentés dans la Figure IV.7 pour les trois catalyseurs à 180°C.

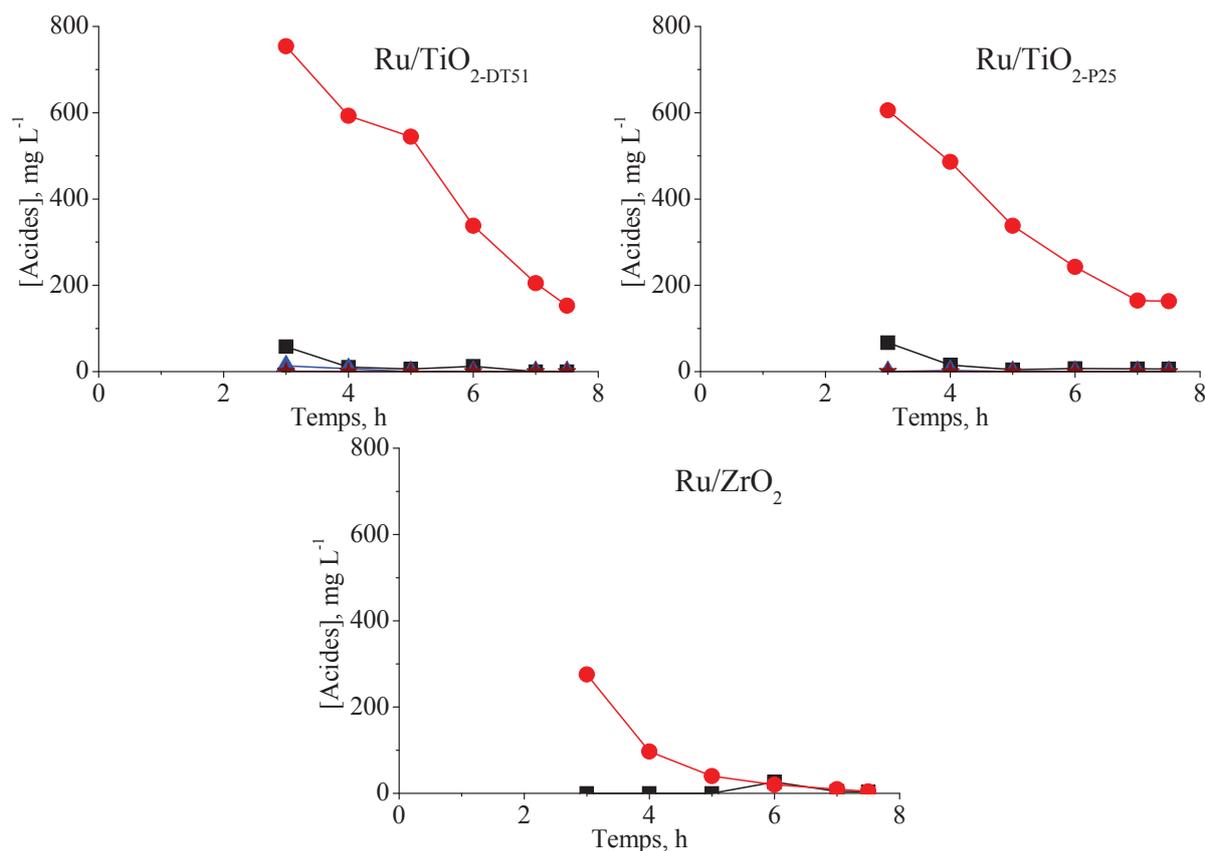


Figure IV.7 : Evolution des intermédiaires identifiés par CLHP : acide formique (■), acide acétique (●), acide propionique (▲), acide acrylique (★) en présence de catalyseurs au Ru à 180°C.

L'analyse CLHP des échantillons à partir de 3 h de réaction montre la formation de différents acides (formique, acétique, propionique, acrylique...), parmi lesquels, l'acide acétique est le seul formé en quantité significative. Après 3 h de réaction, les concentrations d'acide acétique en solutions aqueuses sont d'environ 750 mg L<sup>-1</sup>, 600 mg L<sup>-1</sup>, 290 mg L<sup>-1</sup> dans les essais en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51, Ru/TiO<sub>2</sub>-P25, Ru/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Cet acide est ensuite minéralisé en présence de ces catalyseurs au ruthénium.

La Figure IV.8 compare la concentration du COT mesurée par l'analyse ( $COT_m$ ) et la concentration du COT calculée à partir des composés intermédiaires identifiés par CLHP ( $COT_c$ ), essentiellement l'acide acétique, pour les trois expériences.

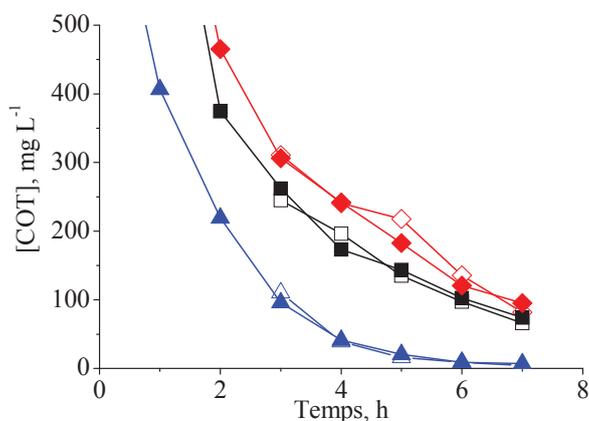


Figure IV.8 : Evolution de la concentration du  $COT_m$  mesuré (symboles pleins) et du  $COT_c$  calculé par CLHP (symboles vides) à 180°C sous 50 bar en présence des catalyseurs : Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> (◆), Ru/TiO<sub>2-P25</sub> (■) et Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲).

Les courbes se superposent très bien, deux à deux, montrant que le COT en solution n'est constitué que de ces acides. Les résultats sont en très bon accord. Clairement, aucun autre produit que les acides cités précédemment ne sont formés en présence de catalyseur au Ru supporté à partir de 3 h de réaction. La formation de ces acides confirme que les composés colorés formés par chauffage sont dégradés par OVHC dès la mise sous pression d'air. Après 450 min, en présence de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub>, il n'y a plus que 152,8 mg L<sup>-1</sup> d'acide acétique correspondant à 61 mg L<sup>-1</sup> de COT. Et en présence de Ru/ZrO<sub>2</sub>, la concentration est de 3,2 mg L<sup>-1</sup> d'acide acétique correspondant à 1 mg L<sup>-1</sup> de COT. La concentration des acides en fin de réaction est très faible, ils sont convertis en dioxyde de carbone et en eau au cours de la réaction.

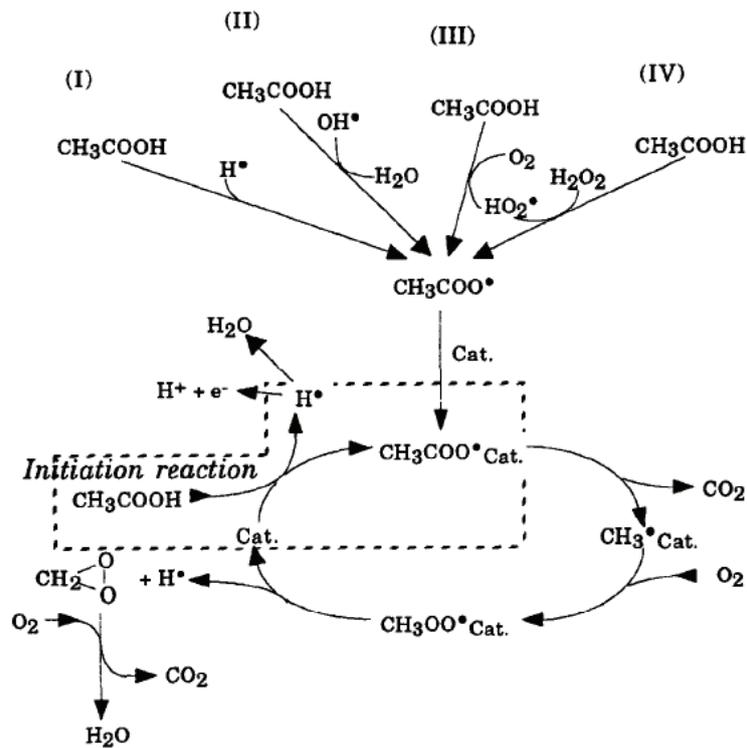
En conclusion, les résultats montrent que le catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> est plus actif aux deux températures étudiées que Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> et Ru/TiO<sub>2-P25</sub> pour dégrader le saccharose ou l'acide acétique en particulier.

Ces observations sont à comparer par exemple avec l'étude de Perkas et coll. <sup>[12]</sup> qui ont étudié la dégradation d'une solution d'acide acétique de 2 g L<sup>-1</sup> à 190°C sous 50 bar d'air total, en présence de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> et Ru/ZrO<sub>2</sub> préparés par une méthode utilisant une irradiation sonochimique (MSP) ou de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> et Ru/ZrO<sub>2</sub> préparés de manière conventionnelle par imprégnation. Une vitesse de minéralisation de l'acide acétique en

présence de Ru/ZrO<sub>2</sub> (190 mol<sub>ace</sub> h<sup>-1</sup> mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>) plus rapide qu'en présence de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> (12,1 mol<sub>ace</sub> h<sup>-1</sup> mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>) avait également été observée. Par contre, la comparaison des solides préparés par sonication, met en évidence une plus faible activité de Ru/ZrO<sub>2</sub> (MSP) (4,7 mol<sub>ace</sub> h<sup>-1</sup> mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>) que de Ru/TiO<sub>2</sub> (MSP) (11,2 mol<sub>ace</sub> h<sup>-1</sup> mol<sub>Ru</sub><sup>-1</sup>), ce dernier présentant par ailleurs une activité équivalente à celle de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub>. La très faible activité de Ru/ZrO<sub>2</sub> (MSP) a été expliquée par une plus grande taille de particules métalliques (4 nm) pour cette réaction d'oxydation de l'acide acétique très sensible à la structure et une plus faible accessibilité de la phase métallique liée à la préparation de ce catalyseur.

Par ailleurs, Wang et coll. <sup>[13]</sup> ont aussi traité 500 mL d'une solution d'acide acétique à une concentration de 4,7 g L<sup>-1</sup> à 200°C sous 40 bar d'air en présence de 2,5 g de différents catalyseurs au ruthénium sur différents supports synthétisés ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Ils ont trouvé que le catalyseur RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> était un peu plus actif que le catalyseur RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> constitué d'anatase et de rutile) pour la dégradation de l'acide acétique. Par spectrométrie photoélectronique X (XPS), ils ont observé deux types d'oxygène qui sont des oxydes de défaut ou des groupes du type hydroxyle. Ils ont prouvé que l'activité du catalyseur est directement liée à la concentration de surface des oxygènes n'appartenant pas au réseau de l'oxyde et quantifiés par XPS. Dans ce cas là, la concentration des oxygènes hors réseau de RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> était légèrement plus grande que celle de RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, (18,2% au lieu de 17,6% à comparer à 25,2% par exemple pour un catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> encore plus actif). L'effet est plus prononcé pour les catalyseurs au ruthénium que pour les catalyseurs au platine.

En ce qui concerne le schéma réactionnel, le saccharose est décomposé directement en glucose et en fructose qui sont ensuite dégradés en acides à chaînes courtes comme l'acide acétique, l'acide formique, l'acide acrylique... L'oxydation par oxydation en voie humide est considérée comme un mécanisme radicalaire. Le schéma de la réaction est un clivage initial d'une liaison C-H ou C-C et la formation de radicaux libres R<sup>•</sup>. Ce radical R<sup>•</sup> réagit avec des oxygènes pour former un radical peroxyde d'alkyle (ROO<sup>•</sup>). Comme ces hydroperoxydes formés sont relativement instables, ils sont facilement décomposés en composés organiques intermédiaires à chaînes courtes. Ces réactions se poursuivent rapidement jusqu'à la formation d'acide acétique qui est converti en dioxyde de carbone et de l'eau. Duprez et coll. <sup>[14]</sup> ont proposé le mécanisme de la dégradation de l'acide acétique par oxydation en voie humide qui est présenté dans la Figure IV.9.


 Figure IV.9 : Schéma de la dégradation de l'acide acétique. <sup>[14]</sup>

Dans le cas de l'acide acétique, la réaction initiale ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ ) se produit nécessairement à la surface du catalyseur ou à l'interface entre le métal et le support. Les radicaux peuvent être stabilisés par un transfert d'électrons entre le substrat et le catalyseur. L'attaque de la position de la fonction  $\text{COOH}$  étant exclue, quatre réactions possibles ont été proposées pour l'étape de propagation: le radical acétate est produit à la surface du catalyseur par la réaction entre une molécule  $\text{CH}_3\text{COOH}$  avec un radical hydrogène (I), un radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  (II), une molécule d'oxygène (III) ou un radical perhydroxyle  $\text{HO}_2^\bullet$  (IV). La réaction (II) avec  $\text{OH}^\bullet$  est très rapide. Le radical acétate produit par une des réactions (I à IV) subit ensuite une décarboxylation. Le radical méthyle est ensuite oxydé en radical peroxyde  $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$  et en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

### IV.1.3. 2 Catalyseurs au platine supporté

La dégradation du SAC en solution aqueuse en présence des catalyseurs au Pt supporté est présentée dans la Figure IV.10 à 140°C (a) et 180°C (b).

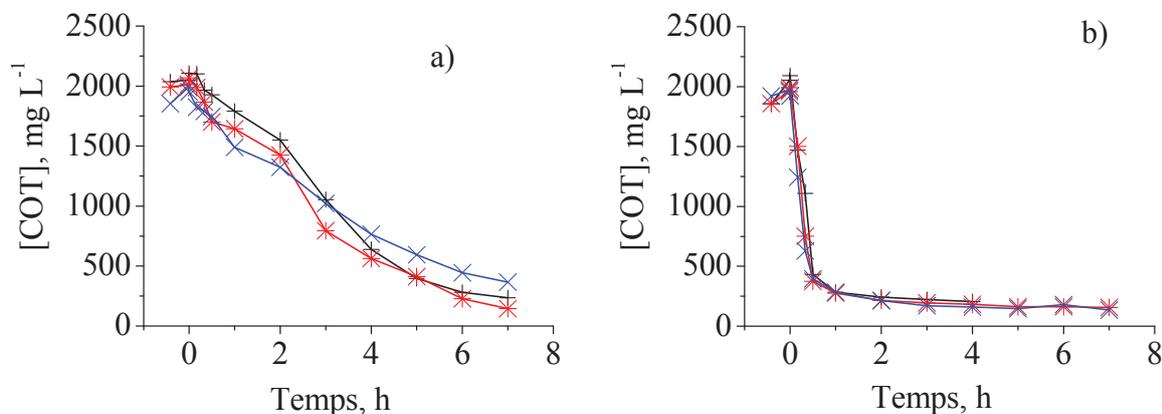


Figure IV.10 : Concentration en COT de la solution lors de l'oxydation totale du saccharose en présence des catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51 (+), Pt/TiO<sub>2</sub>-P25 (\*) et Pt/ZrO<sub>2</sub> (x) à 140°C sous 40 bar (a), à 180°C sous 50 bar (b).

A 140°C sous 40 bar, la concentration du COT diminue à peu près linéairement en fonction du temps (Figure IV.10a). Les conversions du COT après 7 h sont 89%, 93%, 81% en présence de Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51, Pt/TiO<sub>2</sub>-P25 et Pt/ZrO<sub>2</sub> respectivement. Elles sont à comparer aux conversions du COT obtenues précédemment en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51, Ru/TiO<sub>2</sub>-P25 et Ru/ZrO<sub>2</sub> qui étaient de 67%, 61%, 86% (Figure IV.5). Ceci montre clairement que la minéralisation du saccharose est plus rapide en présence de catalyseur au Pt supporté qu'en présence de catalyseur au Ru, à cette température.

A 180°C sous 50 bar, la concentration en COT diminue de façon remarquable pendant les trente premières minutes de la réaction, la conversion du COT atteint alors 80% en présence de chacun des catalyseurs au Pt. Ces résultats montrent que le catalyseur au platine est plus actif que le catalyseur au Ru pour l'oxydation initiale du SAC. Ensuite, après 30 min, la conversion du COT continue à augmenter légèrement jusqu'à 90% après 6 h de réaction, mais un plateau de conversion semble alors atteint.

Aux deux températures, en comparaison des catalyseurs au ruthénium la nature du support des catalyseurs au platine n'influence pas le déroulement de la réaction. En effet, les courbes de diminution de la concentration du COT en présence des catalyseurs au Pt sur les trois supports sont superposables, bien que la quantité de Pt déposé sur TiO<sub>2</sub>-P25 (2,8%) soit un peu plus élevée que sur TiO<sub>2</sub>-DT51 (2,4%) et ZrO<sub>2</sub> (2,35%).

Le SAC et les intermédiaires formés au cours de l'oxydation sont totalement minéralisés en présence de Ru supporté, alors que cette minéralisation n'est pas totale en présence des catalyseurs au Pt, même à 180°C. Des temps de réaction prolongés à cette température ne permettent pas d'éliminer plus de COT. La Figure IV.11 montre pour chacun des catalyseurs au Pt, l'évolution de la concentration des acides dosés par CLHP.

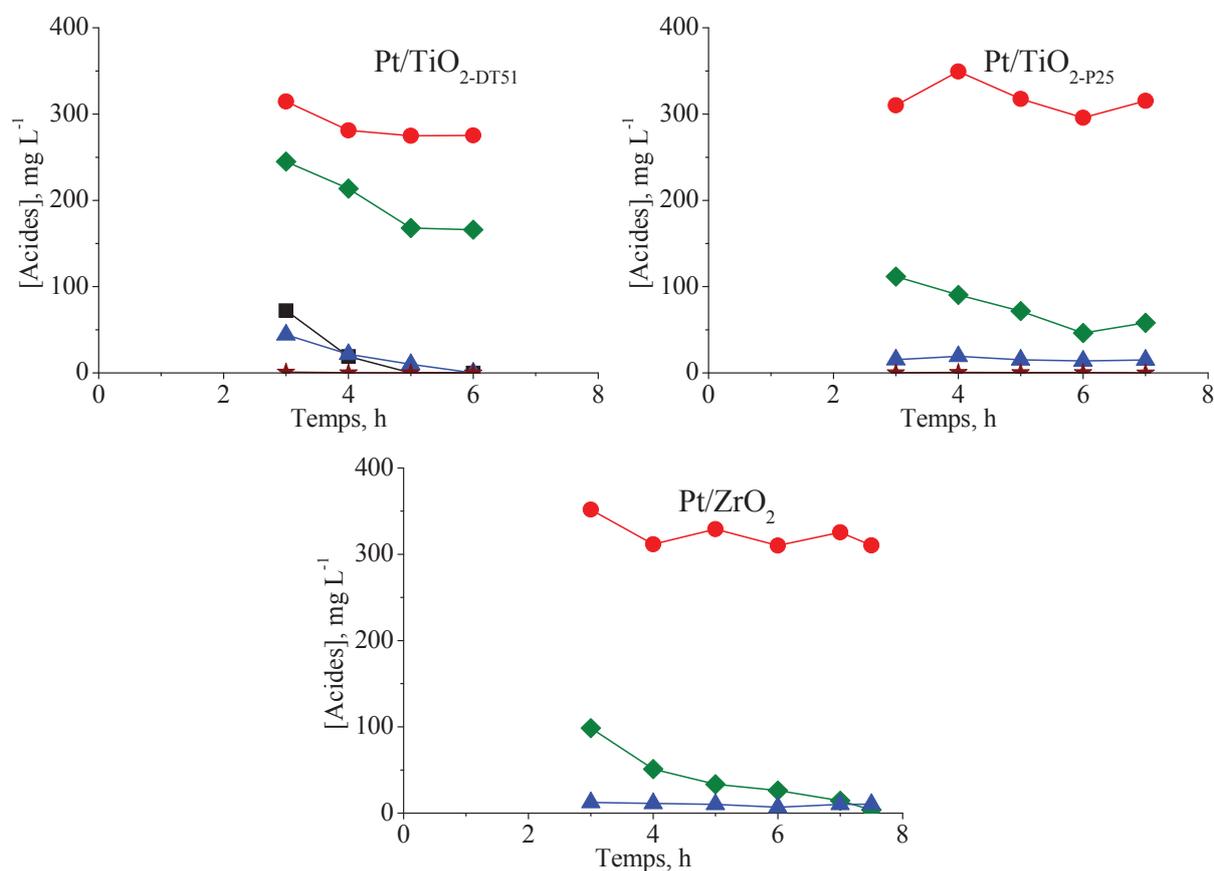


Figure IV.11 : Evolution des intermédiaires organiques identifiés : acide formique (■), acide succinique (◆), acide acétique (●), propionique (▲), acide acrylique (★) en présence de catalyseurs Pt à 180°C.

En plus des acides formés en présence de catalyseur au Ru (formique, acétique, propionique, acrylique) on voit la présence de l'acide succinique. Ces acides sont oxydés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, à l'exception de l'acide acétique, dont la concentration reste constante au cours de la réaction. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats de la bibliographie [12, 15, 16] qui montrent une faible activité des catalyseurs au Pt pour l'oxydation de l'acide acétique. Ceci explique d'ailleurs pourquoi la conversion du COT est très rapide pendant la première heure au début de la réaction et puis elle ne change plus significativement lorsqu'il ne reste pratiquement plus que de l'acide acétique. Les valeurs des concentrations de COT<sub>m</sub> et COT<sub>c</sub> sont présentées dans la Figure IV.12.

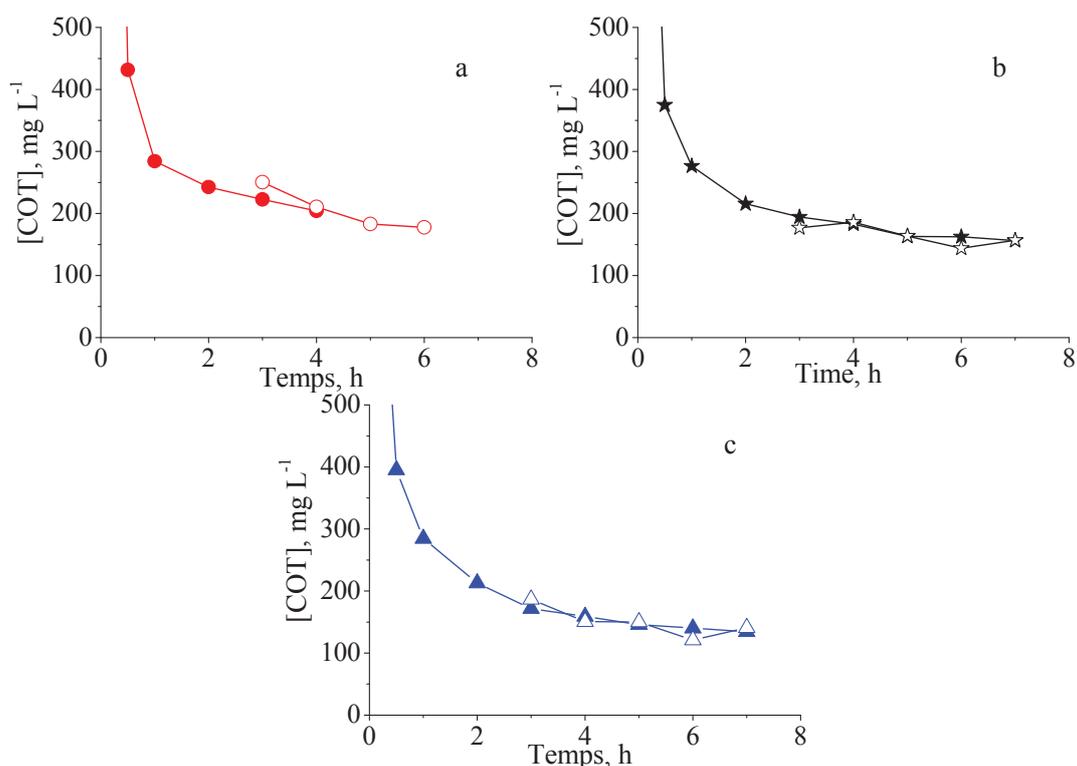


Figure IV.12 : Evolution de la concentration du COT mesuré (signaux pleins) et du COT calculé par CLHP (signaux vides) à 180°C sous 50 bar en présence de catalyseurs : Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51 (●), Pt/TiO<sub>2</sub>-P25 (★) et Pt/ZrO<sub>2</sub> (▲).

On peut voir que les valeurs du COT calculés (COT<sub>c</sub>) à partir des concentrations des acides identifiés par CLHP sont les mêmes que celles mesurées par l'analyseur du COT (COT<sub>m</sub>), pour les trois catalyseurs au Pt supportés à 180°C.

Les solutions finales après des réactions d'oxydation à 140°C sous 40 bar de pression totale d'air ont également été analysées pour essayer de faire un bilan. Les Figure IV.13 et Figure IV.14 présentent les chromatogrammes par CLHP (avec un détecteur RID) après 7 h de réaction lors de l'oxydation en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51 et Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51, respectivement.

Rappelons les temps de rétention des acides identifiés lors des essais à 180°C : acides succinique (13,1 min), glycolique (13,8 min), formique (15,6 min), acétique (17,2 min), propionique (20,0 min), acrylique (20,7 min). Dans les solutions finales récupérées après traitement à 140°C, parmi tous les signaux détectés, précédemment à 180°C, l'acide propionique n'est pas observé en présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51, et que l'acide acrylique n'est pas observé en présence de catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51. Par contre, l'acide glycolique (13,8 min) est détecté à cette température.

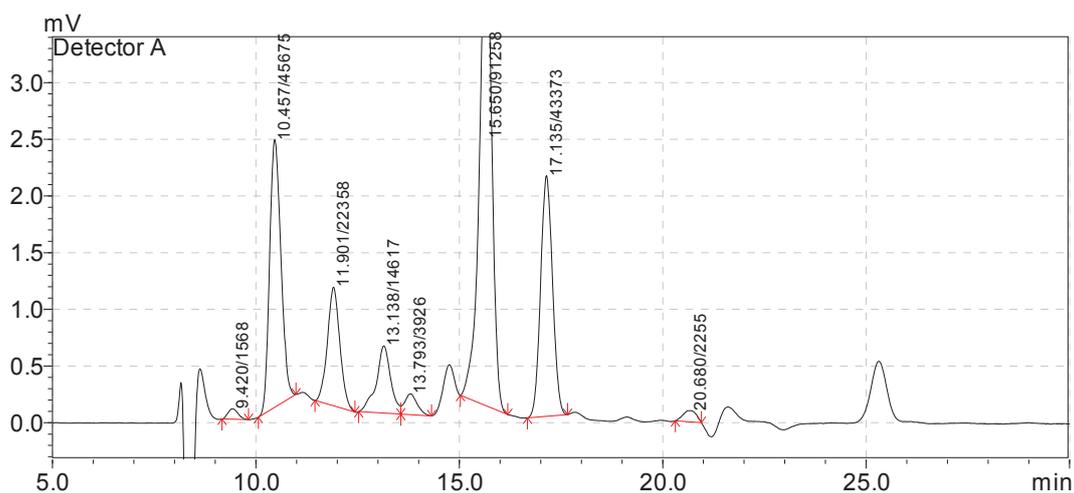


Figure IV.13 : Extrait du chromatogramme par CLHP de la solution finale après l'oxydation du SAC à 140°C sous 40 bar en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT<sub>51</sub>.

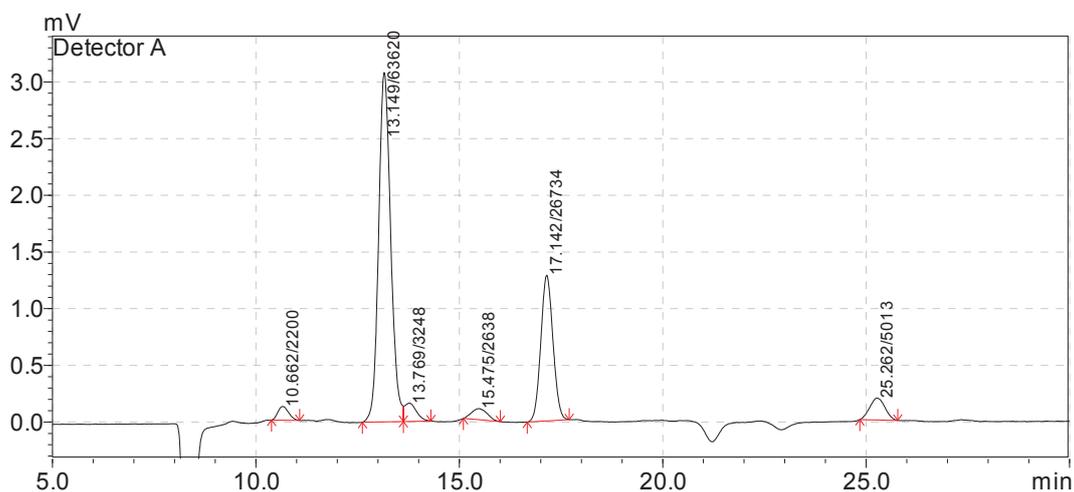


Figure IV.14 : Extrait du chromatogramme par CLHP de la solution finale après l'oxydation du SAC à 140°C sous 40 bar en présence de Pt/TiO<sub>2</sub>-DT<sub>51</sub>.

En revanche, les autres pics à 9,4 min, 10,6 min, 11,9 min n'ont pas pu être déterminés. Les composés restant dans la solution finale en présence de catalyseur au Ru sont en quantité plus importante qu'en présence de catalyseur au Pt. Ceci explique la conversion du COT en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>-DT<sub>51</sub> (67%) plus faible qu'en présence de Pt/TiO<sub>2</sub>-DT<sub>51</sub> (89%).

Tous ces acides identifiés dans les solutions finales pour les deux températures sont récapitulés dans la Figure IV.15 qui donne leurs concentrations en fin de réaction, pour l'ensemble des catalyseurs testés.

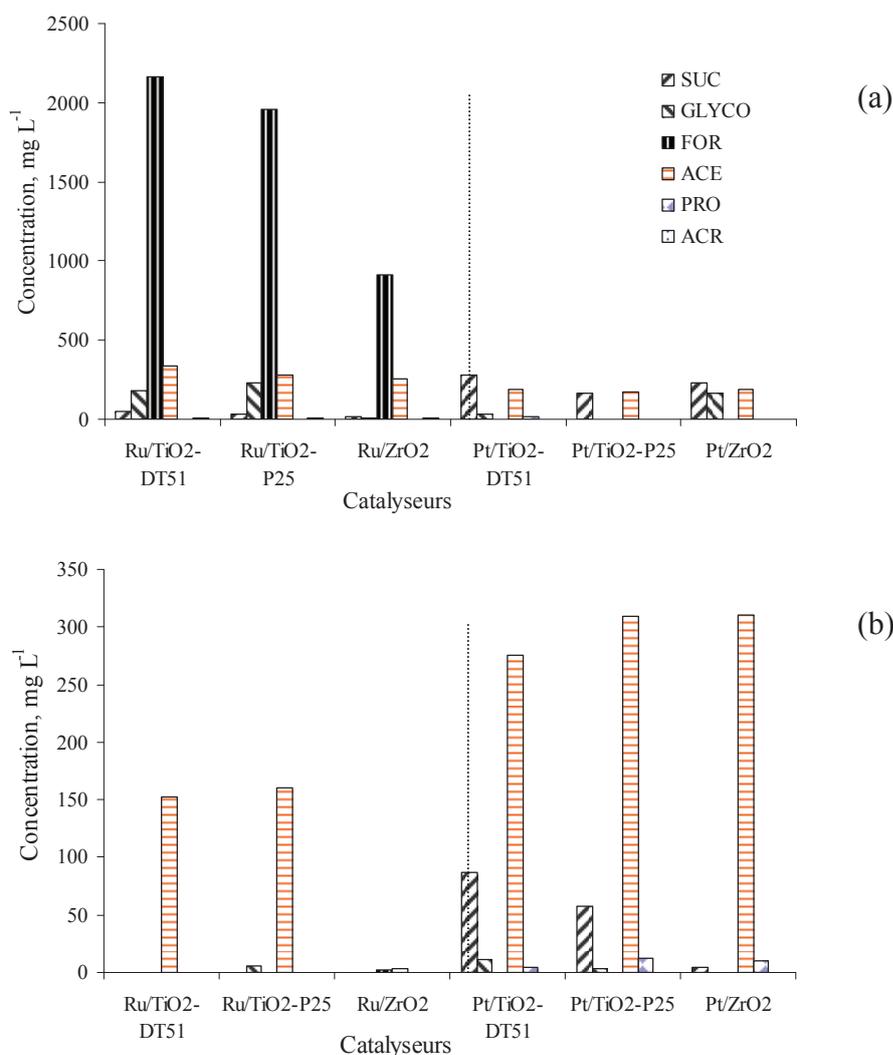


Figure IV.15 : Concentrations des acides dans les solutions finales (après 7 h d'oxydation) : acétique (ACE), formique (FOR), succinique (SUC), glycolique (GLYCO), propionique (PRO) et acrylique (ACR), lors de l'oxydation totale du saccharose en présence des catalyseurs testés à 140°C sous 40 bar (a) et à 180°C sous 50 bar (b).

Comme attendu, le saccharose est plus rapidement minéralisé à 180°C qu'à 140°C.

A la température de 140°C (Figure IV.15a), le produit principal dans les solutions finales en présence des catalyseurs au Pt supporté est l'acide acétique en concentration assez importante ; en présence de catalyseurs au Ru supporté, il n'y a plus d'acide acétique. La présence de l'acide formique est un peu surprenante, si l'on se reporte aux travaux de Pintar et coll. ont montré que l'acide formique est facilement décomposé en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub> par dégradation thermique en présence de 3% Ru/TiO<sub>2</sub>-P25<sup>[17]</sup> dans un réacteur continu (2 g L<sup>-1</sup> acide formique et 3 g de catalyseur, débit de liquide 1 mL min<sup>-1</sup> et celui de gaz 100 mL min<sup>-1</sup>). Une conversion de 80% est atteinte à 125°C sous 10 bar d'hélium, près de 90% à 120°C sous 10 bar d'air, et 100% à 110°C sous 10 bar d'oxygène. La quantité d'acide formique qui reste

dans la solution doit pouvoir être décomposée facilement en présence de catalyseur au Ru supporté à 140°C.

A 180°C, les résultats montrent une meilleure activité initiale du Pt pour la minéralisation du COT que celle du Ru. Mais à cette température, la dégradation du saccharose donne de l'acide acétique, qu'il est difficile de minéraliser en présence de catalyseurs au Pt. Les catalyseurs au ruthénium supportés sont alors plus efficaces que ceux au platine supporté pour l'acide acétique.

En résumé, la présence des métaux actifs joue un rôle décisif pour l'oxydation totale du saccharose.

## IV.2 OXYDATION DU POLYETHYLENE GLYCOL (PEG)

Le polyéthylène glycol (PEG) est constitué de polymères polyéthers linéaires de faible masse molaire (inférieure à 20000 g mol<sup>-1</sup>) fabriqués à partir du monomère d'éthylène glycol. Sa structure est décrite dans la Figure IV.16.

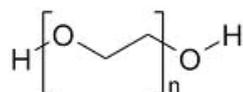


Figure IV.16 : Structure du polyéthylène glycol.

Le PEG est soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'alcool et l'acétone mais n'est pas soluble dans les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, le cyclohexane ou le diéthyléther. Le PEG est stable aux acides, aux bases, aux hautes températures, au dioxygène, au peroxyde d'hydrogène, aux oxydants, et aux réducteurs comme NaBH<sub>4</sub>, bien qu'une oxydation de l'hydroxyle terminal soit possible dans certains systèmes comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

La biodégradabilité du PEG diminue avec sa masse moléculaire et de nombreux traitements du polyéthylène glycol dans l'eau ont été étudiés par des méthodes chimiques. Giroto et coll ont étudié la dégradation du polyéthylène glycol par les processus de photo-Fenton et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV <sup>[18]</sup>. La conversion du COT du PEG 6000 (la concentration initiale en COT est 1 435 mg L<sup>-1</sup>) atteint près de 96% à 50°C en présence de 160 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec une lampe de mercure 400W. L'addition de Fe<sup>2+</sup> (photo - Fenton) n'influence pas la dégradation du polymère. Dans ces conditions réactionnelles, le produit principal formé dans ces deux

procédés de traitement se composait de l'acide acétique qui est facilement décomposée par les processus biologiques conventionnels. Dans les deux cas, l'acide acétique et l'acide formique sont détectés au cours de la réaction. Par contre, l'acide glycolique n'est détecté que dans le procédé photo-Fenton. L'acide malonique est seulement détecté à des concentrations relativement faibles dans le traitement de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Otal et coll <sup>[19]</sup> ont traité des eaux usées modèles contenant du PEG 10 000 par un procédé intégré d'oxydation en voie humide et de biodégradation aérobie. L'efficacité de ce procédé est comparée à celle d'un traitement biologique seul. Une élimination de 60 – 70% du COT (COT initial de 550 mg L<sup>-1</sup>) avec un temps de séjour de 4 jours est enregistrée par le traitement biologique direct. D'autre part, la solution aqueuse du polyéthylène glycol est oxydée à 150°C sous 30 bar d'oxygène en 30 min, puis traitée par oxydation biologique. La conversion en COT atteint 80% après 0,5 jour ou 90% après 4 jours de biodégradation. Ils montrent que l'OVH est particulièrement adaptée à ces polymères et permet d'augmenter très rapidement leur biodégradabilité.

La dégradation du polyéthylène glycol a été étudiée par oxydation en voie humide en l'absence de catalyseur <sup>[19, 20]</sup> ou en présence de catalyseur à base de métal de transition <sup>[21-24]</sup>, ou en présence de métal noble <sup>[22, 23]</sup>. Le Tableau IV.1 résume les résultats obtenus.

Tableau IV.1 : Résultats des essais d'OVHC du PEG dans la littérature.

Substrat	Catalyseur	Abattement COT, %	Conditions	Réf.	
PEG - 200	aucun	4,6	T = 220°C, 10 bar O <sub>2</sub> , 20 mM métal, 1 h, [COT] <sub>0</sub> = 2000 mg L <sup>-1</sup>	[21]	
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30,7			
	Co/Bi	62,2			
	Mn/Ce	59,4			
	PEG - 200	aucun	9,4	T=200°C, 10 bar O <sub>2</sub> , 12 mM métal, 1 h, [COT] <sub>0</sub> =2000 mg L <sup>-1</sup>	[22]
		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,3		
		Mn/Ce	43,8		
		5% Pd/CeO <sub>2</sub>	49,7		
5% Ir/CeO <sub>2</sub>		74,8			
5% Pt/CeO <sub>2</sub>		100			
5% Rh/CeO <sub>2</sub>		100			
PEG – 10 000	aucun	20	T = 190°C, 30 bar O <sub>2</sub> , 2 h, [COT] <sub>0</sub> =545 mg L <sup>-1</sup>	[23]	
	CuO.CoO.ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30			
	CuO.ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35			
	FeO(OH)	65			
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80			
	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97			

Les analyses par chromatographie par perméation de gel (ou d'exclusion stérique) et chromatographie liquide montrent que les produits formés lors de l'oxydation des polymères de polyéthylène glycol sont des oligomères de l'éthylène glycol, du formaldéhyde oxydé en acide formique, ou des acides carboxyliques à chaîne courte. Les catalyseurs métalliques ont une activité catalytique bien plus élevée que les catalyseurs de type oxyde. De plus, aucune lixiviation de la phase métallique n'est détectée lors de l'OVHC de PEG [23].

#### IV.2.1 Conditions réactionnelles

Dans cette étude, le polyéthylène glycol traité a une masse molaire de 3 015- 3 685 g mol<sup>-1</sup>. Les essais d'oxydation totale du PEG en présence de catalyseurs au ruthénium et platine supportés sur TiO<sub>2</sub> (deux types de supports : DT51 et P25) et ZrO<sub>2</sub> ont tous été effectués avec les conditions suivantes :

Concentration du substrat	3 g L <sup>-1</sup> (~1633 mg L <sup>-1</sup> COT)
Volume de solution	150 mL
Pression totale	40 ou 50 bar de pression totale d'air
Masse de catalyseur	500 mg
Température	140°C sous 40 bar de pression totale d'air et 180°C sous 50 bar de pression d'air

#### IV.2.2 Essai à blanc

La Figure IV.17 présente la conversion du COT à 180°C en fonction du temps de réaction pour la dégradation du polyéthylène glycol, sous pression de vapeur d'eau saturante, ou en présence d'air en l'absence de catalyseur.

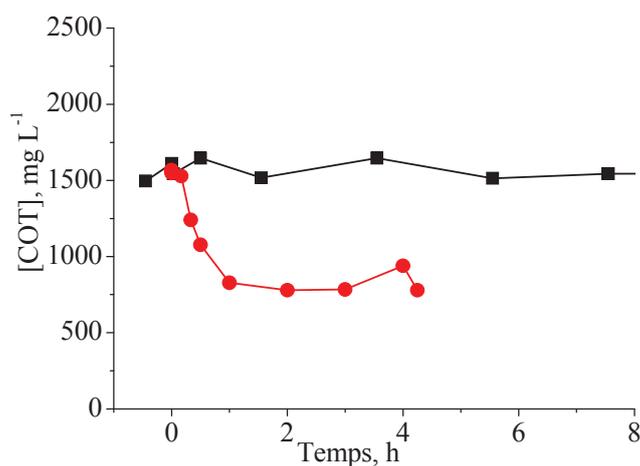


Figure IV.17 : Abattement du COT de la solution aqueuse lors du chauffage du polyéthylène glycol (PEG) à 180°C sous 11 bar de vapeur saturante (■), ou sous 50 bar de pression totale d'air (●) en l'absence de catalyseur.

A 180°C sous atmosphère inerte, la valeur du COT reste constante pendant toute la durée de la réaction. En présence de l'air, la réduction de la concentration en COT de la solution de PEG atteint 30% après 0,5 h et près de 50% du PEG est minéralisé après 2 h de réaction. Ensuite, la valeur du COT est constante, en raison de la formation des composés intermédiaires qui semblent résistants à l'oxydation chimique. Ces premiers résultats en l'absence de catalyseur sont cohérents avec ceux de la bibliographie.

En effet, Mantzavinos et coll <sup>[19, 20]</sup> ont oxydé différents PEG de masses moléculaires différentes entre 110°C et 240°C sous 20 à 30 bar de pression partielle d'oxygène en l'absence de catalyseur. L'autooxydation thermique du PEG est capable de dégrader les polymères rapidement en 5-10 min en produits de masses plus faibles, comme des oligomères et des acides carboxyliques. Par contre, l'élimination du COT d'une solution de PEG 10 000 (COT = 550 mg L<sup>-1</sup>) n'est que de 20% au maximum après 4 h de réaction aux températures de 110 – 190°C, elle devient importante (80%) à la température de 240°C. Les produits formés sont résistants à l'oxydation en l'absence de catalyseurs.

## IV.2.3 Influence des différents catalyseurs

### IV.2.3.1 Catalyseurs au ruthénium supportés

Les dégradations du PEG en présence de catalyseurs 3% Ru supportés sont présentées dans la Figure IV.18 aux deux températures (140°C et 180°C).

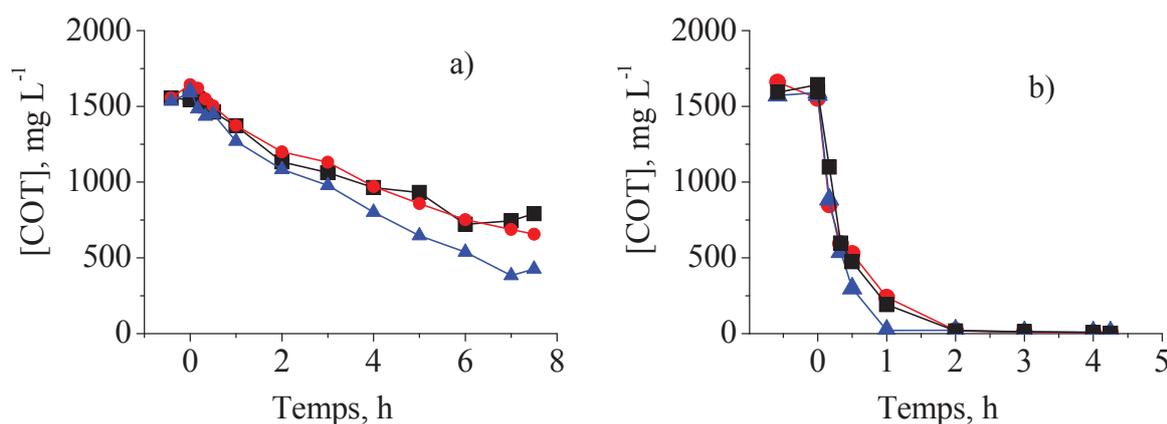


Figure IV.18 : Evolution de la concentration en COT lors de l'oxydation totale du PEG en présence de 3,33 g L<sup>-1</sup> des catalyseurs 3% Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> (■), 3% Ru/TiO<sub>2-P25</sub> (●) et 3% Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲) à 140°C sous 40 bar (a) et à 180°C sous 50 bar (b).

A 140°C, la conversion en COT atteint 13%, 14% et 21% en 1 h de réaction en présence de catalyseur de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub>, Ru/TiO<sub>2-P25</sub> et Ru/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Elle augmente à peu près linéairement jusqu'à 52%, 57%, 76% après 7 h de réaction.

Lors de l'augmentation de la température à 180°C, la conversion en COT augmente à 88%, 85% et 99% après 1 h de réaction en présence des catalyseurs au Ru supportés sur le TiO<sub>2-DT51</sub>, TiO<sub>2-P25</sub> et ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Alors qu'en l'absence de catalyseur à 180°C, la conversion du COT n'était que de 50%, en présence des catalyseurs au Ru, la minéralisation est presque totale après moins de 2 h de réaction. Ces résultats montrent que l'oxydation en voie humide en présence de catalyseur au ruthénium à 180°C sous 50 bar d'air total est très efficace pour dégrader le polyéthylène glycol et éliminer tout composé organique de la solution.

Comme pour l'oxydation du saccharose, à ces deux températures, le catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> est légèrement plus actif que les catalyseurs au Ru supportés sur TiO<sub>2-DT51</sub> et TiO<sub>2-P25</sub>, et la nature de la phase du TiO<sub>2</sub> n'influence pas la dégradation du polyéthylène glycol.

Le suivi des acides formés au cours de l'oxydation du PEG en présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> à 180°C sous 50 bar de pression totale d'air par CLHP (avec un détecteur UV) est présenté dans la Figure IV.19.

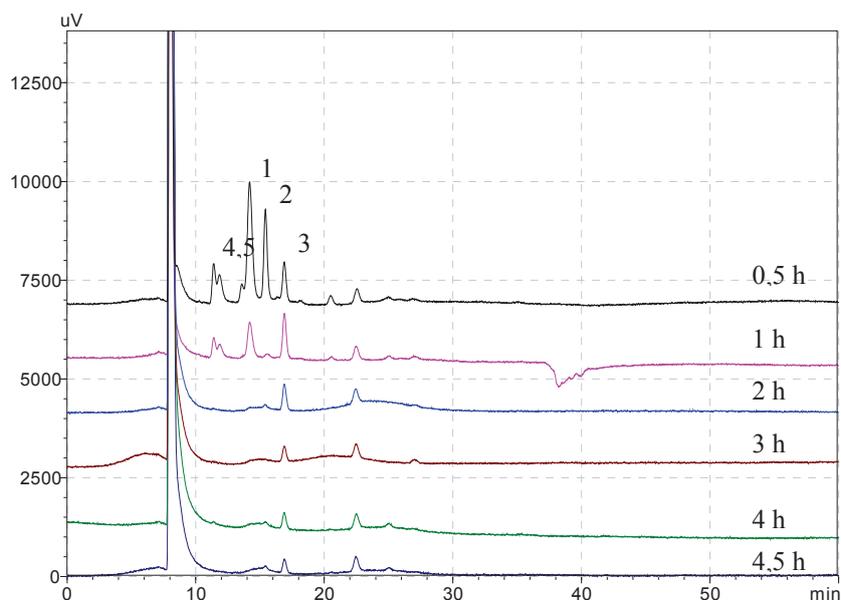


Figure IV.19 : Identification par CLHP des produits formés au cours de l'oxydation du PEG à 180°C sous 50 bar en présence de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub>, détection par UV ; 1 : acide glycolique, 2 : acide formique, 3 : acide acétique, 4,5 : pics non identifiés.

Parmi les produits formés, seuls trois pics ont pu être attribués, qui sont l'acide glycolique, l'acide formique et l'acide acétique. Des pics avec un temps de rétention d'environ 12 min ne sont pas identifiés, même en comparant avec des temps de rétention d'autres acides repérés sur cette colonne. Ces produits pourraient être des fragments de faible masse issus du PEG comme l'éthylène glycol, le diéthylène glycol ... Ces produits ont été détectés par CPG par Mantzavinos et coll. <sup>[20]</sup> et sont plutôt réfractaires en oxydation en voie humide en l'absence de catalyseur à 200°C. Le polyéthylène glycol peut être oxydé en présence de catalyseur en acide glycolique, lui-même minéralisé ensuite.

Les évolutions des concentrations des acides identifiées par CLHP de tous les échantillons prélevés à partir de 0,5 heures d'oxydation sont montrées dans la Figure IV.20.

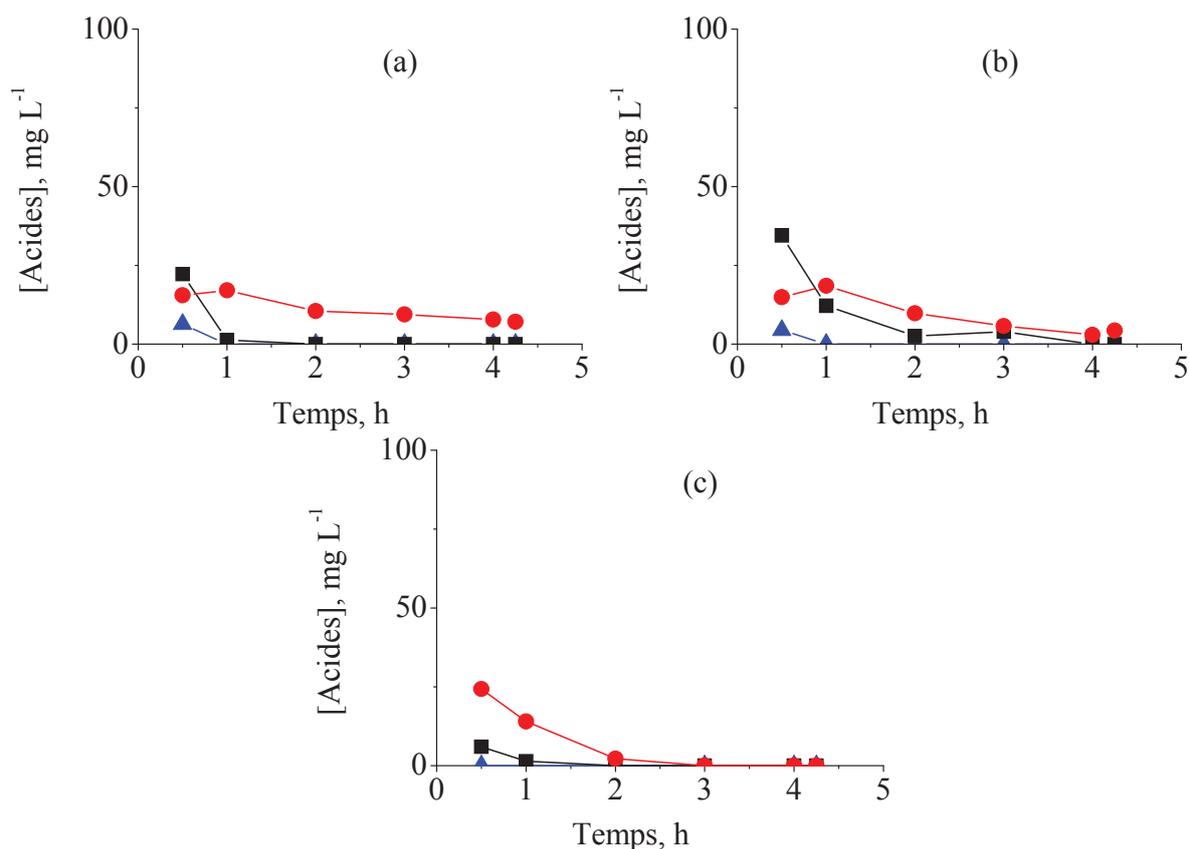


Figure IV.20 : Evolution des intermédiaires organiques identifiés : acides glycolique (▲), formique (■), acétique (●) en présence de catalyseurs : Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> (a), Ru/TiO<sub>2-P25</sub> (b) et Ru/ZrO<sub>2</sub> (c) à 180°C sous 50 bar.

Les concentrations de ces acides sont faibles, il y a au maximum 25 mg L<sup>-1</sup> de chaque acide formé. Les valeurs du COT calculées à partir des concentrations de ces acides (COT<sub>c</sub>) sont comparées à celles mesurées (COT<sub>m</sub>). Les résultats sont montrés dans la Figure IV.21.

La comparaison de ces valeurs montre à nouveau un bon accord à partir de 2 h d'oxydation et tout a été minéralisé en fin de réaction. Par contre, au début de la réaction, un écart entre ces deux valeurs assez important apparaît. Ceci peut être expliqué par la formation de certains intermédiaires non identifiés par CLHP. En effet, les travaux de Mantzavinos et coll<sup>[19-21, 23]</sup> d'OVHC de PEG 10 000 ont mis évidence par chromatographie d'exclusion stérique, la fragmentation rapide du polymère en éthylène glycol et oligomères et trimères, en plus des acides à chaîne courte. Il est fort possible que dans les deux premières heures existent des oligomères non dosés, qui sont ensuite fragmentés.

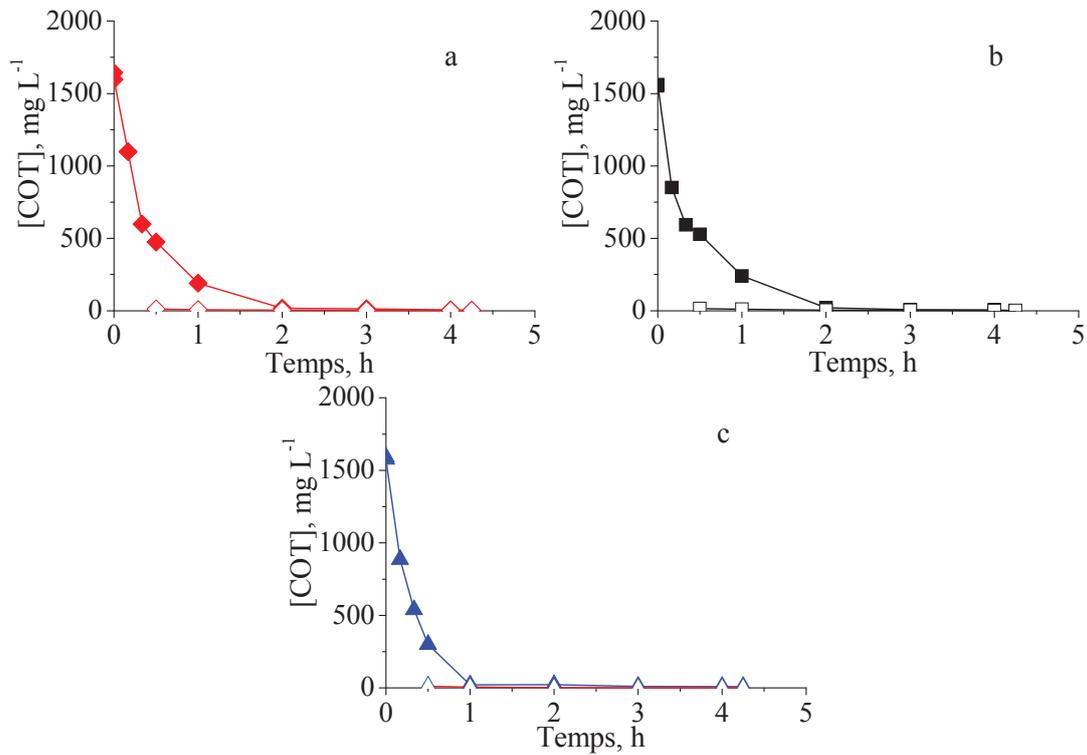


Figure IV.21 : Evolution de la concentration du COT mesuré (signaux pleins) et du COT calculé par CLHP (signaux vides) à 180°C sous 50 bar en présence de catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub>-DT51 (a), Ru/TiO<sub>2</sub>-P25 (b) et Ru/ZrO<sub>2</sub> (c).

#### IV.2.3.2 Catalyseurs au platine supportés

L'effet des catalyseurs au Pt supportés est également étudié dans les mêmes conditions. La Figure IV.22 montre l'élimination du COT lors des dégradations du PEG aux deux températures (à 140°C sous 40 bar et 180°C sous 50 bar).

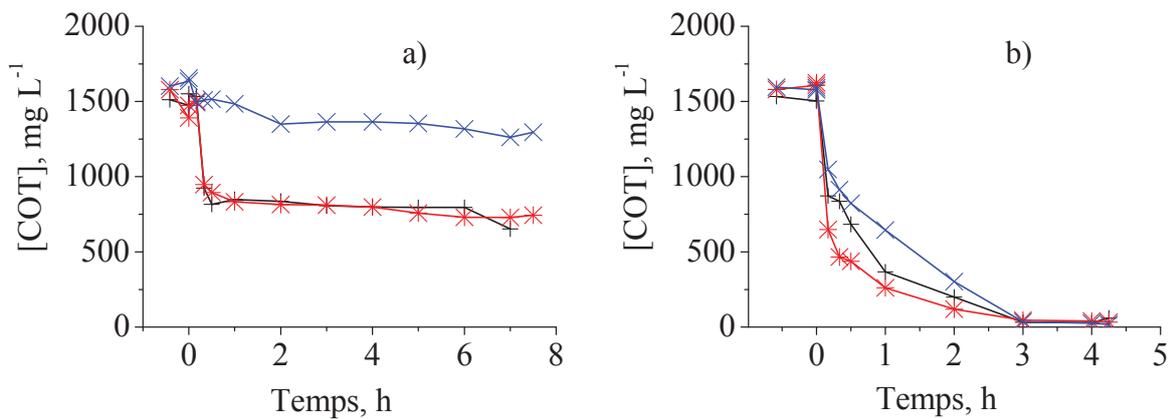


Figure IV.22 : Evolution de la concentration du COT de la solution aqueuse lors de l'oxydation totale du PEG en présence de catalyseurs 2,39% Pt/TiO<sub>2</sub>-DT51 (+), 2,75% Pt/TiO<sub>2</sub>-P25 (\*) et 2,35% Pt/ZrO<sub>2</sub> (x) à 140°C sous 40 bar (a) et à 180°C sous 50 bar (b).

A 140°C, le catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub> n'est pas actif lors de l'OVHC du PEG. De l'ordre de 20 % seulement du COT est éliminé après 7 h de réaction. Par contre, les conversions du COT sont de 40% et 36% en présence de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> et Ru/TiO<sub>2-P25</sub>, respectivement, après 30 min de réaction. Elles atteignent 49 – 50% à 7 h dans les deux essais, c'est-à-dire qu'elles n'évoluent plus de façon significative.

A 180°C, les résultats montrent que les catalyseurs au Pt supportés sont très actifs à cette température plus élevée et conduisent à une minéralisation quasi-complète du COT après 3 h. On note également une différence dans l'activité initiale des catalyseurs au Pt. La diminution de la concentration en COT en présence de catalyseur Pt/TiO<sub>2-P25</sub> est beaucoup plus rapide qu'en présence d'autres catalyseurs. Après 1 h de réaction, la conversion du COT est de 77%, 84%, 59% en présence de catalyseur Pt/TiO<sub>2-DT51</sub>, Pt/TiO<sub>2-P25</sub> et Pt/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. La plus forte activité du catalyseur Pt/TiO<sub>2-P25</sub> peut être expliquée par la quantité de Pt sur TiO<sub>2-P25</sub> (2,75%), qui est peu plus grande que sur TiO<sub>2-DT51</sub> (2,39%) et ZrO<sub>2</sub> (2,35%). De plus, à cette température, Pt/ZrO<sub>2</sub> est le moins actif pour l'OVHC du PEG.

Tous les échantillons prélevés à partir de 0,5 h de l'oxydation du PEG en présence de catalyseurs au Pt à 180°C sous 50 bar de pression total d'air sont analysés par CLHP avec un détecteur UV. La Figure IV.23 présente des chromatographies des échantillons prélevés lors de l'oxydation du PEG en présence de Pt/TiO<sub>2-DT51</sub>.

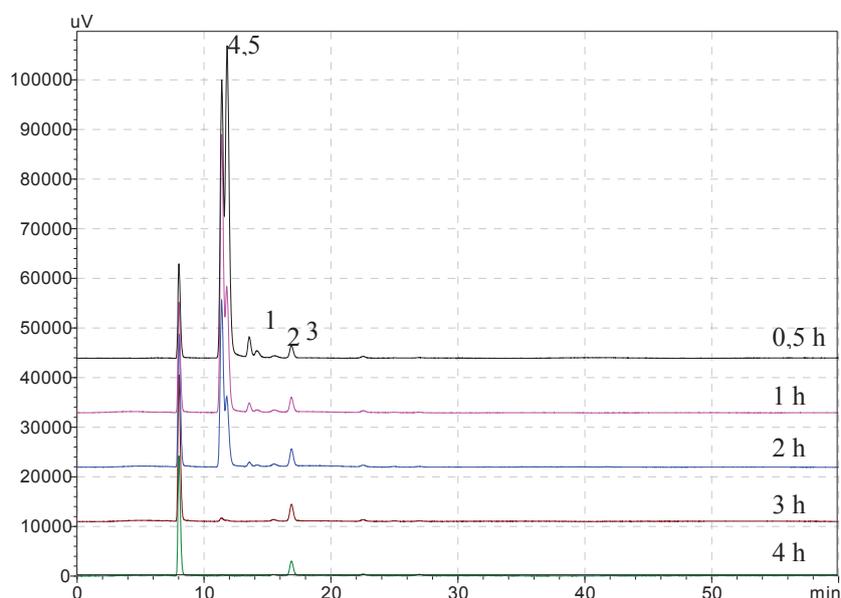


Figure IV.23 : Identification par CLHP des acides formés au cours de l'oxydation du PEG à 180°C sous 50 bar en présence de Ru/TiO<sub>2-DT51</sub>, détection par UV ; 1 : acide glycolique, 2 : acide formique, 3 : acide acétique, 4,5 : pics non identifié.

Comme observé précédemment en présence de catalyseur au Ru, les acides glycolique, formique et acétique sont formés. Mais les pics observés à environ 12 min dans les premiers deux heures de réaction en présence de Pt sont détectés avec des concentrations beaucoup plus grandes qu'en présence de Ru. Ceci confirme que l'oxydation du PEG en présence de Ru (88% pour Ru/TiO<sub>2-DT51</sub> en 1 h de réaction) est plus rapide qu'en présence de Pt (77% pour Pt/TiO<sub>2-DT51</sub> en 1 h de réaction). Après 3 h de réaction, seul l'acide acétique reste en faible concentration dans les solutions finales.

Les concentrations des acides identifiés par CLHP sont présentées dans la Figure IV.24.

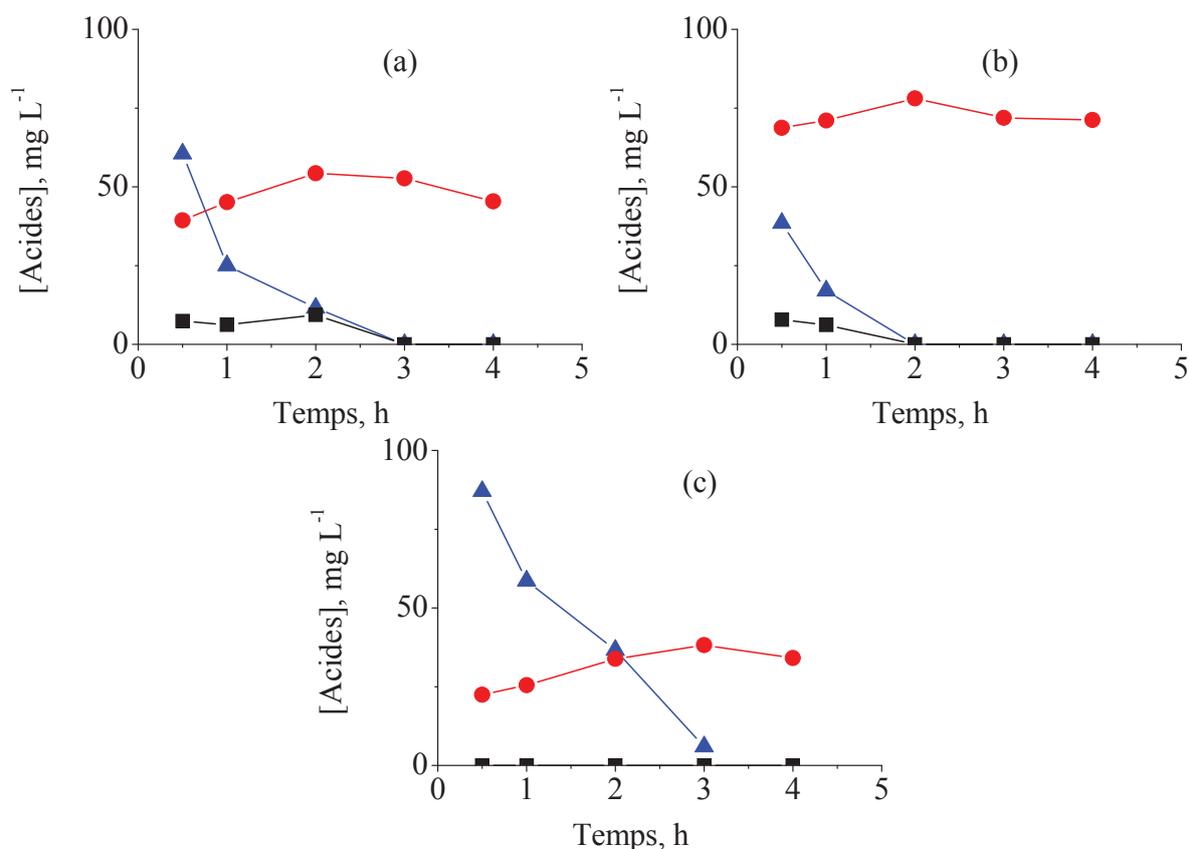


Figure IV.24 : Evolution des intermédiaires organiques identifiés : acide glycolique (▲), formique (■), acétique (●) en présence de catalyseurs : Pt /TiO<sub>2-DT51</sub> (a), Pt/TiO<sub>2-P25</sub> (b) et Pt /ZrO<sub>2</sub> (c) à 180°C sous 50 bar.

Comme observé précédemment en présence de Ru, les acides carboxyliques intermédiaires sont formés en petites quantités au cours de la réaction. Ce sont à nouveau l'acide formique, l'acide glycolique et l'acide acétique. Ils sont minéralisés totalement et rapidement sauf l'acide acétique. Tout comme pour les catalyseurs au Ru, il existe un écart importante entre le COT mesuré et le COT calculé à partir des acides formés et dosés jusqu'à 3 h de réaction (non montré), ce qui suggère la formation d'oligomères au cours de la réaction qui ne sont pas détectés par CLHP. Au demeurant, après 3 h de réaction, il n'y a plus ni polymère, ni

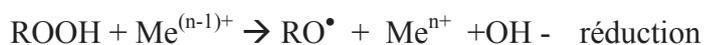
oligomère. Dans la solution finale il ne reste alors plus que de l'acide acétique, dont la concentration reste stable, ce qui explique que la concentration en COT reste constante en fin de réaction.

Dans l'oxydation de PEG 10 000 en phase aqueuse en l'absence de catalyseur <sup>[20]</sup> ou en présence d'oxydes métalliques (CuO-CoO-ZnO/Al, FeO(OH)) ou de métaux nobles supportés (Pd/Al, Pt/Al) <sup>[23]</sup>, en plus des produits que nous avons repérés, Mantzavinos et coll avaient également noté la formation d'acide malonique et d'acide oxalique, mais en très faible concentration voire en traces ; ils n'avaient pas vu d'acide glycolique. L'éthylèneglycol une fois formé peut être oxydé en acide glycolique. De même l'acide malonique peut donner l'acide acétique par décarboxylation.

Le schéma proposé par Mantzavinos et coll.<sup>[20]</sup> pour l'oxydation thermique de polyéthylène glycol est un mécanisme radicalaire présenté dans la Figure IV.25.

Au cours de l'oxydation thermique, l'attaque de l'oxygène sur la molécule d'origine ou la fragmentation à haute température impliquent une formation de radicaux qui réagissent ensuite facilement avec l'oxygène pour former un radical peroxyde  $\text{-OCH}_2\bullet\text{CH-}$ . Le radical peroxyde d'alkyle arrache un hydrogène de la molécule de départ pour former un peroxyde ( $\sim\text{OCH}_2\text{CHOO}\bullet\sim$ ) et un nouveau radical. Tous les radicaux réagissent jusqu'à la terminaison entre deux radicaux peroxyde. Ce schéma permet d'expliquer la formation des acides observés (formique, acétique, ...)

De plus, en présence de catalyseur hétérogène, le radical peroxyde d'alkyle peut être formé par les réactions de réduction – oxydation des hydroperoxydes pour des couples de métaux  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{(n-1)+}$  :



La décomposition des peroxydes d'alkyle va conduire à la formation d'alcools, cétones, aldéhydes et finalement à des acides, qui sont ensuite minéralisées en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ .



## IV.3 CONCLUSION

De manière générale, le saccharose (SAC) et le polyéthylène glycol (PEG) sont facilement dégradés par l'OVHC. La présence de catalyseur au Ru supportés ou au Pt supportés permet d'accélérer très fortement la conversion de ces composés modèles, ainsi que la minéralisation des sous- produits formés. Mais les produits intermédiaires sont différents. Le SAC est dégradé dans un premier temps en des acides à chaînes courtes qui sont ensuite minéralisés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en présence de Ru supportés. Par contre, l'acide acétique est très difficilement éliminé en présence de Pt supporté. En revanche, le PEG est dégradé en monomère ou en oligomères qui sont décomposés directement en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , peu d'acides sont formés vers la fin de la réaction. L'analyse CLHP permet bien de doser ces acides vers la fin de réaction, mais cette technique ne nous a pas permis de caractériser la fraction polymérique intermédiaire issue de la fragmentation qui pourrait être analysée par chromatographie d'exclusion stérique. Ceci se traduit pour les essais sur PEG, par un écart entre le COT mesuré et le COT calculé, tant que ces oligomères et le monomère EG sont présents en solution. Les quantités d'acides analysées sont très faibles, et la minéralisation du PEG en présence de Ru ou Pt est quasi-complète à la température de  $180^\circ\text{C}$ .

Bien que  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  aient des surfaces spécifiques équivalentes ( $92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour  $\text{TiO}_2$  et  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et les mêmes diamètres de pores (9 nm), le catalyseur Ru/ $\text{ZrO}_2$  est plus actif que Ru/ $\text{TiO}_2$  en OVHC du SAC. Par contre, le catalyseur Pt/ $\text{ZrO}_2$  est initialement moins actif que le Pt/ $\text{TiO}_2$  sur la dégradation du polymère.

## IV.4 REFERENCES

- [1] A. Margeot, M. Fredic, Method of producing alcohol in the biorefinery context, IFP, France, patent: US 2010/0297717 A1, 2010.
- [2] Y. Queneau, S. Jarosz, B. Lewandowski, J. Fitremann, H. Derek, in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Vol. 61*, Academic Press, 2007, pp. 217.
- [3] F. Luck, *Catalysis Today* 1999, 53, 81.
- [4] S. T. Kolaczowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, D. B. McLurgh, *Chemical Engineering Journal* 1999, 73, 143.
- [5] Saccharose, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Saccharose>, consulté en 2013.
- [6] P.-J. Tsai, T.-Y. Yu, S.-H. Chen, C.-C. Liu, Y.-F. Sun, *Food Research International* 2009, 42, 380.
- [7] D. P. Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2006, 63, 68.
- [8] N. Grosjean, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 97, 276.
- [9] J. Huberlant, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Caballero Benjamin ed., Academic Press, Oxford, 2003, pp. 5636.
- [10] I. Simkovic, I. Surina, M. Vrican, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003, 70, 493.
- [11] M. A. C. Quintas, T. R. S. Brandao, C. L. M. Silva, *Journal of Food Engineering* 2007, 83, 483.
- [12] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 59, 121.
- [13] J. Wang, W. Zhu, X. He, S. Yang, *Catalysis Communications* 2008, 9, 2163.
- [14] D. Duprez, F. Delanoë, J. Barbier Jr, P. Isnard, G. Blanchard, *Catalysis Today* 1996, 29, 317.
- [15] J. Mikulova, S. Rossignol, J. Barbier Jr, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 72, 1.
- [16] J. Mikulova, J. Barbier Jr, S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* 2007, 251, 172.
- [17] A. Pintar, J. Batista, T. Tišler, *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 84, 30.
- [18] J. A. Giroto, A. C. S. C. Teixeira, C. A. O. Nascimento, R. Guardani, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49, 3200.

- [19] E. Otal, D. Mantzavinos, M. V. Delgado, R. Hellenbrand, J. Lebrato, I. S. Metcalfe, A. G. Livingston, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 1997, 70, 147.
- [20] D. Mantzavinos, A. G. Livingston, R. Hellenbrand, I. S. Metcalfe, *Chemical Engineering Science* 1996, 51, 4219.
- [21] S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida, S. Ishida, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1986, 25, 34.
- [22] S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1988, 27, 718.
- [23] D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A. G. Livingston, I. S. Metcalfe, *Applied Catalysis B: Environmental* 1996, 11, 99.
- [24] A. M. T. Silva, A. C. M. Oliveira, R. M. Quinta-Ferreira, *Chemical Engineering Science* 2004, 59, 5291.

## **Chapitre V :**

**Oxydation d'un polluant azoté :**

**Dégradation de la mélanoïdine**

**synthétique**



## V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'oxydation en voie humide catalytique des composés organiques azotés de masse moléculaire élevée présents dans les vinasses, tels que les mélanoïdines. Ces macromolécules constituent une part importante des polluants dans les rejets industriels de distilleries de la mélasse à partir de sucre de canne. Ce sont les polluants colorés principaux de cet effluent.

Les mélanoïdines sont formées à partir d'une réaction entre les groupes carbonyle de sucres réducteurs et les groupes aminés des acides aminés et protéines et par des réactions complexes de cyclisation, déshydratation rétro-aldolisation, réarrangement, isomérisation .... Nous avons choisi de préparer une mélanoïdine à partir des précurseurs glucose et glycine (Figure V.1). La préparation de la mélanoïdine est réalisée comme décrit dans la partie II.1.2. La mélanoïdine solide bien broyée a été conservée dans un desiccateur.

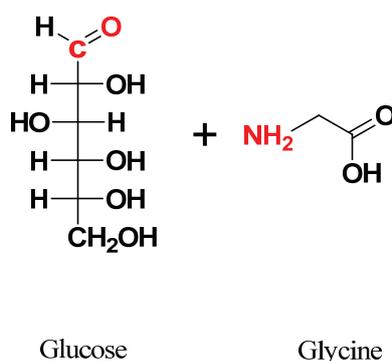


Figure V.1 : Formules des produits initiaux de synthèse de la mélanoïdine.

## V.2 CONDITIONS REACTIONNELLES

Pour la réaction, 5 g de la mélanoïdine synthétisée sont dissous dans 500 mL d'eau sous agitation et ultrasons. Puis, la solution aqueuse est filtrée sur un papier filtre de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  pour éliminer la mélanoïdine insoluble. La solution aqueuse de mélanoïdine est alors caractérisée par des valeurs de  $\text{COT}_0$  de 2 200  $\text{mg L}^{-1}$ , et de  $\text{NT}_0$  de 20 mM (correspond à 280  $\text{mg L}^{-1}$ ). En comparaison de la concentration du COT calculé à partir des masses de précurseurs mises en jeu, la mélanoïdine solubilisée ne représente que 40%. Ces valeurs correspondent à celles de l'étude de Hofmann et coll. <sup>[1]</sup>.

Le suivi de la réaction sera effectué par mesure des concentrations du COT et de l'azote dans la solution ( $\text{NT}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ).

La spectroscopie UV-Visible peut être utilisée pour apprécier la concentration en mélanoïdine. Borrelli et coll. ont montré que les valeurs d'absorption d'une solution aqueuse de mélanoïdine préparée à partir du glucose et de la glycine sont de 280, 360, 420, 460 et 520 nm <sup>[2]</sup>.

La solution aqueuse de la mélanoïdine étudié est très foncée. Le spectre l'UV-VIS de la solution de mélanoïdine préparé est montré dans la Figure V.2, après une dilution de 200 pour ne pas saturer le détecteur.

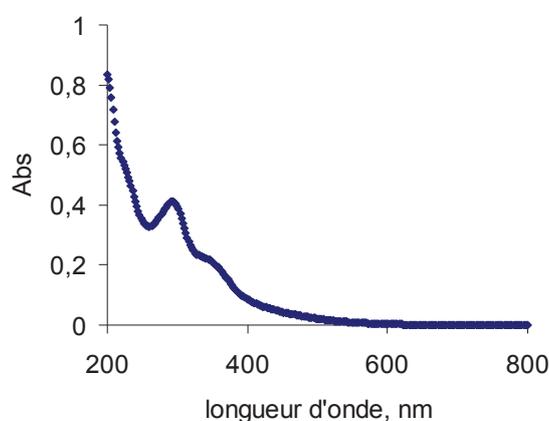


Figure V.2 : Spectre de l'UV-Vis de la solution aqueuse mélanoïdine.

Les pics d'absorption maximum à 280 et 360 nm caractérisent les liaisons chromophores. Ainsi, l'élimination de ces pics permet aussi de caractériser la disparition de la couleur de la mélanoïdine.

L'oxydation de la mélanoïdine est effectuée dans l'autoclave dans les conditions réactionnelles suivantes :

Concentration du substrat     $\text{COT}_0 \sim 2200 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $\text{NT}_0 \sim 20 \text{ mM}$

Catalyseur                      Ru ou Pt sur  $\text{TiO}_2\text{-DT51}$  ou  $\text{ZrO}_2$

Pression totale                70 bar

Température                  190°C et 210°C

pH                                 3,6

## V.3 OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE DE LA MELANOÏDINE

Les réactions ont été réalisées à deux températures, 190°C et 210°C. Les résultats sont présentés séparément.

### V.3.1 Réactions effectuées à 190°C

La dégradation de la mélanoïdine effectuée à 190°C sous 70 bar de pression totale d'air en absence ou en présence de 500 mg de catalyseur est montrée dans la Figure V.3.

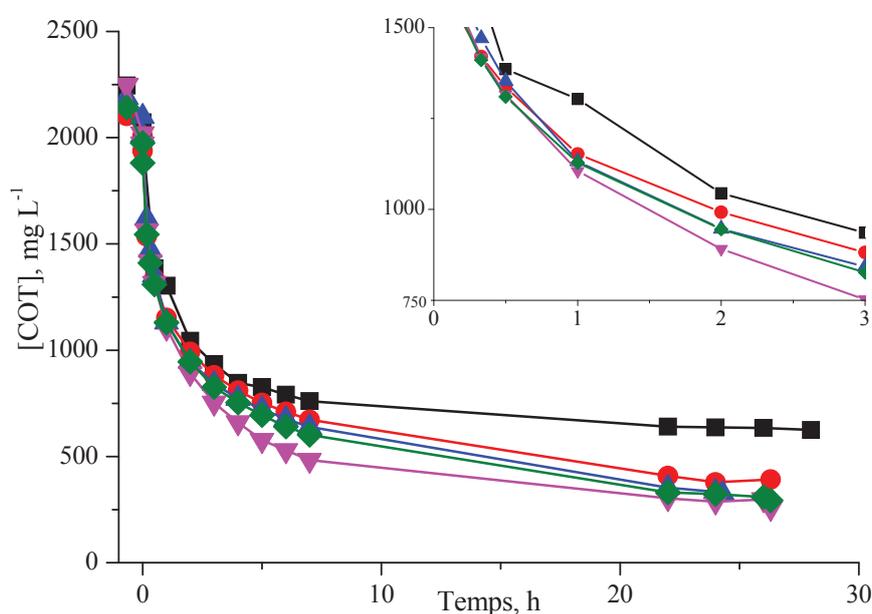


Figure V.3 : Evolution du COT lors de l'oxydation en voie humide à 190°C sous 70 bar en l'absence de catalyseur (■) ou en présence de catalyseur : Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲), Ru/TiO<sub>2</sub> (●), Pt/ZrO<sub>2</sub> (◆), Pt/TiO<sub>2</sub> (▼).

La concentration du COT en l'absence de catalyseur est significative. Elle diminue très rapidement pendant les deux premières heures de la réaction, elle continue ensuite à descendre légèrement. La conversion passe de 53% après 2 heures à 72% après 24 heures. En présence des catalyseurs, les évolutions du COT sont assez similaires à celles en l'absence de catalyseur. Seulement 53%, 57%, 60%, 56% du COT sont minéralisés en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, respectivement en 2 h de réaction. Puis, ces conversions augmentent jusqu'à 82%, 85%, 87%, 85% après 24 h de réaction, montrant que l'addition des catalyseurs augmente l'efficacité de la minéralisation des produits intermédiaires formés à partir de la mélanoïdine. Cet effet catalytique est faible. On voit également que les catalyseurs au Pt sont légèrement plus actifs que ceux au Ru, en particulier Pt/TiO<sub>2</sub>.

Les échantillons aqueux régulièrement prélevés au cours de la réaction sont analysés par CLHP (détecteur UV) pour déterminer des intermédiaires au cours de la réaction. Les Figure V.5 a & Figure V.5 b montrent l'évolution de certains acides identifiés en présence des catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> et Pt/TiO<sub>2</sub>, respectivement.

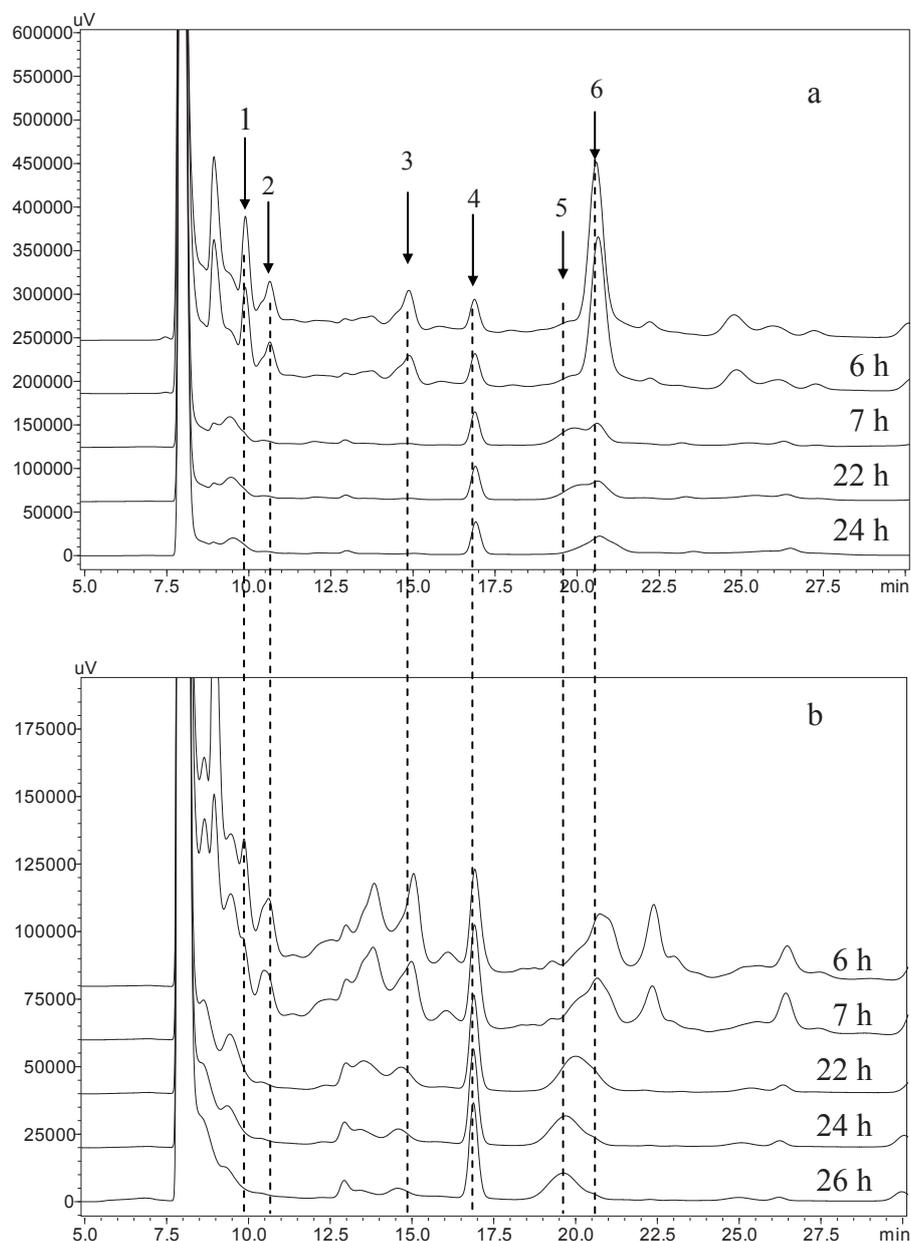


Figure V. 4 : Identification par CLHP des composés présents au cours de la dégradation de la mélanoïdine au cours de la réaction à 190 °C sous 70 bar en présence de catalyseur : Ru/TiO<sub>2</sub> (a) ; Pt/TiO<sub>2</sub> (b) ; 1 : acide maléique, 2 : acide glyoxylique, 3 : acide formique, 4 : acide acétique, 5 : acide propionique, 6 : acide acrylique.

La mélanoïdine est dégradée rapidement en différents produits au cours de la réaction. Parmi ceux-ci, on peut identifier des acides à chaînes courtes tels que l'acide maléique, l'acide glyoxylique, l'acide formique et l'acide acétique. L'acide acrylique est également trouvé à 6 h et 7 h de réaction. Il reste un certain nombre de produits que nous n'avons pas identifiés. A

partir de 22 h, la concentration en acide acrylique a fortement diminué, alors que l'acide propionique apparaît, pour Pt/TiO<sub>2</sub> en particulier.

La Figure V.5 compare les chromatogrammes à la fin de la réaction après 24 heures pour les quatre catalyseurs utilisés.

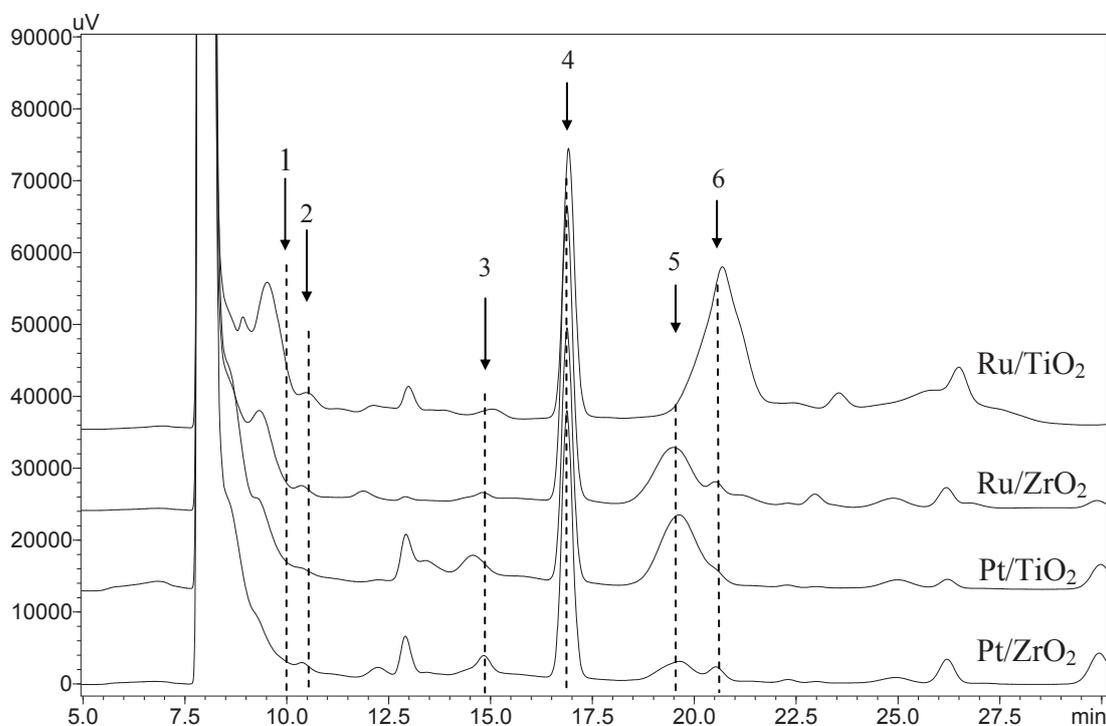


Figure V.5 : Identification par CLHP des composés présents dans les solutions après 24 heures de l'oxydation de la mélanoidine à 190 °C sous 70 bar en présence des catalyseurs, 1 : acide maléique, 2 : acide glyoxylique, 3 : acide formique, 4 : acide acétique, 5 : acide propionique, 6 : acide acrylique.

En fin de réaction, la plupart de ces acides ont disparu et l'acide acétique est le produit principal qui reste en solution. Cette observation est en accord avec le fait qu'à cette température de 190°C, l'acide acétique est stable en présence de catalyseur au Pt supporté [3-5].

En plus de la minéralisation du COT, le traitement de l'azote organique est un problème très important à examiner également lors de la dégradation de la mélanoidine. L'évolution de la concentration en azote total (NT) dans la solution lors du traitement de la mélanoidine est montrée dans la Figure V.6.

Nous n'avons pas analysé la phase gaz, mais en tenant compte des résultats de la bibliographie, nous considérons que la différence entre NT<sub>0</sub> et NT mesuré à un temps donné, correspond à la conversion en N<sub>2</sub>gaz.

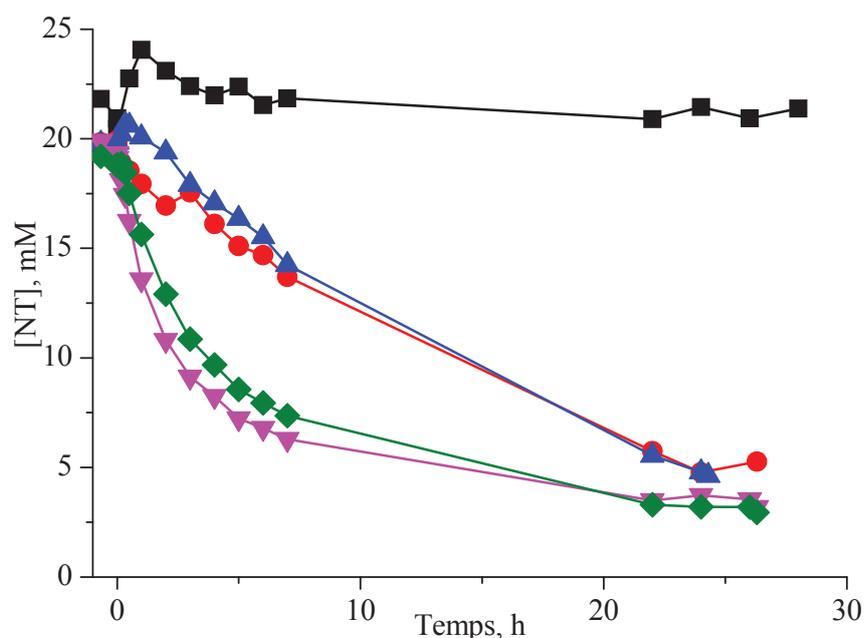


Figure V.6 : Evolution de la teneur en azote total (NT) au cours de l'oxydation en voie humide à 190 °C sous 70 bar d'air total en l'absence de catalyseur (■) ou en présence de catalyseur : Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲), Ru/TiO<sub>2</sub> (●), Pt/ZrO<sub>2</sub> (◆), Pt/TiO<sub>2</sub> (▼).

En l'absence de catalyseur, la conversion du COT était de l'ordre de 72% après 24 heures. Dans les premières heures, l'introduction d'un catalyseur n'avait pas d'effet sur la minéralisation du COT (Figure V.3).

Pour la minéralisation de l'azote, en l'absence de catalyseur, la concentration en azote total reste quant à elle constante pendant toute la durée de la réaction (Figure V.6), et cette fois-ci, l'addition de catalyseurs au Ru ou Pt déposés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> permet d'éliminer l'azote total de la phase liquide dès le début de la réaction et la conversion atteint 82-87%. En fin de réaction, l'azote est pratiquement éliminé de la phase liquide, il ne reste que quelques mmol L<sup>-1</sup> d'azote total.

On observe également que les deux types de catalyseurs métalliques se comportent un peu différemment. Les vitesses initiales de conversion pour l'azote total sont de l'ordre de 99,4 et 68,1 mmol<sub>NT</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> d'une part pour les catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub> et Pt/ZrO<sub>2</sub> et 12,4 et 7,58 mmol<sub>NT</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>Ru</sub><sup>-1</sup> d'autre part pour les catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> et Ru/ZrO<sub>2</sub>. Les catalyseurs au platine sont donc plus actifs initialement que les catalyseurs au ruthénium, ce qui permet d'atteindre environ 65% de conversion après 7 h de réaction pour les premiers et environ 30% de conversion pour les seconds. Avec des temps de réaction prolongés, les conversions en présence de catalyseurs au Pt n'évoluent pas beaucoup et atteignent 83% après 24 h, alors que

les conversions en présence de catalyseurs au Ru progressent pour atteindre environ 75% après 25 h.

La teneur en azote total NT mesurée à l'aide de l'analyseur Shimadzu représente la totalité des espèces azotées en solution, à savoir l'azote organique, les ions ammonium, nitrite et nitrate.

Nous avons examiné de plus près la nature des espèces azotées en solution en analysant leurs concentrations par chromatographie ionique (CI). Les résultats sont représentés dans la Figure V.7 en l'absence de catalyseur et en présence des catalyseurs testés.

La teneur en azote total (NT) au début de la réaction est de 20 mM. Aucune espèce azotée n'est alors détectée par chromatographie ionique. Cette observation est en accord avec la présence d'azote organique dans la solution, dans la structure de la mélanoidine.

Lors du traitement de la mélanoidine, en l'absence de catalyseur, l'azote organique est très rapidement converti en ammonium qui atteint une concentration de 20 mM après 8 h de réaction. La concentration en ammonium (et par conséquent celle en NT) reste constante car cette espèce azotée reste stable en l'absence de catalyseur dans ces conditions.

Par contre, l'ajout d'un catalyseur au Pt ou au Ru permet de convertir l'ammonium formé, qui passe alors par un maximum de concentration. L'ammonium est ensuite converti en diazote, en nitrate, avec des vitesses différentes selon que le catalyseur est à base de Ru ou de Pt.

La comparaison des courbes des Figure V.7 b et d d'une part et Figure V.7 c et e d'autre part, montre une activité des catalyseurs au Pt bien plus élevée. Alors qu'après 20 h réaction, tout l'ammonium est converti sur Pt, il reste encore de l'ammonium en présence de Ru.

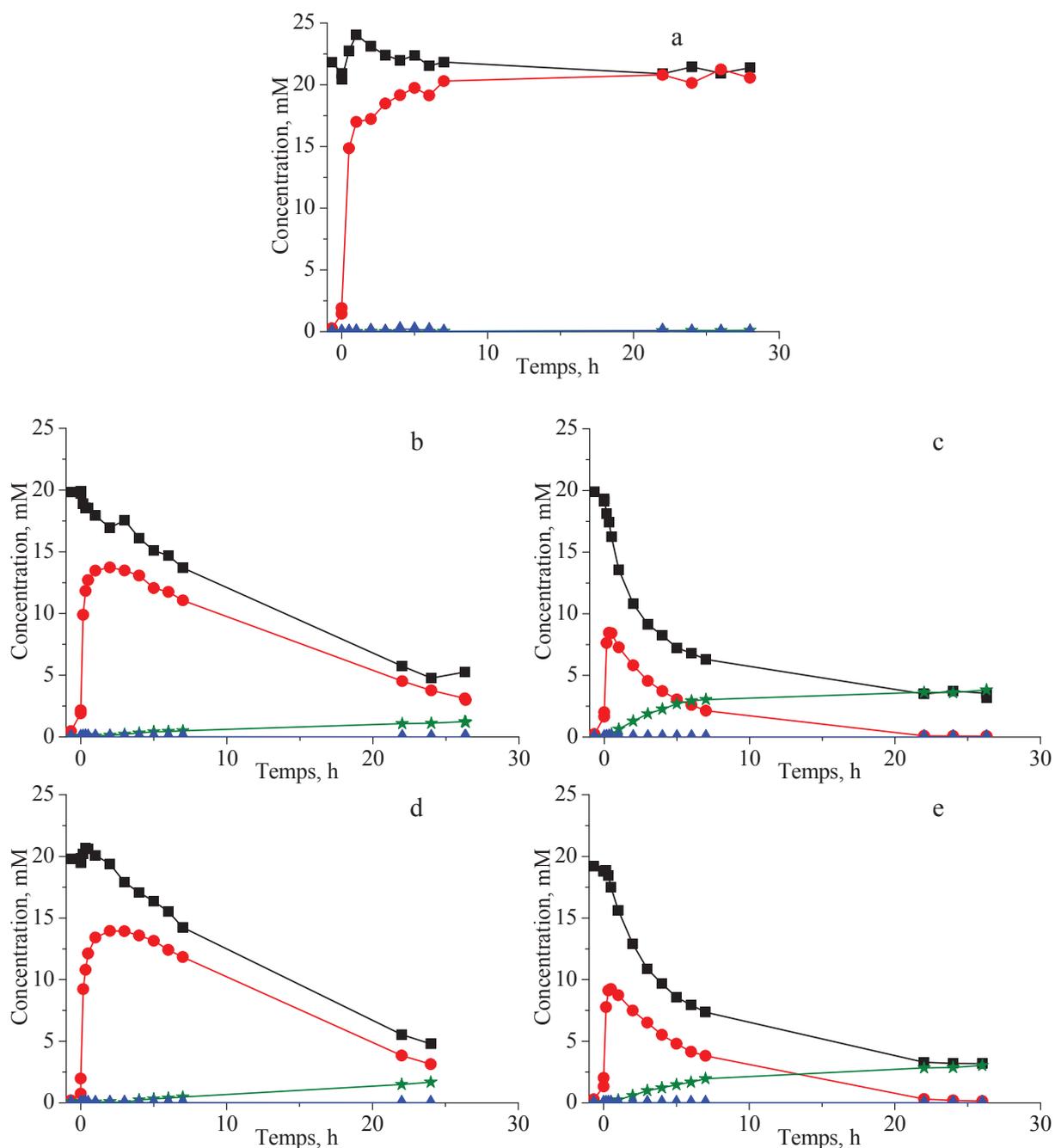


Figure V.7 : Transformation de l'azote dans la solution de mélanoidine en fonction du temps à 190 °C sous 70 bar total en l'absence de catalyseur (a) et en présence de catalyseur : Ru/TiO<sub>2</sub> (b) ; Pt/TiO<sub>2</sub> (c) ; Ru/ZrO<sub>2</sub> (d) ; Pt/ZrO<sub>2</sub> (e) ; NT (■) ; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★) ; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (▲).

Le Tableau V.1 compare les sélectivités en azote organique,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  à la conversion d'azote totale de 76% environ (soit une sélectivité de 76% en  $\text{N}_2$ ).

Tableau V.1 : Comparaison les sélectivités sur les catalyseurs à une même conversion de l'azote total (76%).

Catalyseur	Temps de réaction, h	Conversion de NT d'environ 76% (sélectivité en $\text{N}_2 = 76\%$ )		
		Sélectivité en $\text{NH}_4^+$ , %	Sélectivité en $\text{NO}_3^-$ , %	L'azote organique reste, %
Ru/TiO <sub>2</sub>	24	19	5	0
Ru/ZrO <sub>2</sub>	24	16	8	0
Pt/TiO <sub>2</sub>	15	5	17	2
Pt/ZrO <sub>2</sub>	17	8	14	2

Ce tableau montre qu'à 76% de conversion de NT, la conversion de l'ammonium en nitrates est plus avancée en présence des catalyseurs au Pt que sur Ru. Les sélectivités en  $\text{NH}_4^+$  et en  $\text{NO}_3^-$  sont de 16-19% et 5-8% sur catalyseurs au Ru, elles sont inversées sur catalyseurs au Pt, montrant une activité oxydante plus importante pour le Pt dans ces conditions.

Les Figure V.8 a - d comparent plus précisément l'évolution des concentrations en NT et des concentrations des espèces azotées mesurées par chromatographie ionique ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ). La différence entre ces deux concentrations représente de l'azote encore sous forme d'azote organique.

Comme dans le cas de l'essai sans catalyseur (Figure V.7a), jusqu'à au moins 8 h de réaction, il existe un écart entre les deux mesures, ce qui signifie que l'azote organique n'est pas converti beaucoup plus rapidement en  $\text{NH}_4^+$  en présence de catalyseur. Après 22 h de réaction, les valeurs sont en parfait accord, démontrant qu'il n'y a plus d'azote organique. L'azote total en solution après 24 h n'est plus que sous forme de nitrates (cas du Pt) ou d'ions ammonium et nitrate (cas du Ru).

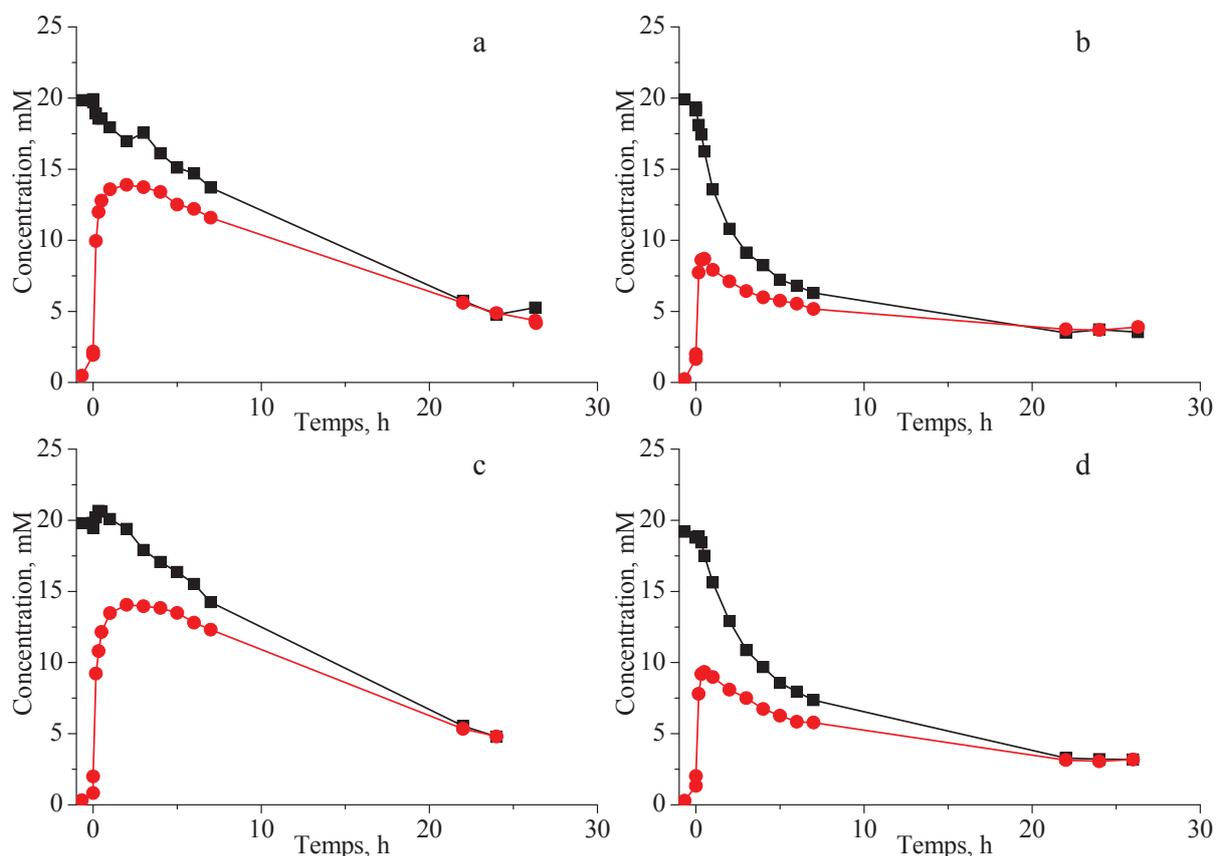


Figure V.8 : Comparaison des évolution des concentrations en NT (■) et des concentration des espèces azotées mesuré par CI (●), a : Ru/TiO<sub>2</sub>, b : Pt/TiO<sub>2</sub>, c : Ru/ZrO<sub>2</sub>, d : Pt/ZrO<sub>2</sub>.

Un essai supplémentaire a été réalisé en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> sur un temps de réaction plus long, pour arriver à conversion totale des ions ammonium. Les résultats sont représentés Figure V.9 pour l'abattement du COT et Figure V.10 pour l'évolution des concentrations des espèces azotées. Sur ces courbes sont représentés les résultats des deux expériences réalisées dans les mêmes conditions, l'une sur 26 h, l'autre sur 48 h.

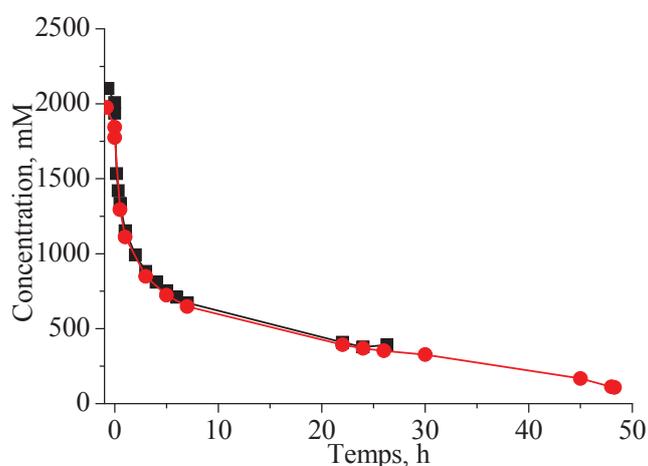


Figure V.9 : Abattement du COT au cours des réactions en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> dans les mêmes conditions (2 expériences identiques sur 26 h (■) ou sur 48 h (●)) à 190°C.

La comparaison des courbes obtenues pour les deux réactions montre l'excellente reproductibilité des résultats, les deux courbes se superposant.

Lorsque la réaction sur ce catalyseur est prolongée jusqu'à 48 h, la conversion du COT se poursuit et passe de 82% après 24 h à 95% après 48 h. Il ne reste plus que de l'acide acétique, responsable des 5% de COT restant. Rappelons qu'en présence de catalyseurs au Pt, la conversion maximum du COT était de 87%, les catalyseurs au Pt ne permettant pas de minéraliser l'acide acétique dans ces conditions.

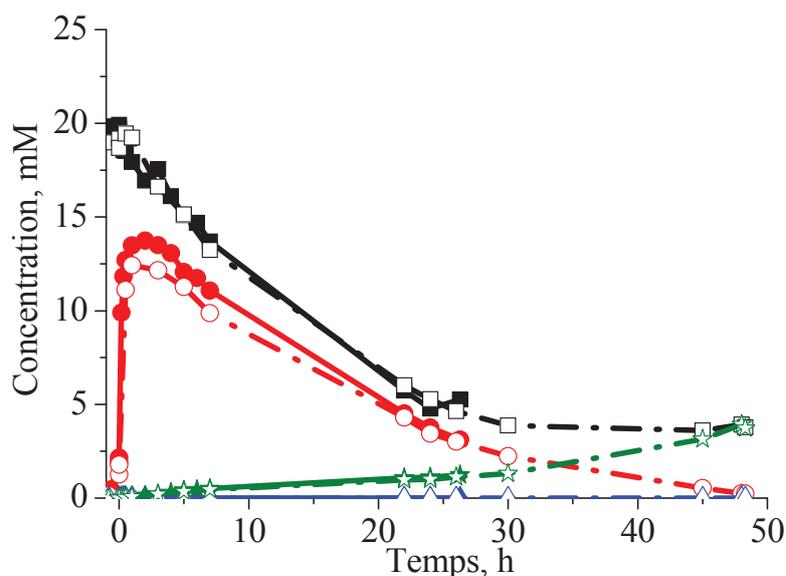


Figure V.10 : Transformation de l'azote du substrat au cours des réactions en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> à 190°C sous 70 bar d'air total : NT (■, □) ; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●, ○) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★, ☆) ; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (▲, △), (2 expériences identiques sur 26 h (signaux pleins) ou 48 h (signaux vides)).

En ce qui concerne les espèces azotées (Figure V.10), la quantité d'ammonium qui était encore présente après 26 h de réaction dans le premier essai est totalement convertie après 48 h en formant un peu de diazote et des nitrates. A la fin de la réaction, l'azote organique initialement présent à une concentration de 20 mM a été totalement transformé en N<sub>2</sub> et nitrates à une concentration de 0,56 mmol, soit avec une sélectivité de 81% en N<sub>2</sub>.

A conversion totale de l'azote organique et de l'ammonium, les sélectivités en N<sub>2</sub> sont donc de l'ordre de 81% et 83% en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> et Pt/TiO<sub>2</sub>, respectivement

Par ailleurs, puisque la coloration de l'effluent est un facteur important avant de le rejeter dans l'environnement, plusieurs études ont porté sur l'efficacité de la décoloration au cours de divers traitements. Jiranuntipon et coll. ont montré que la décoloration d'une solution aqueuse de mélanoidine synthétique atteint un maximum de 18,3% à pH 4 par traitement biologique

en condition aérobie en 48 heures <sup>[6]</sup>. De plus, ils ont montré que sa décoloration est non seulement de 22% en présence de bactérie nommé MMP1 après 72 h, mais encore la conversion de l'azote total est de 26% (la teneur baisse de 390 mg L<sup>-1</sup> à 290 mg L<sup>-1</sup>). Dans notre cas, par oxydation en voie humide catalytique, une décoloration nette de l'effluent est observée (Figure V.11).

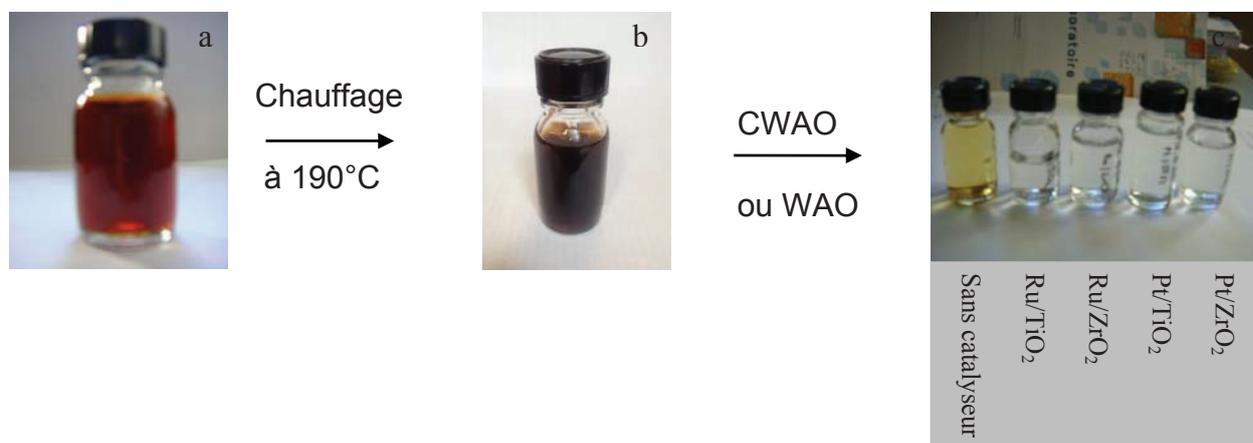


Figure V.11 : Photos des solutions de l'effluent.

Solution initiale (a) ; Solution au temps 0 (b) ; Solutions à la fin de la réaction.

La mélanoidine synthétique préparée est un pigment brun et la solution initiale est très colorée. Après le chauffage, au temps 0, moment où l'on ajoute l'air au réacteur, la solution est plus foncée. Après 26 heures d'oxydation en voie humide en l'absence de catalyseur, la couleur de la solution devient plus claire, elle est jaune. En présence de catalyseur, les solutions sont transparentes.

Les résultats de spectroscopie d'absorption UV-visible sont présentés dans la Figure V.12. Les pics d'absorption à 280, 360, 420, 460, 520 nm caractérisent un groupe coloré de la mélanoidine <sup>[2]</sup>. Dans notre cas, nous considérons le pic d'absorption maximum à 280 nm.

Quel que soit le catalyseur, l'absorbance à 280 nm diminue en fonction du temps de réaction. En présence de Pt, la décoloration de l'effluent est totale et la solution en fin de réaction est transparente.

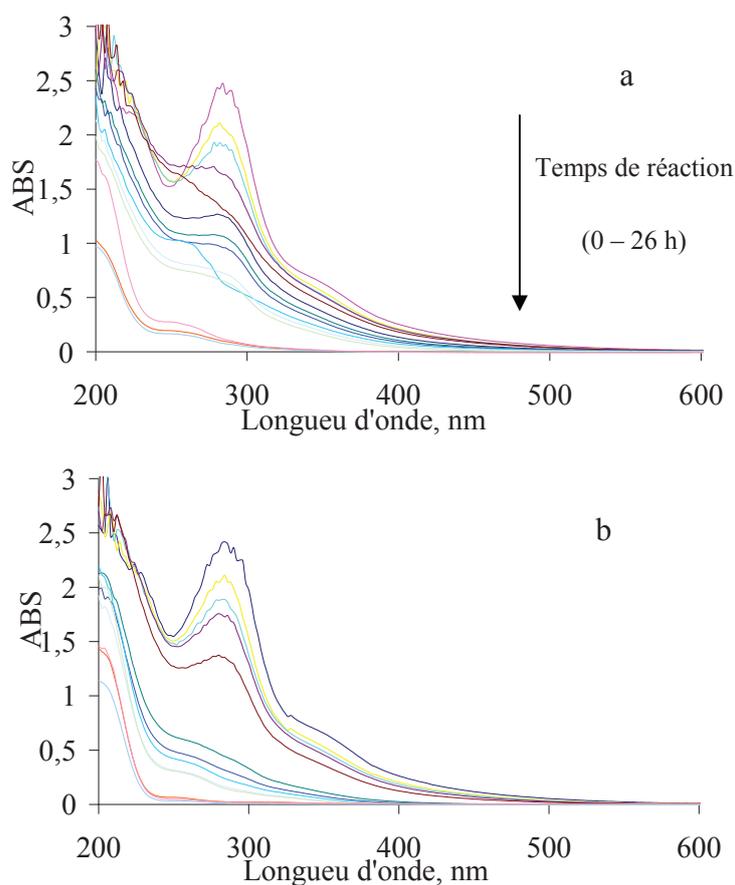


Figure V.12 : Spectroscopie d'absorption UV- visible de la solution aqueuse de mélanoidine en fonction du temps de réaction en présence de catalyseurs : Ru/ TiO<sub>2</sub> (a) et Pt/ TiO<sub>2</sub> (b).

Tous les résultats dans cette partie montre que les du catalyseurs au Pt sont plus actifs pour l'oxydation des l'ammonium forme à partir des composés azotés que les catalyseurs au Ru, en accord avec la bibliographie [7].

### V.3.2 Réactions effectuées à 210°C

L'oxydation en présence de catalyseurs au Ru et Pt supporté sur TiO<sub>2</sub> a également été étudiée à plus haute température à 210°C sous 70 bar de pression totale d'air. Les minéralisations du COT et du NT sont présentées dans les Figure V.13 et V.14, respectivement.

L'abattement du COT est plus rapide au début de la réaction à 210°C qu'à 190°C. En effet, après 2 h de réaction, les conversion du COT, les conversions du COT sont de 66% et 72% au lieu de 53% et 60% (Figure V.3) en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> et Pt/TiO<sub>2</sub>.

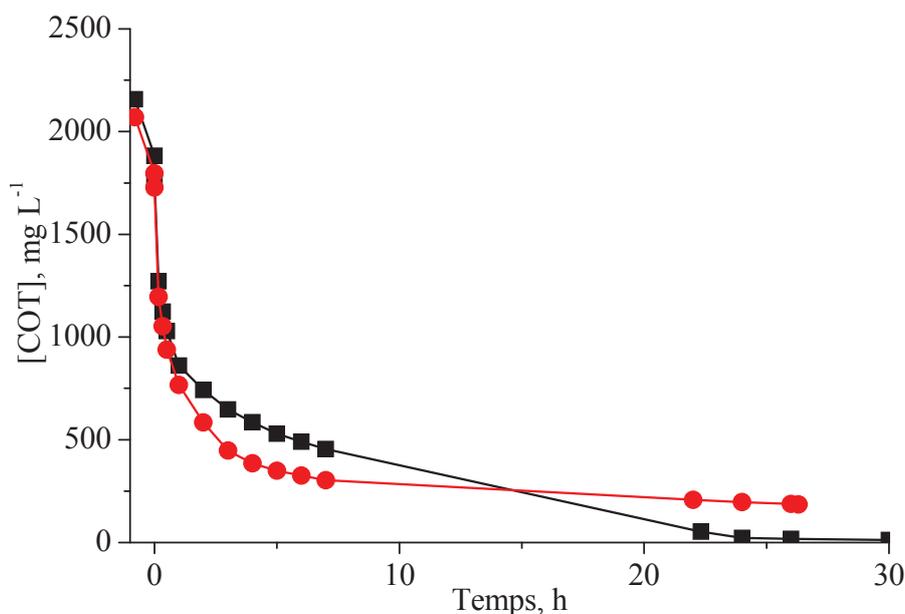


Figure V.10 : Abattement du COT en présence de catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub> (■) ou Pt/TiO<sub>2</sub> (●) à 210°C sous 70 bar.

Les concentrations en COT en fonction du temps évoluent différemment en fonction du temps selon le catalyseur. Alors que Pt/TiO<sub>2</sub> est plus actif entre 2 h et 7 h de réaction que Ru/TiO<sub>2</sub> pour minéraliser les composés formés, la conversion varie très peu au-delà et atteint 90% après 24 h. Au contraire, le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> continue à convertir le COT jusqu'à minéralisation totale après 24 h.

La capacité de minéralisation des composés organiques du catalyseur au Ru est plus élevée que celle du catalyseur au Pt, en raison de la formation de l'acide acétique intermédiaire, qui est bien mieux minéralisé dans ces conditions en présence de Ru.

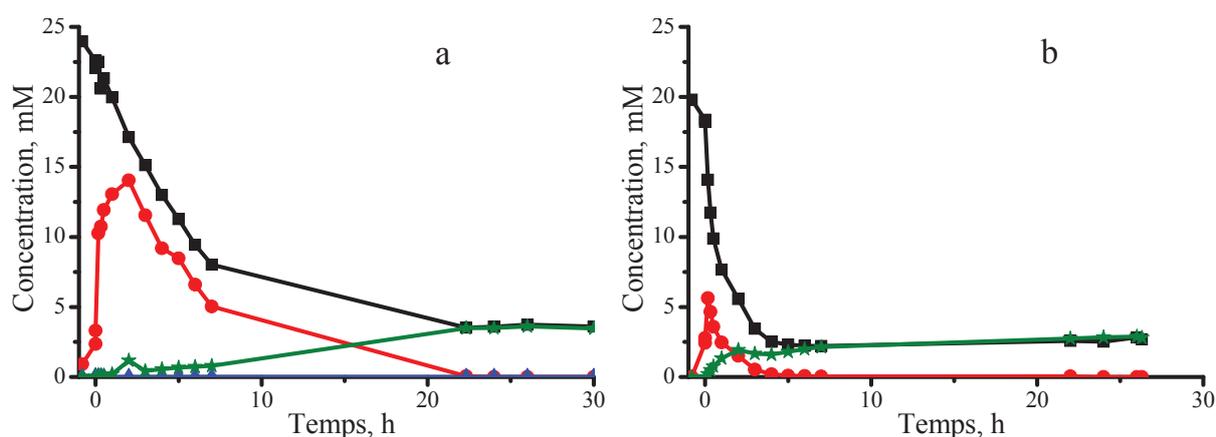


Figure V.11 : Transformation de l'azote de la solution de mélanoidine en fonction du temps en présence de catalyseur : Ru /TiO<sub>2</sub> (a) ; Pt /TiO<sub>2</sub> (b) à 210°C sous 70 bar d'air total : NT (■) ; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★) ; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (▲).

La transformation initiale de l'azote organique en ammonium pendant les deux premières heures de réaction en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> se fait à la même vitesse aux deux températures. C'est une réaction essentiellement thermique. Mais la conversion de l'ammonium formé en ions nitrate et en diazote est plus rapide (comparaison Figure V.10 et Figure V.14(a)). La sélectivité est améliorée à plus haute température. En effet, en présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>, la sélectivité est de 85% en N<sub>2</sub> et 15% en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> après 22 h de réaction. De la même façon, en présence de Pt/TiO<sub>2</sub>, la sélectivité en N<sub>2</sub> est de 89% après 8 h de réaction. Les valeurs sont à comparer à 81% et 83% en N<sub>2</sub> à 190°C.

### V.3.3 Lixiviation des catalyseurs

Par ailleurs, la stabilité chimique du catalyseur est un facteur très important. Certains prélèvements et les suspensions finales après filtration pour séparer le solide catalytique et la solution sont analysés en ICP-OES. Une certaine quantité de métal actif est dosée et les résultats dans le Tableau V.2 donnent le pourcentage de métal initialement déposé sur le support qui est passé en solution pour ces prélèvements.

Tableau V.2 : Lixiviation dans les échantillons prélevés au cours de la réaction en présence des catalyseurs à 190°C et 210°C sous 70 bar.

	Temps d'oxydation, heure	Métal actif, %		Ti, %
		190°C	210°C	210°C
Ru/TiO <sub>2</sub>	4	nm	17,4	<0,1
	7	32,7	5,4	<0,1
	24	3,9 ; 4,8	<0,1	<0,1
	45	0,15	<0,1	<0,1
	48	<0,1	<0,1	<0,1
Ru/ZrO <sub>2</sub>	24	3,0	nm	nm
Pt/TiO <sub>2</sub>	4	nm	0,2	<0,1
	7	nm	<0,1	<0,1
	24	<0,1	<0,1	<0,1
Pt/ZrO <sub>2</sub>	24	<0,1	nm	nm

\*nm: non-mesuré

A la température de 190°C, on note une lixiviation importante de 32,7% du ruthénium après 7 h de réaction en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>. La quantité détectée en solution ensuite diminue, puisque après 24 h la quantité lixiviée ne correspond plus qu'à 3,9% ou 4,8% du Ru de départ (2 expériences différentes) ; après 48 h d'oxydation, la concentration en ruthénium en solution est inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse. De façon similaire, l'analyse de

la solution en présence de Ru/ZrO<sub>2</sub> met en évidence 3% de ruthénium lixivié dans la solution aqueuse après 24 h de réaction.

En ce qui concerne les essais en présence de catalyseur au Pt, nous n'avons pas analysé les prélèvements effectués en début de réaction, mais après 24 h, que ce soit sur Pt/TiO<sub>2</sub> ou sur Pt/ZrO<sub>2</sub>, on ne trouve aucune lixiviation du platine.

Cette lixiviation peut être expliquée par la présence d'azote organique en début de réaction dans la mélanoidine, sous forme de fonctions amines primaires ou secondaires qui complexeraient le métal. Ce phénomène a été observé par exemple lors de l'OVHC de diméthylformamide DMF, qui se dégrade thermiquement en diméthylamine et méthylamine, ce qui en traîne une forte lixiviation du métal [8, 9]. Par contre, lorsque l'azote ne comporte plus de doublet d'électrons libre, comme dans NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, aucune lixiviation du métal n'est observée [10]. Ceci avait été également observé sur des lixiviats de décharge obtenus par évapo-concentration [11]. Par contre, alors qu'à 190°C une lixiviation de près de 30% du ruthénium et de 50% du platine avait été observée, l'augmentation de température à 210°C, voire 230°C qui permettent de transformer rapidement les composés organiques azotés en ammonium, conduisant à une très nette diminution de cette lixiviation, voire à leur disparition.

Au demeurant, lorsque l'oxydation de la mélanoidine est effectuée à 210°C, la dissolution du métal est moins importante. Seulement 17,4% de ruthénium est présent dans la solution après 4 h, cette lixiviation descend à 5,4% après 7 h, et n'est plus détectée à 24 h. La solubilisation du métal serait donc limitée lors de l'augmentation de la température de la réaction. D'autre part, seulement 0,2% de platine est détecté dans la solution après 4 h de réaction et il n'est plus détecté après 7 h.

La lixiviation du ruthénium est plus importante que celle du platine. Elle peut être expliquée par la taille des particules de Ru (1,7 nm) beaucoup plus petite que celle de Pt (5 nm) avec des liaisons faibles des petites particules de Ru avec la surface du support.

Par contre, lorsque l'azote organique a été totalement transformé et que l'ammonium est transformé, la quantité de métal qui avait été lixivié diminue fortement dans la solution.

Le suivi de pH au cours de la réaction a été effectué et est représenté dans la Figure V.15.

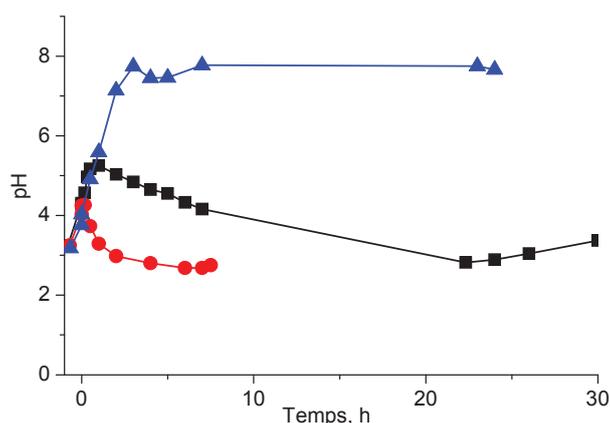


Figure V.15 : Changement du pH de la solution de la mélanoïdine lors de l'oxydation à 210°C sous 70 bar d'air total en l'absence de catalyseur (▲) ou en présence de catalyseur : Ru/TiO<sub>2</sub> (■) et Pt/TiO<sub>2</sub> (●).

Le pH de la solution initiale est de 3,3. Il monte jusqu'à 7,8 en l'absence de catalyseur en raison de la formation de  $\text{NH}_4^+$  au cours de l'oxydation, si l'on ne tient pas compte de la formation d'acides carboxyliques. Par contre, l'augmentation du pH en présence de catalyseur est plus faible en raison de la conversion rapide du  $\text{NH}_4^+$  formé. La quantité d'ammonium formé en présence de Pt est plus faible, un maximum de 0,84 mmol de  $\text{NH}_4^+$  est formé après 10 min de réaction (Figure V.14b) ; en présence de Ru, elle est de 2,1 mmol au maximum après 2 h (Figure V.14a). Le pH de la solution en présence de Ru est alors plus élevé qu'en présence de Pt. Ensuite, le pH diminue lorsque l'ammonium est rapidement converti en nitrate et l'acide acétique est formé. Après 22 h en présence de Ru, une légère augmentation du pH est observée en raison de la minéralisation de l'acide acétique dans la solution.

Pendant la réaction, nous observons donc une forte lixiviation du ruthénium en début de réaction, lorsque l'azote est sous forme organique. Au fur et à mesure de la réaction, pendant laquelle l'azote organique est transformé en ammonium, lui-même converti en  $\text{N}_2$  et nitrate, la quantité de ruthénium lixivié diminue, pour atteindre des limites non mesurables lorsqu'il n'y a plus d'azote organique en solution.

Tout se passe comme si le ruthénium était complexé en solution, et qu'après oxydation de la partie organique complexante, le ruthénium est libéré et se trouve sous une forme qui permettait son re-dépôt sur le solide catalytique.

Selon le diagramme de tension d'électrode en fonction du pH (Eh-pH) du système Ru-H<sub>2</sub>O<sup>[12]</sup>, dans la gamme de pH 3-5 de notre milieu réactionnel, le ruthénium peut être sous forme d'hydroxyde de ruthénium selon le potentiel (Annexe I). Ces espèces de ruthénium sans

ligands azotés, pourraient se redéposer sur le solide, soit en raison d'un produit de solubilité favorable, soit par interactions avec le support.

Pour vérifier que le ruthénium s'est bien déposé sur le solide, nous avons effectué l'analyse élémentaire des catalyseurs au ruthénium après réaction, et comparé aux résultats du catalyseur frais. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Pourcentage du ruthénium dans le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> analysé par ICP-OES.

Echantillons	Ru, %	Remarques
Ru/TiO <sub>2</sub> -DT51 avant réduction	3,09	
Ru/TiO <sub>2</sub> -DT51 réduit frais	3,38	
	2,88	très léger voile noir
Ru/TiO <sub>2</sub> -DT51 (après l'OVHC)	2,80	
	2,67	très léger voile noir

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II sur la caractérisation des catalyseurs, l'attaque acide des solides pour leur solubilisation avant analyse peut provoquer l'oxydation du ruthénium en RuO<sub>2</sub> insoluble et qui n'est plus attaqué par les acides. Cela se manifeste par l'apparition d'un voile noir de RuO<sub>2</sub> dans les solutions. Bien que les analyses de ruthénium soient entachées d'une erreur, elles permettent de confirmer que le ruthénium solubilisé est redéposé au moins partiellement sur le catalyseur au cours de la réaction. Les résultats montrent qu'il y a au moins 2,67 – 2,8 % de Ru sur le solide final. Par contre, il est possible que le ruthénium redéposé soit sous une forme dont l'activité n'est pas la même que celle initialement présente.

#### **V.4 REACTION EFFECTUEE EN 2 ETAPES : OXYDATION EN VOIE HUMIDE SUIVIE D'OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE**

Pour comprendre un peu mieux la lixiviation du métal et confirmer la formation de la complexation entre le métal et l'azote de la mélanoïdine, d'autres réactions ont été effectuées. Une solution de la mélanoïdine aux mêmes concentrations initiales de COT et de NT est oxydée par OVH sans catalyseur pendant une heure à 210°C sous 70 bar pour transformer un maximum d'azote organique en ions ammonium. Nous avons en effet noté qu'elle ne

nécessitait pas de catalyseur (Figure V.7a). Puis, le milieu réactionnel est refroidi rapidement (20 minutes). Ensuite, les catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> ou Pt/TiO<sub>2</sub> sont ajoutés dans le réacteur. Ensuite, la réaction en présence de catalyseur est redémarrée dans les mêmes conditions qu'habituellement. L'abattement du COT est montré dans la Figure V.16 et l'évolution de l'azote est montrée Figure V.17.

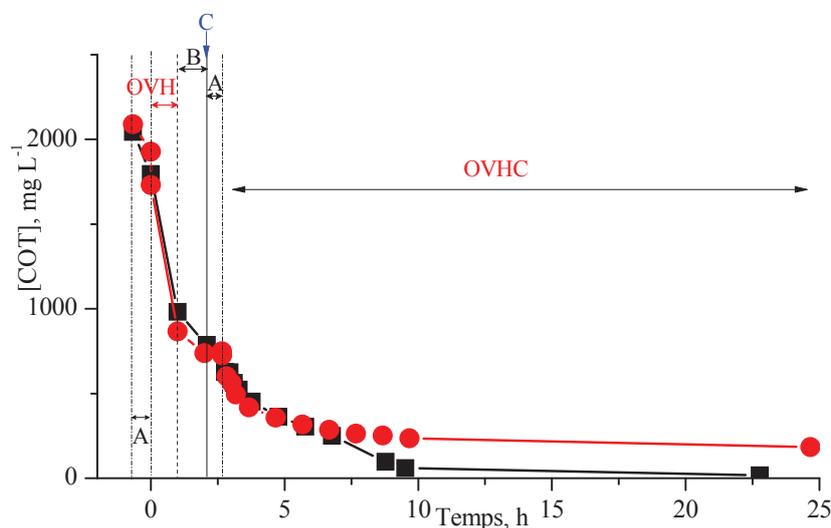


Figure V.16 : Evolution du COT de la solution de la mélanoidine en fonction du temps dans la réaction en 2 étapes OVH + OVHC en présence de catalyseur : Ru/TiO<sub>2</sub> (■) ou Pt/TiO<sub>2</sub> (●). A = montée en température, B = refroidissement, C = ajout du catalyseur à 210°C.

Au cours de la première étape d'OVH, on observe un abattement important du COT de l'ordre de 59% (Figure V.16) et 70% de l'azote organique a été converti en ammonium (Figure V.17). Par contre, le temps d'une heure a été insuffisant pour convertir totalement l'azote organique. Après l'addition d'un catalyseur, Ru/TiO<sub>2</sub> ou Pt/TiO<sub>2</sub>, la minéralisation du COT se poursuit. La combinaison de l'OVH et de l'OVHC en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> permet d'atteindre une conversion du COT de 99% après 10 h d'oxydation au lieu de plus de 24 h pour la voie OVHC. Comme nous le verrons par la suite, une grande partie de l'azote organique ayant été transformé en ammonium, le métal actif n'est pas complexé et lixivié en solution. Le catalyseur au ruthénium reste donc très actif pour la minéralisation du COT. Au contraire dans l'essai où le catalyseur a été mis en contact avec l'azote organique, le ruthénium passé en solution ne participe pas à la réaction. Par contre, en présence de Pt et après re-dépôt, il est moins actif. 89% du COT est minéralisé après 10 h (tout comme dans l'OVHC directe) et cette conversion ne change pas par la suite. Le platine est moins lixivié, mais ne permet pas la minéralisation de l'acide acétique.

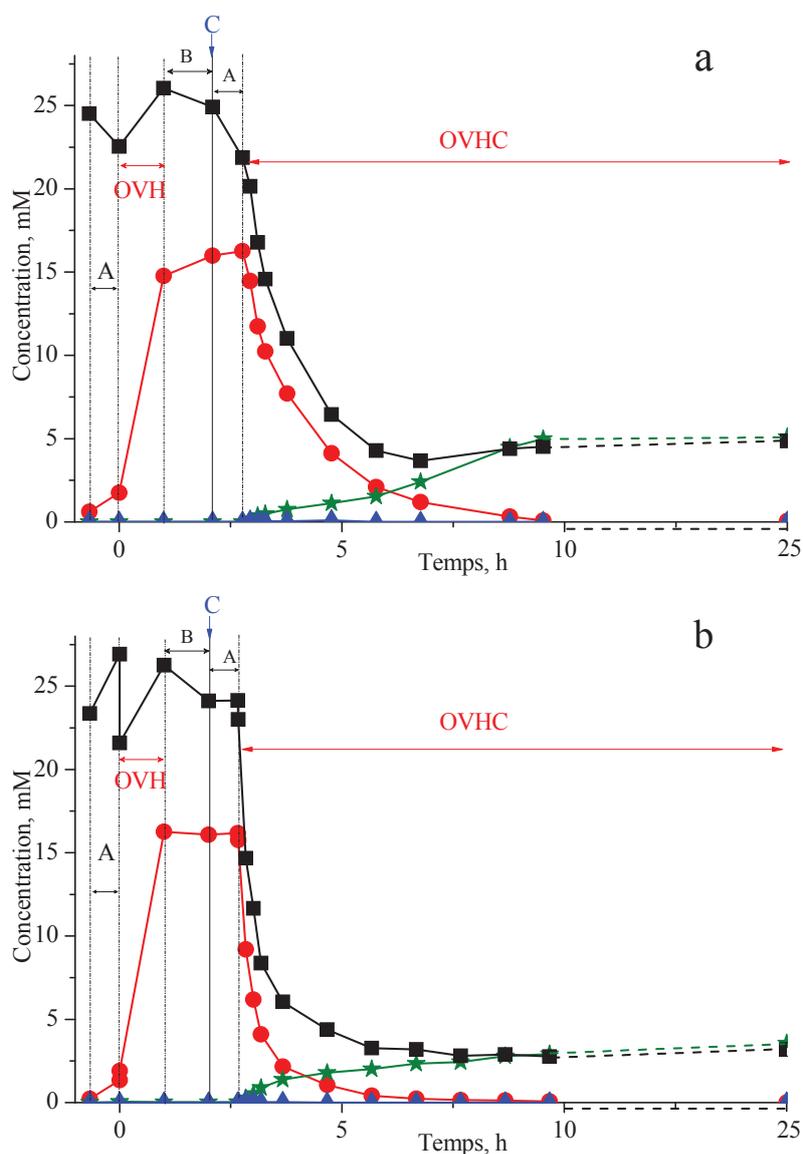


Figure V.17: Transformation de l'azote de la solution aqueuse de mélanoidine en fonction du temps dans la réaction en 2 étapes OVH+OVHC en présence de catalyseur: Ru /TiO<sub>2</sub> (a) ; Pt/TiO<sub>2</sub> (b). NT (■) ; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★) ; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (▲). A = montée en température, B = refroidissement, C = ajout du catalyseur à 210°C.

Pendant la réaction d'oxydation sans catalyseur, 70% de l'azote organique a été transformé en une heure en ammonium. Cette quantité d'ammonium et l'azote organique résiduel sont convertis en 88% et 82% de N<sub>2</sub> en présence de Pt/TiO<sub>2</sub> et Ru/TiO<sub>2</sub>, respectivement, après 8 h de réaction. Le reste est sous forme de nitrates. De la même façon que pour le COT, on voit que la formation de diazote et de nitrates par les deux étapes OVH + OVHC en présence du Ru/TiO<sub>2</sub> est plus rapide que par OVHC directement (comparaison Figure V.14a et Figure V.17a). L'ammonium est complètement converti après 10 h. Par contre, en présence de Pt (Figure V.14b et Figure V.17b), la conversion de l'azote par la voie OVH + OVHC est très semblable à celle observée en OVHC. Cette dernière observation est également logique, avec le fait que le platine est bien moins lixivié en OVHC que le ruthénium (Tableau V.2) et la

totalité du catalyseur joue son rôle en OVHC ou en OVH + OVHC. La sélectivité en N<sub>2</sub> en fin de réaction en présence de Pt est de 88%, qui est un peu plus élevée que celle en présence de Ru (82%).

Nous avons à nouveau suivi la possible lixiviation des catalyseurs, ce qui est montré dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Analyse de la lixiviation des catalyseurs au cours de la réaction en 2 étapes d'OVH + OVHC en présence des catalyseurs à 210°C sous 70 bar.

	Temps d'oxydation, heure	Ru, mg L <sup>-1</sup>	Ti, mg L <sup>-1</sup>
Ru/TiO <sub>2</sub>	4	~ 0.2	~ 0.1
	7	<0,1	<0,1
	24	<0,1	<0,1
Pt/TiO <sub>2</sub>	4	<0,1	<0,1
	7	<0,1	<0,1
	24	<0,1	<0,1

Les résultats ICP-OES montrent que la concentration du Pt est toujours inférieure à la limite de détection (0,1 mg L<sup>-1</sup>) pendant toute la durée de l'oxydation. Aucune trace de Pt n'est déterminée même aux faibles concentrations en azote organique.

Des quantités de ruthénium faibles mais détectables sont présentes après 4 h de réaction, qui peuvent s'expliquer clairement par la quantité d'azote organique encore présente dans la solution initiale après l'OVH. En effet, au moment de l'ajout des catalyseurs, 70% de l'azote organique initial seulement a été transformé en ammonium et il reste encore environ 0,75 mM d'azote organique (Figure V.17). La lixiviation du ruthénium dans la séquence OVH +OVHC est donc bien diminuée.

En conclusion, tous les résultats montrent que l'azote organique de la mélanoïdine dans la molécule de départ ou dans ses produits de dégradation azotés intermédiaires dans la formation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est responsable de la lixiviation du métal.

En outre, le pH de la solution au cours de la réaction OVH + OVHC a été suivi et est montré dans la Figure V.18.

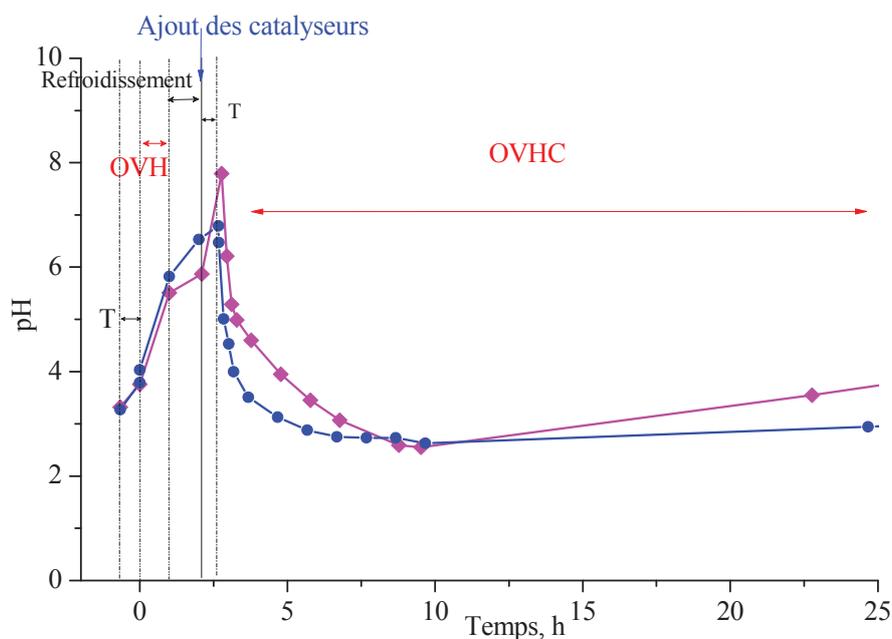


Figure V.18 : Changement du pH de la solution lors de OVH + OVHC à 210°C sous 70 bar d'air total en présence de catalyseur au Ru (◆) ou Pt (●).

Le pH de la solution monte à 5,8 au cours de l'oxydation sans catalyseur. Puis il continue à augmenter jusqu'à 7,8 et 6,8 en présence de Ru et Pt respectivement. Au cours de l'oxydation en présence de catalyseur, le pH diminue ensuite. Cette augmentation est expliquée par la formation d'ammonium dans l'OVH, qui est ensuite traité en diazote et en nitrate lors d'addition de catalyseur.

## V.5 CONCLUSION

Une solution aqueuse de mélanoïdine synthétique, composé très coloré dans les effluents de distillation, a été étudiée du point de vue minéralisation du carbone, mais également du point de vue de la transformation de l'azote organique.

En absence de catalyseur, l'abattement du COT est important, de 72% après 24 h à 190°C sous 50 bar. L'azote organique de la mélanoïdine est totalement converti en ammonium, mais il reste sous cette forme, sans être converti ni en diazote, ni en nitrates.

L'utilisation d'un catalyseur pour la réaction, comme le ruthénium ou le platine supporté, permet d'augmenter l'abattement du COT, et 82-87% de minéralisation du COT sont atteints après 24 h de réaction à 190°C. Seul le catalyseur au ruthénium permet un abattement presque total du COT à 190°C, mais après plus de 48 h de réaction, ou à 210°C en 24 h. En effet, l'acide acétique résiduel est minéralisé en présence de ruthénium, mais ne l'est que très difficilement sur platine dans ces conditions. De plus, l'ammonium qui est formé à partir de l'azote organique est converti en présence des catalyseurs, pour donner essentiellement du diazote avec des sélectivités supérieures à 80% et des nitrates.

Par contre, une lixiviation du métal très importante du ruthénium a été détectée dans les premières heures des réactions, surtout pour le ruthénium. Ce ruthénium passé en solution se retrouve à nouveau sur le catalyseur en fin de réaction. Une lixiviation de Pt a été également trouvée, elle est moins importante que celle du ruthénium et suit la même tendance.

Ce phénomène de lixiviation est moins important en augmentant la température à 210°C qui permet de convertir plus rapidement l'azote de la mélanoïdine en ammonium.

Comme l'azote organique est très rapidement converti en ammonium qui ne pose plus de problème pour la lixiviation du métal, la réaction a été effectuée en 2 étapes, une première étape non catalytique pendant une heure pour convertir l'azote en ammonium, puis une étape catalytique qui convertit très sélectivement l'ammonium en diazote. La lixiviation est alors très faible et les catalyseurs au Ru ou au Pt convertissent le COT et l'azote en moins de 10 h.

## V.6 REFERENCES

- [1] T. Hofmann, J. Ames, K. Krome, V. Faist, *Nahrung*. 2001 Jun;45(3):189-94.
- [2] R. Borrelli, V. Fogliano, S. Monti, J. Ames, *European Food Research and Technology* 2002, 215, 210.
- [3] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2005, 59, 121.
- [4] J. Mikulova, S. Rossignol, J. Barbier Jr, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 72, 1.
- [5] J. Mikulova, J. Barbier Jr, S. Rossignol, D. Mesnard, D. Duprez, C. Kappenstein, *Journal of Catalysis* 2007, 251, 172.
- [6] S. Jiranuntipon, S. Chareonpornwattana, S. Damronglerd, C. Albasi, M. L. Delia, *Journal of Industrial Microbiol Biotechnology* 2008, 35, 1313.
- [7] L. Oliviero, J. Barbier Jr, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 40, 163.
- [8] R. Chandra, R. N. Bharagava, V. Rai, *Bioresource Technology* 2008, 99, 4648.
- [9] N. Grosjean, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 97, 276.
- [10] M. Bernardi, M. Le Du, I. Dodouche, C. Descorme, S. Deleris, E. Blanchet, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 128, 64.
- [11] N. Grosjean, Oxydation par voie humide catalytique d'effluents industriels : catalyseurs métaux nobles supportés, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, N° d'ordre : 21 - 2010 (Lyon, France), 2010.
- [12] *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO* mai, 2005, *Geological Survey of Japan Open File Report No.419*.

## **Chapitre VI :**

# **Traitement des effluents réels**



Avant de traiter directement les effluents réels des distilleries à partir de canne à sucre, nous avons étudié le traitement d'un effluent réel de distillerie du cognac (VBC) par OVHC.

## **VI.1 OXYDATION DE LA VINASSE DE BONNE CHAUFFE (VBC)**

La vinasse de Bonne Chauffe (VBC) est un effluent de la fabrication du cognac en Charente. Nous rappelons sa production.

Les raisins sont pressés immédiatement après la récolte et le jus est mis à fermenter aussitôt. Les vins obtenus après une fermentation d'environ trois semaines titrent autour de 8% vol.

La distillation se fait en deux temps : une première chauffe du vin et de sa lie d'environ 8 à 10 heures, donne un premier distillat qui est un brouillis laiteux encore très imparfait (24 à 30° vol). Le brouillis subit alors une seconde distillation appelée « Bonne Chauffe » qui dure d'environ 12 heures. C'est la partie la plus importante. La « Bonne Chauffe » se décompose en quatre phases :

- + Les têtes : Ce sont les premiers condensats avec un fort taux d'alcool, proche de 80% vol. qui sont écartés car ils contiennent des esters de mauvaise qualité et du méthanol.

- + Le cœur : c'est la partie la plus noble, qui sera élevée pour donner le Cognac, avec un taux d'alcool de 72% après les têtes et qui diminue jusqu'à 60% vol.

- + Les secondes : le distillateur élimine ensuite la fraction qui titre moins de 60% vol. Les secondes sont rajoutées au brouillis pour être redistillées.

- + Les queues : ce sont les derniers condensats

De la « Bonne Chauffe », le distillateur ne garde que le cœur de chauffe qui est vieilli en fûts pour devenir Cognac.

Le reste du volume du brouillis est constitué des vinasses qui ne sont pas distillées.

### VI.1.1 Caractéristique de l'effluent

La vinasse de Bonne Chauffe fournie par la Société Revico a été stockée au congélateur. Les caractéristiques principales sont rappelées dans le Tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Caractéristiques moyennes d'une vinasse de bonne chauffe de Cognac (fourni par REVICO).

Paramètres	valeur
pH	3,15
Couleur	brun
DCO	23,5 g <sub>O2</sub> L <sup>-1</sup>
N total	235 mg L <sup>-1</sup>

Avant la manipulation, la vinasse a été décongelée et filtrée sur papier filtre (0,45 µm) pour éliminer les solides formés au cours du stockage. La solution de la vinasse est caractérisée par un COT de 7 200 mg L<sup>-1</sup> et un NT de 7,6 mM. Ces valeurs peuvent varier un peu pendant le stockage.

### VI.1.2 Conditions réactionnelles

Les essais d'oxydation totale de la VBC ont tous été effectués dans le réacteur batch. Les réactions sont effectuées en réacteur fermé sans balayage d'air. Les seuls renouvellements d'air sont réalisés lorsque la pression dans le réacteur chute lors des prélèvements.

Lorsque le réacteur est mis sous pression, la quantité d'oxygène introduite doit être au moins égale à la DCO de la solution à traiter pour pouvoir espérer une minéralisation totale du carbone et de l'azote.

En tenant compte des pressions partielles de vapeur d'eau en fonction de la température et du volume gazeux du réacteur, la quantité d'oxygène introduite à 180°C sous 50 bar de pression totale est de ~1 g. A 190°C sous 70 bar, elle est de ~1,4 g.

Avec un rapport DCO/COT d'environ 3 – 3,2, cela revient à pouvoir traiter 150 mL de l'effluent contenant au maximum une DCO 1 g à 180°C soit une concentration en DCO de 6,7 g L<sup>-1</sup> ou de COT de 2 g L<sup>-1</sup> environ.

La vinasse a été diluée et les conditions réactionnelles sont les suivantes :

Concentration de l'effluent	$[\text{COT}]_0 \sim 1\,500 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{NT}]_0 \sim 1,7 \text{ mM}$
Catalyseur	Ru et Pt sur $\text{TiO}_{2\text{-DT51}}$ ou $\text{ZrO}_2$
Température	180°C – 190°C
Pression	50 – 70 bar

La plupart des réactions ont une durée de 24 h. Pendant la nuit (entre 7 et 22,5 h de réaction) aucun prélèvement n'est effectué.

### VI.1.3 Oxydation de l'effluent du cognac en absence de catalyseur

Des essais de dégradation de 150 mL de la solution de vinasse diluée ( $\text{COT}_0 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{NT}_0 = 1,7 \text{ mM}$ ) en absence de catalyseur ont été effectués à 180 °C sous 50 bar de pression totale d'air totale ou à 190 °C sous 70 bar. La Figure VI.1 décrit l'évolution des concentrations du COT et du NT au cours de ces réactions.

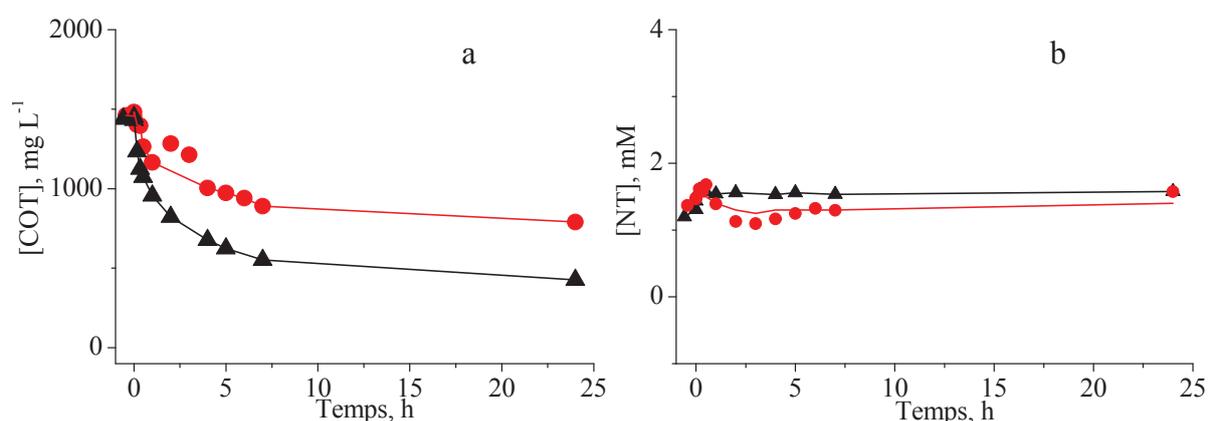


Figure VI.1 : Evolution du COT (a) et NT (b) de la solution aqueuse lors de l'oxydation de la vinasse de bonne chauffée diluée en absence de catalyseur à 180°C (●) et 190°C (▲).

Après balayage sous argon et au temps 0, juste après l'introduction d'air, la concentration initiale du COT est bien celle attendue, vers  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  en COT. Des composés organiques de la vinasse de « Bonne Chauffée » sont minéralisés assez rapidement et la conversion du COT est de 39% en 7 h à 180°C. L'influence de l'augmentation de température a été étudiée sous pression plus élevée (70 bar de pression totale d'air) pour tenir compte de la pression de vapeur saturante de l'eau plus élevée aux plus hautes températures. A 190°C, l'abattement du COT augmente à 61% en 7 h.

La concentration en NT, qui représente tous les composés azotés en solution sous forme organique ou minérale, reste constante au cours de la réaction aux deux températures. La Figure VI.2 présente les espèces azotées dans la vinasse et celles formées lors de la

dégradation de la vinasse à 190°C en absence de catalyseur. Les concentrations mesurées sont très faibles et donc entâchées de pas mal d'erreurs.

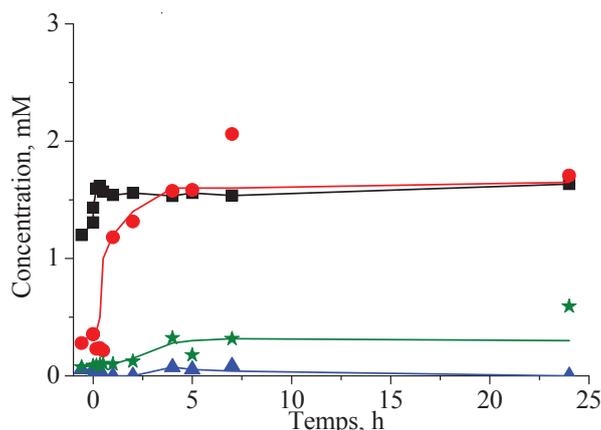


Figure VI.2 : Teneur des différentes espèces azotées au cours de l'oxydation de la vinasse de bonne chauffe diluée en absence de catalyseur à 190°C sous 70 bar ; NT (■), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★) et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (▲).

Dans la solution initiale, les espèces NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont été observées en faibles concentrations (<0,3 mM ou <0,1 mM, respectivement). Cette observation est en accord avec la littérature dans le chapitre de bibliographie : dans l'effluent réel, il existe des sels. La fraction la plus importante existe sous forme d'azote organique.

En absence de catalyseur, l'azote organique est totalement et rapidement transformé en ammonium dont la concentration reste à peu près constante. Il semble se former des traces de nitrites et un peu plus de nitrates.

#### VI.1.4 Oxydation de l'effluent du cognac en présence de catalyseurs au ruthénium supportés

Dans cette partie, les performances des catalyseurs au Ru supportés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> pour l'oxydation de la vinasse de « Bonne chauffe » sont étudiées.

##### VI.1.4.1 Catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>

En présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>, nous avons étudié l'influence de la température ainsi que la stabilité du catalyseur.

### VI.1.4.1.1 Influence de la température

L'influence de la température (à 180°C sous 50 bar de pression totale d'air ou à 190°C sous 70 bar de pression totale d'air) sur la minéralisation du COT et du NT est présentée dans la Figure VI.3.

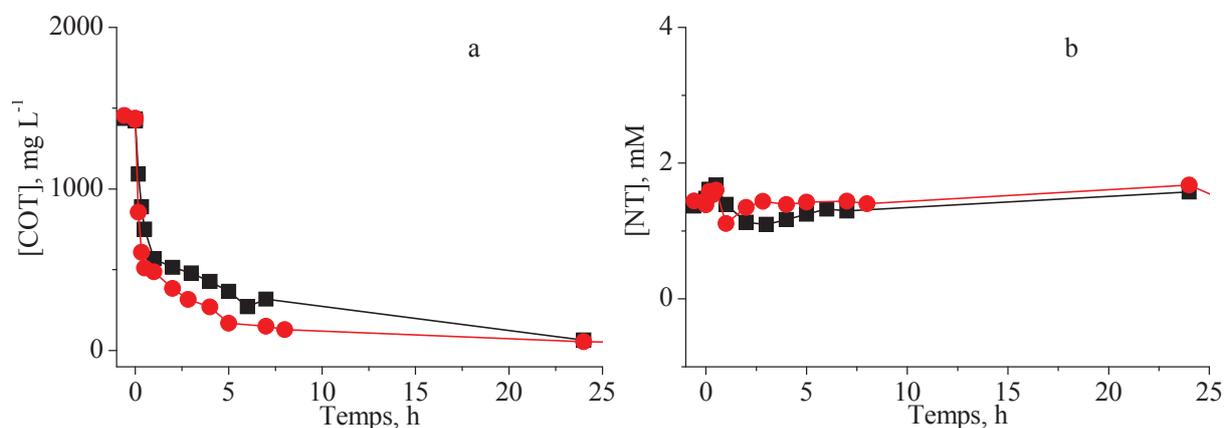


Figure VI.3 : Evolution de la concentration du COT (a) et du NT (b) lors de l'OVHC de la VBC à 180°C sous 50 bar total (■) et à 190°C sous 70 bar (●) en présence de 3%Ru/TiO<sub>2</sub>.

La conversion du COT est très rapide et passe de 38% à 180°C à 58% à 190°C après 20 min de réaction. Par contre, après 24 h de réaction, les conversions du COT aux deux températures sont identiques (96% à 180°C ou 97% à 190°C).

Quelle que soit la température de la réaction, la teneur en NT ne varie pas, aux erreurs d'analyse près. La concentration reste à 1,7 mM et il ne se forme donc pas de diazote.

Les concentrations des différentes espèces azotées sont analysées par chromatographie ionique et sont présentées dans la Figure VI.4.

Dans les solutions initiales, des concentrations négligeables en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont analysées, confirmant qu'il y a principalement de l'azote organique dans la vinasse. Les profils de concentration sont à peu près les mêmes, à part des vitesses de transformation plus importantes à 190°C qu'à 180°C comme attendu. L'azote organique est transformé en ammonium avec un maximum de 1,1 mM après 30 min aux deux températures. L'ammonium est ensuite totalement transformé en nitrate en formant intermédiairement des traces de nitrites. La somme des concentrations de toutes les espèces azotées mesurées par chromatographie ionique correspond à la concentration en NT mesurée par l'analyseur COT-NT. Il n'y a que des nitrates dans la solution aqueuse à partir de 5 h à 180°C ou 2 h à 190°C

en concentrations égales à celle de l'azote organique initial, soit une sélectivité quasi-totale en nitrate.

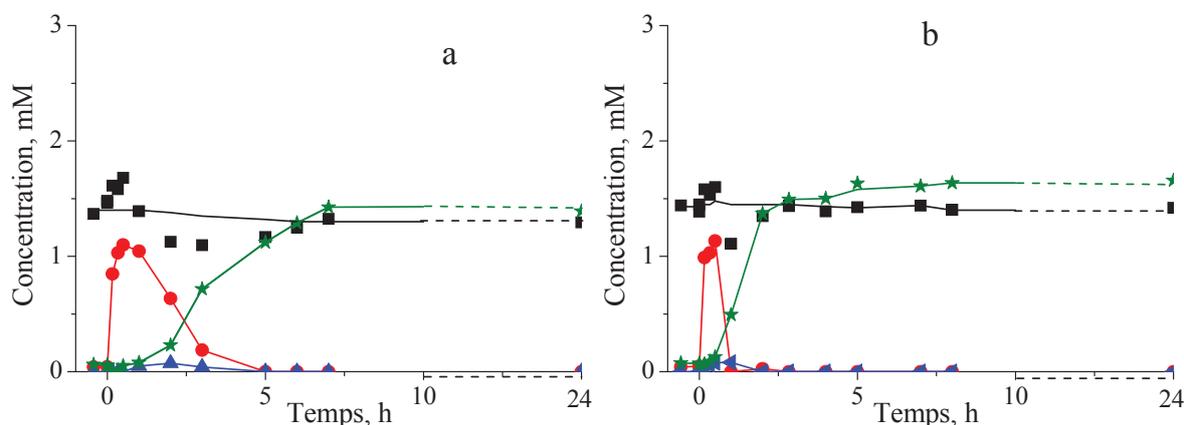


Figure VI.4 : Evolution de la concentration des différentes espèces azotées dans la solution aqueuse : azote total (■); ammonium (●); nitrate (★); nitrite (▲) à 180°C sous 50 bar (a) et 190°C sous 70 bar (b) en présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>.

Dans les réactions sur les solutions aqueuses de mélanoïdine ( $NT_0 = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) en présence de 500 mg de catalyseur, une sélectivité en diazote de plus de 80% avait été observée. A l'inverse, la conversion catalytique de l'ammonium formé dans l'oxydation de l'effluent issu de la vinasse de Bonne Chauffe ( $NT_0 = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ) conduit uniquement à la formation de nitrates et on ne détecte pas la formation de diazote, sur le même catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>. Les quantités de catalyseur sont les mêmes (500 mg) pour les deux réactions.

Ces différences de sélectivité peuvent être expliquées en partie grâce aux observations faites par Bernardi et coll <sup>[1]</sup> dans l'oxydation d'une solution aqueuse d'acétate d'ammonium ( $55 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à 200°C sous 50 bar en présence de catalyseurs Pt supportés. Alors que la réaction était sélective à plus de 97,5% en N<sub>2</sub> jusqu'à conversion presque complète de l'ammonium, la conversion des derniers pourcents de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> s'effectuait avec une sélectivité très élevée en nitrates.

De même, une étude approfondie sur des solutions d'ammoniaque a montré l'influence de la concentration, de la pression partielle d'oxygène et de la quantité de métal sur les sélectivités en N<sub>2</sub> et nitrates <sup>[2]</sup>. Une fonction oxydante importante apportée par une quantité de métal importante ou une pression d'oxygène élevée ( $n_{O_2}/n_{NH_4^+} \gg 0,75$ ) fait baisser la sélectivité en N<sub>2</sub>.

Dans notre cas, la réaction de l'effluent de vinasse s'effectue avec une concentration en azote faible ( $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ) en présence d'une quantité de catalyseur importante (500 mg) qui sont des conditions défavorables à une bonne sélectivité en  $\text{N}_2$ .

Les échantillons aqueux prélevés au cours de l'oxydation de la vinasse de « Bonne Chauffe » ont été analysés par CLHP pour déterminer et quantifier des composés formés lors de l'oxydation. Les chromatogrammes de ces échantillons sont présentés dans la Figure VI.5 pour l'essai à  $190^\circ\text{C}$ .

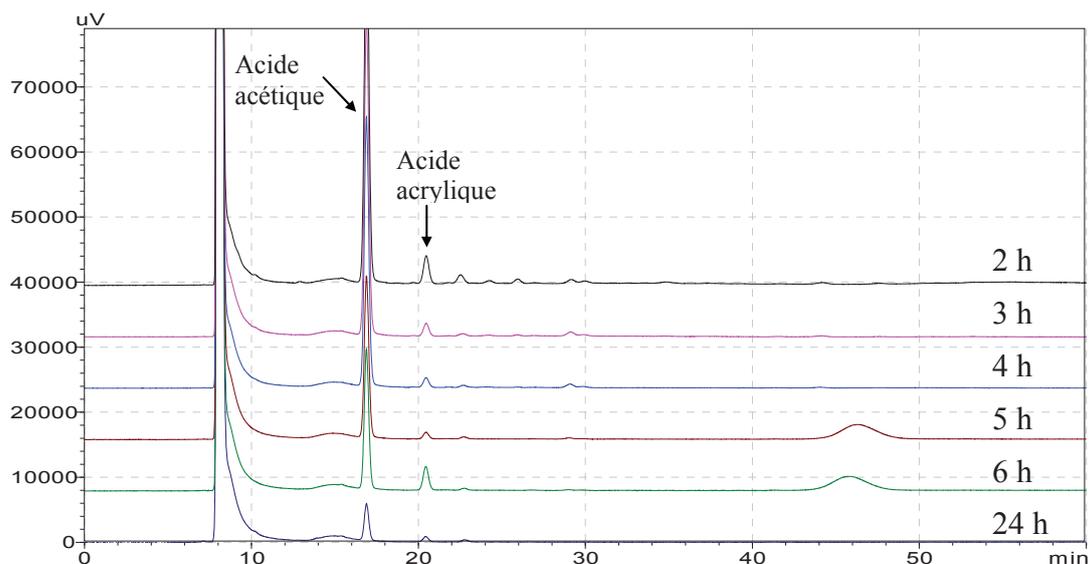


Figure VI.5 : Chromatographie CLHP des prélèvements aqueux au cours de l'oxydation de la vinasse de Bonne Chauffe diluée en présence de  $\text{Ru/TiO}_2$  à  $190^\circ\text{C}$ .

A partir de 2 h de réaction, il n'y a plus qu'une quantité importante d'acide acétique et des traces d'acide acrylique. Ces acides sont ensuite minéralisés au cours de la réaction sur  $\text{Ru/TiO}_2$ . Après 24 h de réaction, seul l'acide acétique est détecté en très faible concentration.

Les variations de concentration des acides intermédiaires identifiés par CLHP (acétique et acrylique) au cours de la réaction, et le carbone organique total calculé à partir de ces acides comparé au COT mesuré sont présentés dans la Figure VI.6.

Après 2 h de réaction, la solution aqueuse contient  $897 \text{ mg L}^{-1}$  d'acide acétique et  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  d'acide acrylique. Un bon accord entre  $\text{COT}_{\text{mesuré}}$  et  $\text{COT}_{\text{calculé}}$  dès ce temps de réaction confirme qu'il n'y a pas d'autre produit formé. Après 24 h de réaction, il n'y a plus d'acide acrylique et il reste encore  $82 \text{ mg L}^{-1}$  d'acide acétique. Il est responsable des 3% de COT dans la solution finale.

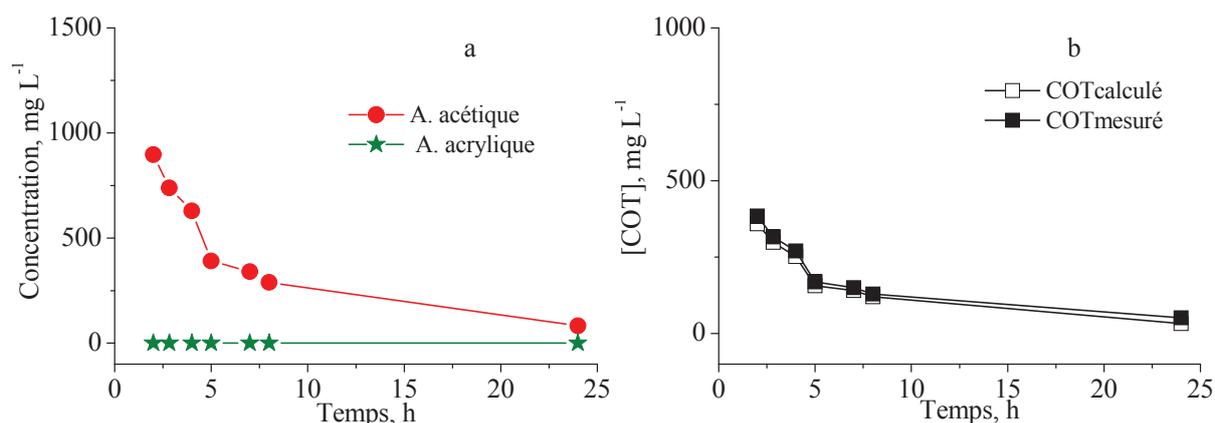


Figure VI.6 : Evolution de la concentration des acides intermédiaires formés (a) et comparaison entre la concentration du COT<sub>mesuré</sub> (signaux pleins) et le COT<sub>calculé</sub> (signaux vides) (b) au cours de l'OVHC de la VBC à 190°C sous 70 bar total en présence de 3%Ru/TiO<sub>2</sub>.

#### VI.1.4.1.2 Stabilité du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>

La stabilité est un des paramètres le plus important pour apprécier les performances d'un catalyseur. Dans les conditions de température élevée, de haute pression, l'OVHC demande aux catalyseurs solides d'être stables des points de vue mécanique et chimique. Des expériences ont donc été effectuées pour étudier la stabilité des catalyseurs et la lixiviation des catalyseurs.

Les expériences sur la stabilité des catalyseurs Ru supporté ont été effectuées dans le réacteur fermé dans les conditions standards : 0,5 g du catalyseur et 150 mL de solution diluée à 190°C sous 70 bar. Après un premier test, le catalyseur est récupéré sur un papier filtre (0,45µm). Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée, puis séché à 100°C pendant la nuit. La masse de catalyseur récupérée est d'environ 0,45 g pour chaque test. Les tests en présence de catalyseur frais sont répétés 7 fois pour pouvoir effectuer par la suite plusieurs recyclages successifs avec une quantité de 500 mg de catalyseur. Trois des sept tests sont montrés dans la Figure VI.7.

Les évolutions des concentrations du COT et du NT montrent une très bonne reproductibilité de la réaction séparée dans les mêmes conditions et la fiabilité des mesures. Les conversions du COT sont identiques, de 90% en 7 h jusqu'à 97% en 24 h. Nous n'avons pas pu interpréter les variations minimales mais reproductibles des concentrations en NT observées en début.

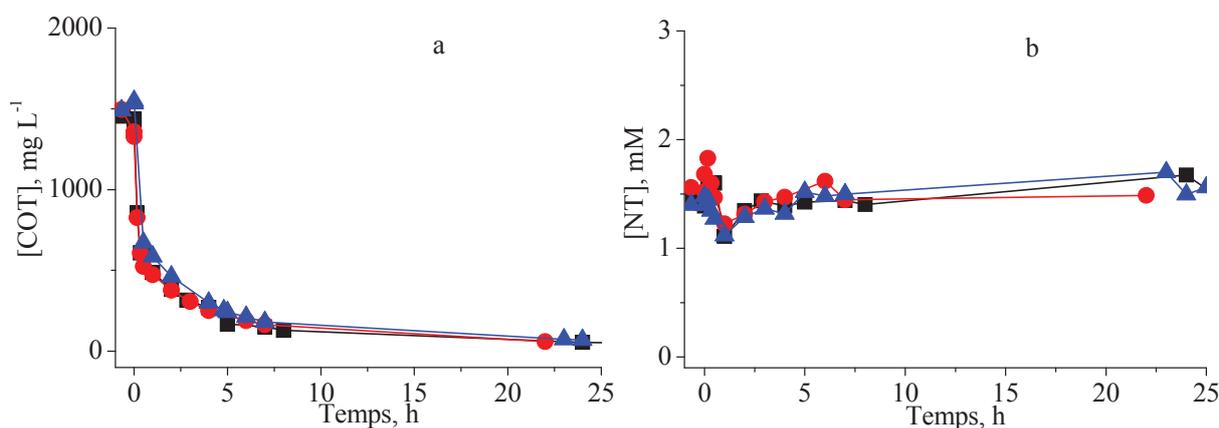


Figure VI.7 : Evolution de la concentration du COT (a) et du NT (b) dans trois oxydations d'OVHC de la VBC : 1<sup>er</sup> oxydation (■), 2<sup>ème</sup> oxydation (●), 3<sup>ème</sup> oxydation (▲) à 190°C sous 70 bar total en présence de 3%Ru/TiO<sub>2</sub>.

Tous ces solides sont alors récupérés pour effectuer cinq réactions successives du catalyseur dans l'oxydation de nouvelles solutions de la vinasse, afin d'étudier sa stabilité. Comme dans la Figure VI.8, les résultats de trois expériences sur cinq du premier recyclage sont présentés.

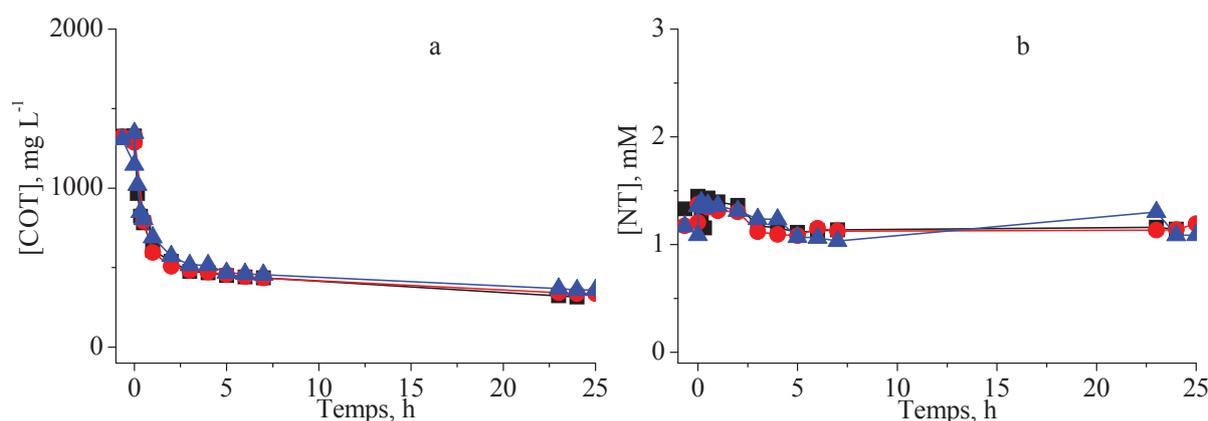


Figure VI.8 : Evolution des concentrations du COT (a) et du NT (b) au premier recyclage de Ru/TiO<sub>2</sub> : 1<sup>er</sup> oxydation (■), 2<sup>ème</sup> oxydation (●), 3<sup>ème</sup> oxydation (▲) à 190°C sous 70 bar total.

Comme pour les essais en présence de catalyseur frais, les essais en présence de catalyseur usé montrent une grande reproductibilité. La concentration du COT descend très vite au début de la réaction et la conversion du COT atteint 68% après 7 h. La conversion monte légèrement à 76% après 24 h. Ces conversions pour le catalyseur frais étaient de 90% et 97%, respectivement à 7 h et 24 h. Ceci montre qu'il y a une baisse significative d'activité du catalyseur lors de la réutilisation du catalyseur.

Pour l'azote dans la vinasse, un petit changement de la concentration du NT est observé dans les deux premières heures, mais il est négligeable. La concentration de NT reste de 1,5 mM en fin de réaction.

Les produits intermédiaires (espèces azotées ou acides) formés au cours du recyclage sont présentés dans la Figure VI.9 et la Figure VI.10, respectivement.

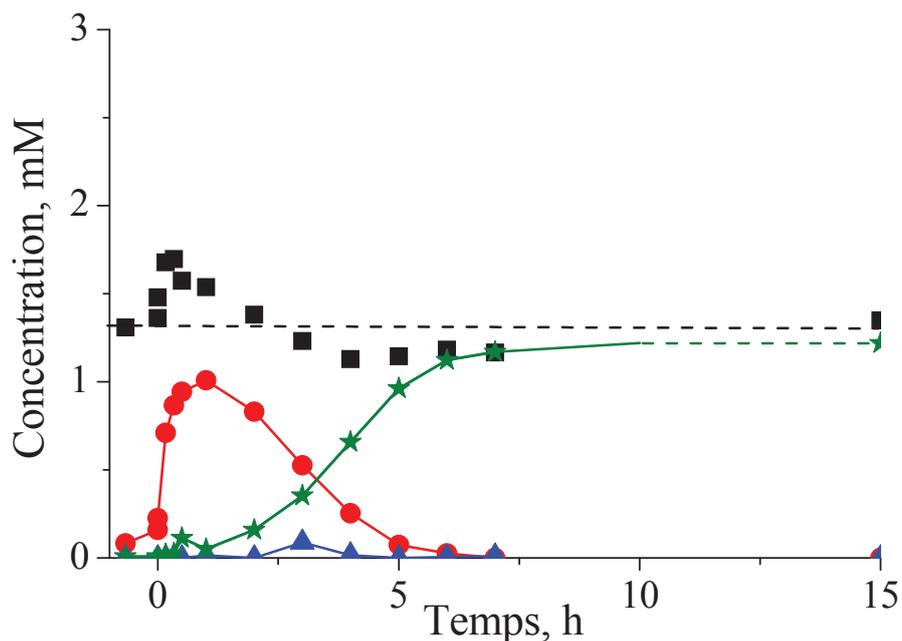


Figure VI.9 : Teneur en espèces azotées formées au cours de premier recyclage du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> pour l'oxydation de la VBC à 190°C sous 70 bar d'air total: azote total NT (■); ammonium (●); nitrate (★); nitrite (▲).

De même qu'en présence de catalyseur frais, l'azote organique est transformé en ammonium dans la première heure de réaction en présence de catalyseur usé. Puis l'ammonium est totalement converti en nitrate. Après 6 h de réaction, il n'y a plus que des nitrates dans la solution, en concentration égale à celle de NT<sub>0</sub>. La transformation de l'azote organique en espèces azotées en présence de catalyseur réutilisé est clairement plus lente qu'en présence de catalyseur frais (comparaison Figure VI.4b et Figure VI.9).

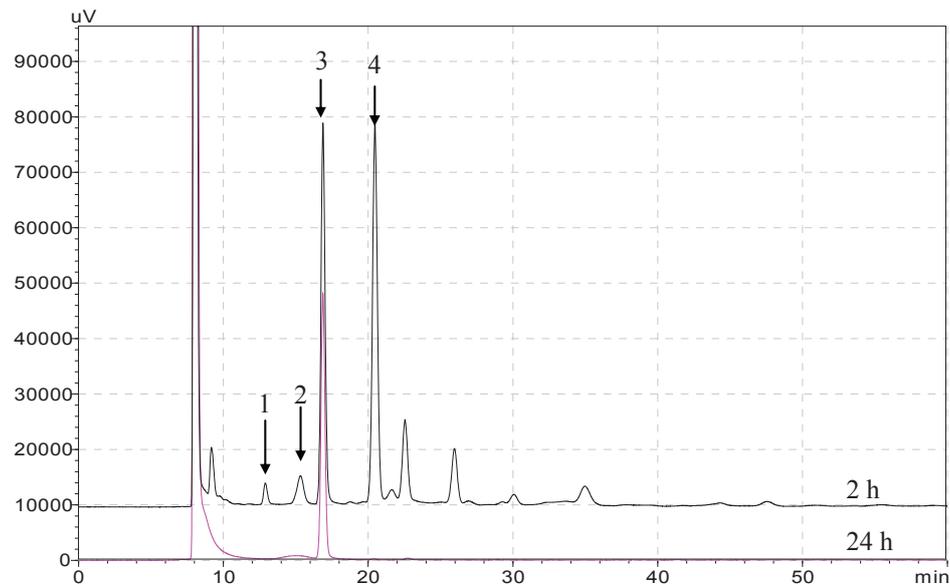


Figure VI.10 : Chromatographie CLHP des prélèvements aqueux au cours de l'oxydation de la vinasse de Bonne Chauffe en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> réutilisé. 1 : acide succinique, 2 : formique, 3 : acétique, 4 : acrylique.

En plus des acides formés en présence de catalyseur frais (acide acétique et acide acrylique), on note la présence d'acide succinique et d'acide formique au cours du recyclage après 2 h de réaction. Il y a encore d'autres produits formés non identifiés par CLHP. Mais, après 24 h de réaction, seul l'acide acétique reste (Figure VI.11).

Les concentrations des acides identifiés par CLHP et la comparaison du COT<sub>m</sub> mesuré et du COT<sub>c</sub> calculé sont présentées dans la Figure VI.11.

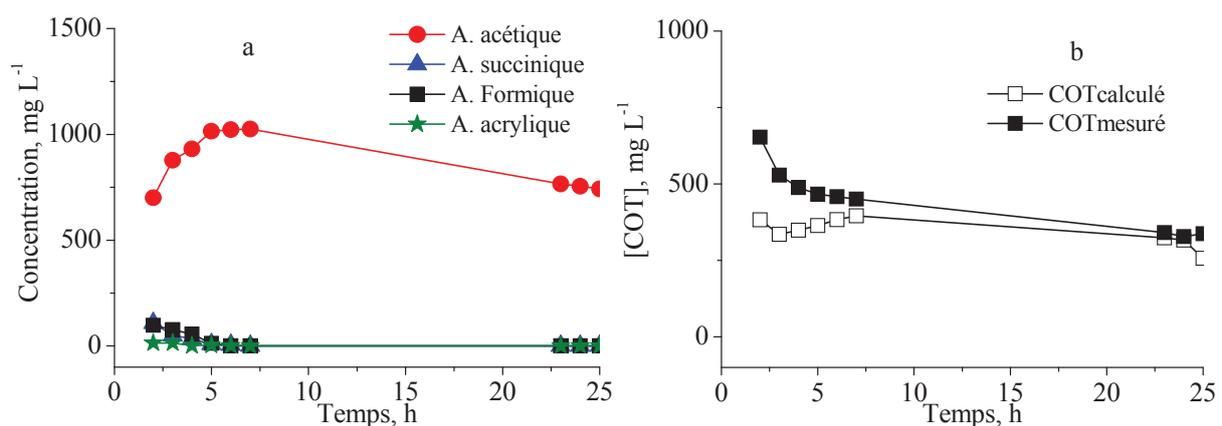


Figure VI.11 : Evolution des concentrations des acides intermédiaires formées (a) et comparaison entre le COT<sub>m</sub> mesuré (signaux pleins) et du COT<sub>c</sub> calculé (signaux vides) (b) au premier recyclage de l'OVHC de la VBC à 190°C sous 70 bar total en présence de 3%Ru/TiO<sub>2</sub> (1<sup>er</sup> recyclage).

Après 2 h de réaction, le prélèvement aqueux contient  $693 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $178 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $107 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  des acides acétique, succinique, formique et acrylique, respectivement. La concentration en acide acétique augmente ensuite, certainement suite à la par dégradation de l'acide succinique. Après 6 h de réaction, la concentration en acide acétique est de  $1025 \text{ mg L}^{-1}$ , mais il n'y a plus ni acide succinique, ni acide formique, ni acide acrylique. Par la suite, l'acide acétique formé est minéralisé.

De plus, un écart entre la concentration du  $\text{COT}_m$  mesuré et celle du  $\text{COT}_c$  calculé (Figure VI.11b) confirme la formation de certains intermédiaires non identifiés par CLHP au début de la réaction. Par contre, un bon accord de ces valeurs à partir de 24 h de réaction confirme que seul l'acide acétique reste encore dans la solution.

Les résultats indiquent donc une baisse de l'activité du catalyseur au 1<sup>er</sup> recyclage. Les raisons de cette désactivation peuvent être la dissolution du métal actif, l'agglomération des particules de Ru, l'oxydation en surface des particules de Ru dans les conditions de la réaction, le dépôt d'une couche inactive inorganique ou la formation de polymères sur les particules de métal actif ou l'empoisonnement du catalyseur par des espèces fortement adsorbées [3].

Les échantillons du milieu réactionnel prélevés en présence de catalyseur frais à 4 h, 7 h et 24 h et en présence de catalyseur utilisé après 24 h sont centrifugés et filtrés sur papier filtre ( $0,45 \mu\text{m}$ ) et sont analysés par ICP-OES. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Lixiviation du catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> au cours de la réaction en présence des catalyseurs à 190°C sous 70 bar.

Echantillons	Temps de réaction, h	Quantité de Ru lixivié à la 1 <sup>ème</sup> oxydation, $\text{mg L}^{-1}$	Quantité de Ru lixivié au 1 <sup>er</sup> recyclage, $\text{mg L}^{-1}$
Ru/TiO <sub>2</sub>	4	< 0,5	nm
	7	< 0,1	nm
	24	< 0,1	< 0,1

\*nm: non-mesuré

Dans le chapitre V (oxydation de la mélanoidine), nous avons vu que la lixiviation de la phase métallique des catalyseurs peut être importante en présence de l'azote organique. Le Ru est dissous au début de la réaction en raison d'une complexion entre le métal actif et le doublet électrons non liants sur atome d'azote sous forme de fonctions amines primaires ou secondaires. Mais au fur et à mesure de la transformation en ammonium et de l'augmentation de pH, le ruthénium lixivié se redéposait sur le solide et il n'y avait plus de Ru en solution à la

fin de la réaction. Mais, dans le cas de la vinasse VBC, aucune lixiviation de Ru n'est détectée à la limite de détection de la méthode d'analyse ICP-OES. De même, au recyclage, la lixiviation de Ru n'est pas également détectée après 24 h d'oxydation.

Une autre raison de la perte d'activité du catalyseur pourrait être l'agglomération des particules de Ru. Elle est examinée par l'analyse des diffractogrammes des rayons X des catalyseurs frais ou réutilisé (Figure VI.12).

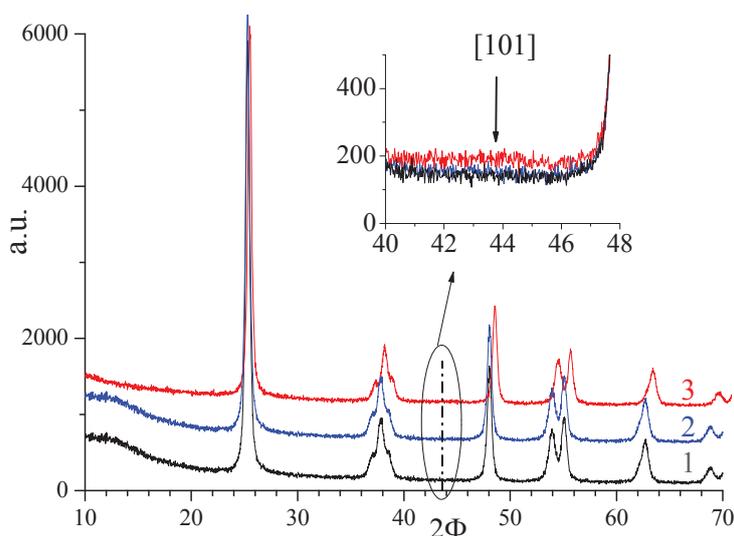


Figure V.12 : Diffractogrammes des catalyseurs, TiO<sub>2</sub> (1), Ru/TiO<sub>2</sub> frais (2) et Ru/TiO<sub>2</sub> après la première oxydation de la vinasse de Bonne Chauffe (3).

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs ne montre aucune modification les raies du support ni aucune raie caractéristique du Ru au niveau des phases cristallines.

D'autre part, les catalyseurs après oxydation ou recyclage sont récupérés et bien lavés afin d'analyser le carbone organique total adsorbé à la surface des catalyseurs par l'analyseur de COT solide. Les résultats ont toujours été inférieurs à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée (1 mg g<sup>-1</sup>). Il n'y a donc pas de résidus carbonés sur le catalyseur qui pourraient empêcher l'accès aux sites actifs.

Nous avons poursuivi les recyclages. Le catalyseur récupéré du premier recyclage est réutilisé pour un deuxième recyclage dans les mêmes conditions réactionnelles. Les évolutions de la concentration du COT et du NT sont présentées dans la Figure VI.13 pour trois expériences similaires et celles des acides intermédiaires déterminés par CLHP sont présentées dans la Figure VI.14 au cours d'une de ces expériences de deuxième recyclage.

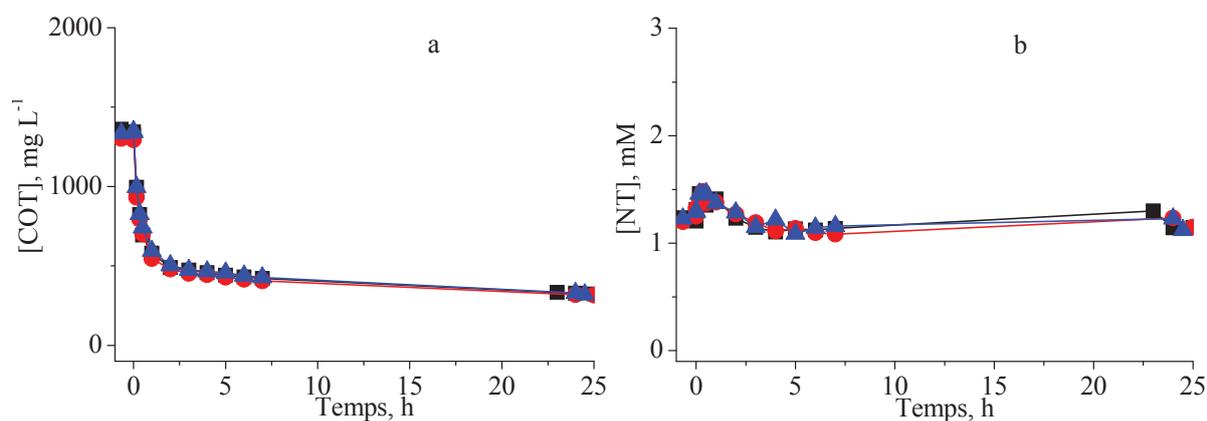


Figure VI.13 : Evolution des concentrations du COT (a) et du NT (b) au deuxième recyclage en OVHC de la VBC à 190°C sous 70 bar total en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>.

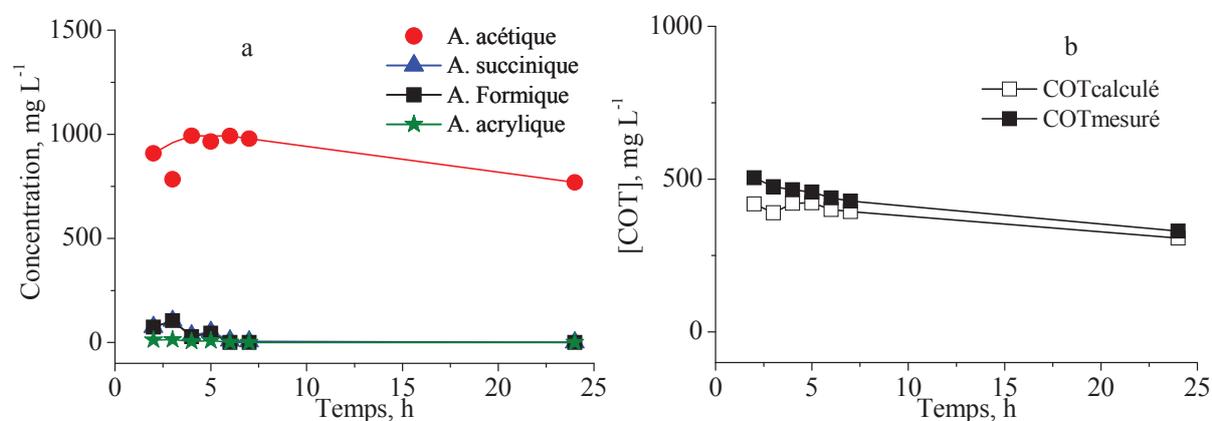


Figure VI.14 : Evolution des concentrations des acides intermédiaires formés (a) et comparaison entre le COT<sub>m</sub> mesuré (signaux pleins) et le COT<sub>c</sub> calculé (signaux vides) (b) au deuxième recyclage de Ru/TiO<sub>2</sub> en OVHC de la VBC à 190°C sous 70 bar total.

La Figure VI.13 montre une bonne reproductibilité pour les évolutions des concentrations du COT, et du NT au cours des deuxièmes recyclages. Au cours de ces deuxièmes recyclages, les conversions du COT passent de 68% après 7 h à 76% après 24 h. Ces résultats montrent que le catalyseur récupéré après le du premier recyclage garde la même activité que le catalyseur récupéré après la première oxydation.

Une des raisons de la désactivation du catalyseur au Ru après la 1<sup>e</sup> réaction est donc certainement une oxydation en surface des particules de Ru. Puis, un état stable d'oxydation superficielle est atteint. C'est la raison pour laquelle l'activité du catalyseur ne change pas au 2<sup>ème</sup> recyclage. Ces observations avaient été faites par D.P. Minh et coll. lors du recyclage de ces mêmes catalyseurs en OVHC de l'acide p-hydroxybenzoïque [4].

Au deuxième recyclage, les acides intermédiaires formés sont les mêmes qu'aux premiers recyclages. Ce sont les acides acétique, succinique, formique et acrylique (Figure VI.14a). De

plus, dans la Figure VI.14b, un écart entre les concentrations du  $COT_m$  mesuré et  $COT_c$  calculé montre qu'il y a aussi la formation des composés non identifiés par CLHP au début de la réaction, mais en quantité très faible.

Pour confirmer la désactivation du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> par l'oxydation de surface des particules de Ru, un nouvel essai a été effectué. Après le deuxième recyclage de la vinasse, le catalyseur est à nouveau récupéré mais réactivé par une nouvelle réduction sous hydrogène à 300°C pendant 2 h comme au cours de la préparation du catalyseur frais. Le catalyseur re-réduit est testé dans une nouvelle réaction dans les mêmes conditions opératoires. Les évolutions des concentrations du COT et du NT lors de cette expérience sont présentées dans la Figure VI.15.

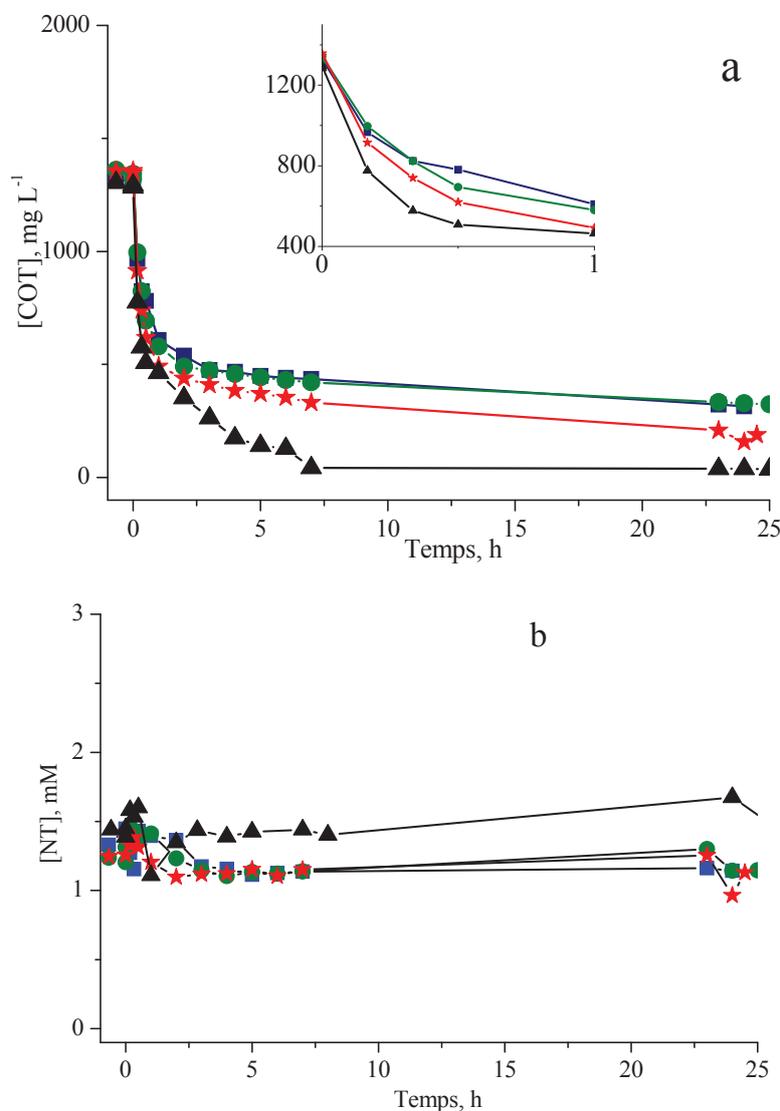


Figure VI.15 : Evolution des concentrations de COT (a) et de NT (b) lors de l'oxydation de la vinasse à 190°C sous 70 bar total en présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> : première oxydation (▲), premier recyclage (■), deuxième recyclage (●), troisième recyclage après re-réduction (★).

Au troisième recyclage, en présence de catalyseur re-réduit, le catalyseur retrouve une partie de son activité, la conversion du COT passe de 76% après 7 h à 86% après 24 h, au lieu de 90% et 97% sur le catalyseur frais montrant qu'un écart subsiste entre le catalyseur frais et le catalyseur re-réduit. Ceci pourrait s'expliquer par la lixiviation du Ru au début de la réaction (voir paragraphe V.3.3 ou VI.2.4) et son re-dépôt sur le solide sous une forme moins active.

En ce qui concerne l'azote total, un écart faible des concentrations en NT est observé, en raison des incertitudes d'analyse due à la dilution des échantillons avant analyse.

La Figure VI.16 montre les évolutions de la concentration des intermédiaires déterminés par CLHP lors des deuxièmes recyclages.

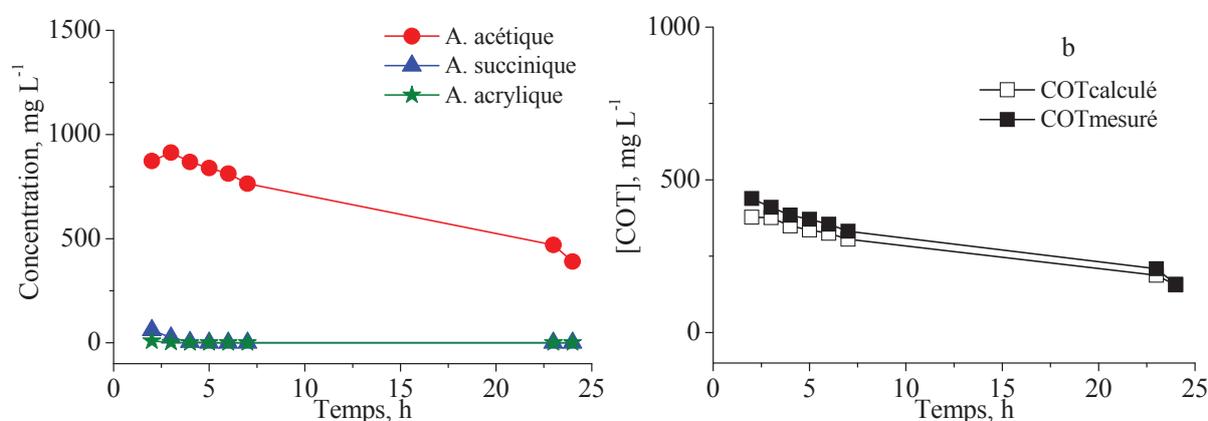


Figure VI.16 : Evolution de la concentration des acides intermédiaire formées (a) et comparaison entre le  $COT_m$  mesuré (signaux pleins) et le  $COT_c$  calculé (les signaux vides) (b) au troisième recyclage de Ru/TiO<sub>2</sub> à 190°C sous 70 bar total.

En présence de catalyseur frais, nous n'avons déterminé que de l'acide acétique et de l'acide acrylique formé au cours de l'oxydation. Ensuite, en présence de catalyseur utilisé, nous avons trouvé plus d'acides formés, tels que l'acide succinique et l'acide formique. Comme prévu, en présence de catalyseur re-réduit, les acides acétique, succinique et acrylique sont détectés parce que le catalyseur utilisé re-réduit est plus actif que catalyseur utilisé, mais moins actif que catalyseur frais. Une faible différence entre  $COT_m$  mesuré et  $COT_c$  calculé est observée.

Des analyses élémentaires sur la phase aqueuse après 24 h de recyclages ont été effectuées : les concentrations en Ru ont toujours été inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse utilisée (ICP-OES).

Après le troisième recyclage (catalyseur utilisé pré-réduit), le catalyseur est à nouveau récupéré pour un quatrième et dernier recyclage, sans prétraitement du solide. On retrouve la même évolution du COT en présence de catalyseur utilisé au premier et deuxième recyclages (non

montré). Ceci confirme que la désactivation principale du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> aux recyclages est due à l'oxydation superficielle en surface des particules de Ru. Le catalyseur est ensuite stable une fois un certain degré d'oxydation atteint.

En conclusion, tous les résultats de l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseur au Ru/TiO<sub>2</sub> montrent une désactivation initiale du catalyseur due à une oxydation superficielle des particules de métal actif. Le catalyseur conserve alors ses performances. La re-réduction du catalyseur permet de retrouver en partie l'activité du catalyseur frais. La lixiviation du métal est très faible en raison des faibles quantités de l'azote organique.

#### **VI.1.4.2 Catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub>**

Comme pour le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>, l'effet du catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> sur l'oxydation de la vinasse est aussi étudié. Les essais ont été effectués plusieurs fois dans les mêmes conditions pour récupérer une quantité suffisante de solides pour les essais de recyclage. Les évolutions de la concentration du COT et du NT lors de la première oxydation, des premier et deuxième recyclages sans traitement de réactivation du catalyseur et troisième recyclage après réduction du catalyseur usé sont présentées dans la Figure VI.17.

Dans la première oxydation, la conversion du COT de la vinasse en présence de catalyseur frais est de 99% après 24 h. Elle baisse ensuite à environ 76% aux premier et deuxième recyclages. Ensuite, au troisième recyclage mais en présence de catalyseur re-réduit, elle remonte à 88%.

A côté, les évolutions de la concentration de NT sont identiques en présence de différents catalyseurs Ru/ZrO<sub>2</sub>, à savoir une concentration qui reste constante.

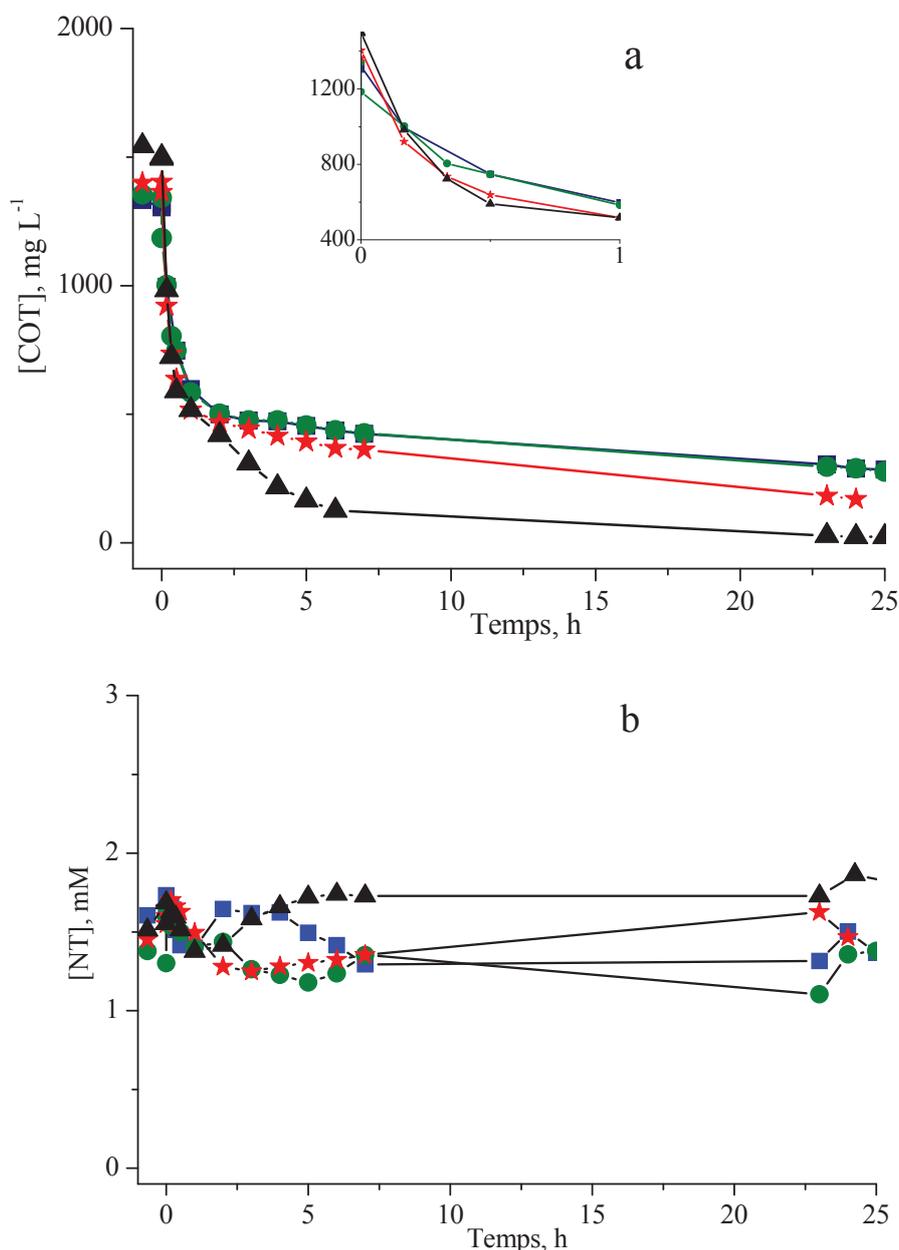


Figure VI.17 : Evolution des concentrations de COT (a) et de NT (b) au cours de l'oxydation de la vinasse à 190°C sous 70 bar total en présence de catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> : première oxydation (▲), premier recyclage (■), deuxième recyclage (●), troisième recyclage après re-réduction (★).

Pour la dégradation du COT, le comportement du catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> est le même que celui du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> : le catalyseur frais est le plus actif. Puis il est perd une partie de son activité en raison de l'oxydation superficielle des particules de Ru. Ainsi, le catalyseur retrouve un peu son activité par la re-réduction du catalyseur sous flux d'hydrogène à 300°C.

La Figure VI.18 montre les concentrations des espèces azotées au cours de l'oxydation en présence de catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> frais à 190°C sous 70 bar de pression totale d'air.

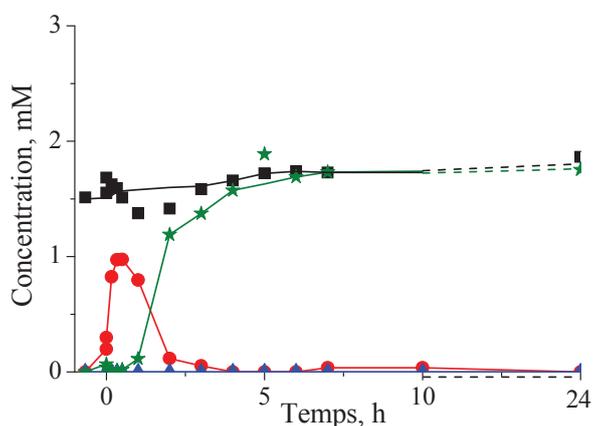


Figure VI.18 : Evolution de la concentration des différentes espèces azotées au cours de l'oxydation à 190°C sous 70 bar d'air total en présence de Ru/ZrO<sub>2</sub>: azote total NT (■); ammonium (●); nitrate (★); nitrite (▲).

Le catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> se comporte comme le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>: l'azote organique est transformé en ammonium avec un maximum de 1 mM après 30 min d'oxydation. L'ammonium est ensuite totalement transformé en nitrate à partir de 4 h de réaction et la sélectivité est totale en nitrate.

Les composés intermédiaires sont analysés par CLHP et les résultats sont présentés dans la Figure VI.19.

Comme pour l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>, en présence de catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> frais, il n'y a que de l'acide acétique et de l'acide acrylique formés à partir de 2 h de réaction, qui sont minéralisés rapidement en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Dans ce cas, les valeurs du COT<sub>m</sub> sont identiques de celles du COT<sub>c</sub> (non montré). Puis, lorsque le catalyseur est récupéré et réutilisé pour le premier et le deuxième recyclages, plus d'acides intermédiaires sont identifiés et l'acide acétique est dégradé très lentement (Figure VI.19b et c). Par contre, cet acide est à nouveau dégradé plus rapidement en présence du catalyseur re-réduit avant le troisième recyclage (Figure VI.19d).

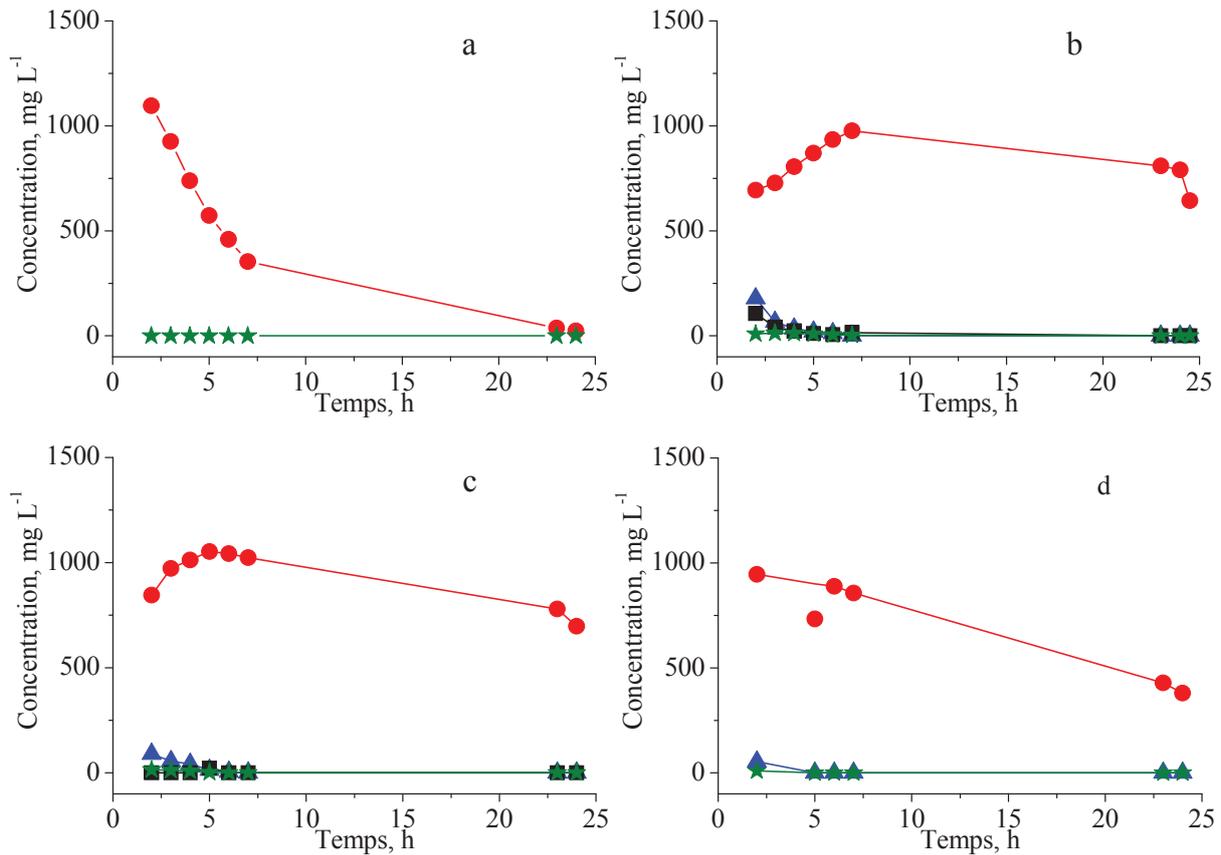


Figure VI.1 : Evolution de la concentration des acides intermédiaires formés au cours de l'OVHC de la VBC à 190°C sous 70 bar total en présence de catalyseur Ru/ZrO<sub>2</sub> : première oxydation (a), premier recyclage (b), deuxième recyclage (c), troisième recyclage après re-réduction (d) avec : l'acide acétique (●), l'acide succinique (▲), l'acide formique (■), l'acide acrylique (★).

Les diffractogrammes des catalyseurs Ru/ZrO<sub>2</sub> frais ou catalyseur après la première oxydation sont montrés dans la Figure VI.19.

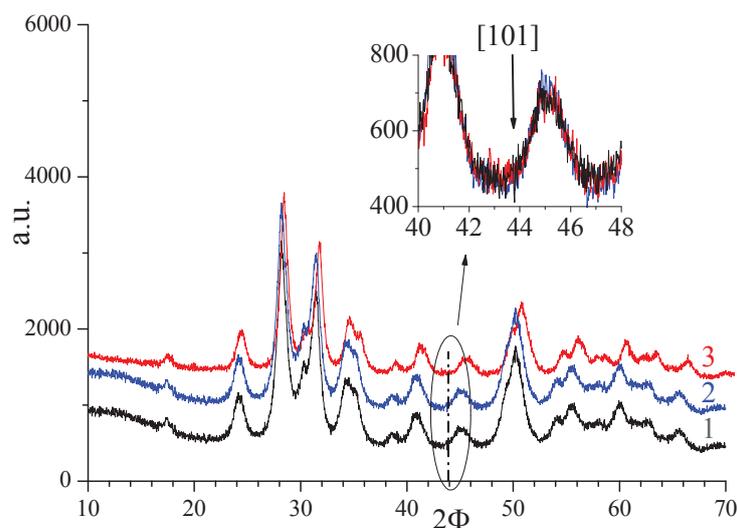


Figure VI.20 : Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs, ZrO<sub>2</sub> (1), Ru/ZrO<sub>2</sub> frais (2) et Ru/ZrO<sub>2</sub> après l'oxydation de la vinasse de Bonne Chauffe (3).

Aucune modification des raies du support n'est observée et aucune raie caractéristique du Ru à  $2\theta = 44^\circ$  n'est détectée. Ceci montre que les particules de Ru sont encore bien dispersées et très petites.

Des analyses élémentaires sur la phase aqueuse après 24 h de recyclages montre que les concentrations en Ru sont toujours inférieures à la limite de détection par la méthode d'analyse ICP-OES ( $<0,1$  ppm).

En conclusion, tous les résultats montrent de bonnes performances du catalyseur au Ru supportés dans l'oxydation de la vinasse de Bonne Chauffe. Aucune lixiviation de Ru n'est détectée. Une oxydation superficielle des particules de Ru a lieu pendant la 1<sup>ère</sup> oxydation, mais les catalyseurs réutilisés sont stables après le 1<sup>er</sup> recyclage. Le catalyseur peut retrouver un peu de son activité initiale par réduction sous hydrogène à  $300^\circ\text{C}$ . L'ammonium formé est totalement converti en nitrate.

### VI.1.5 Oxydation de l'effluent du cognac en présence de catalyseurs au platine supportés

Dans cette partie, les performances des catalyseurs au Pt supporté sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  pour l'oxydation de la vinasse de « Bonne chauffe » sont étudiées.

Les conditions réactionnelles pour les catalyseurs au Pt sont toujours les mêmes :  $190^\circ\text{C}$ , 70 bar avec 500 mg de catalyseur. Les catalyseurs après l'oxydation sont récupérés et lavés pour les recyclages. Les résultats sont présentés dans la Figure VI.21 pour le catalyseur Pt/ $\text{TiO}_2$  et la Figure VI.22 pour le catalyseur Pt/ $\text{ZrO}_2$ .

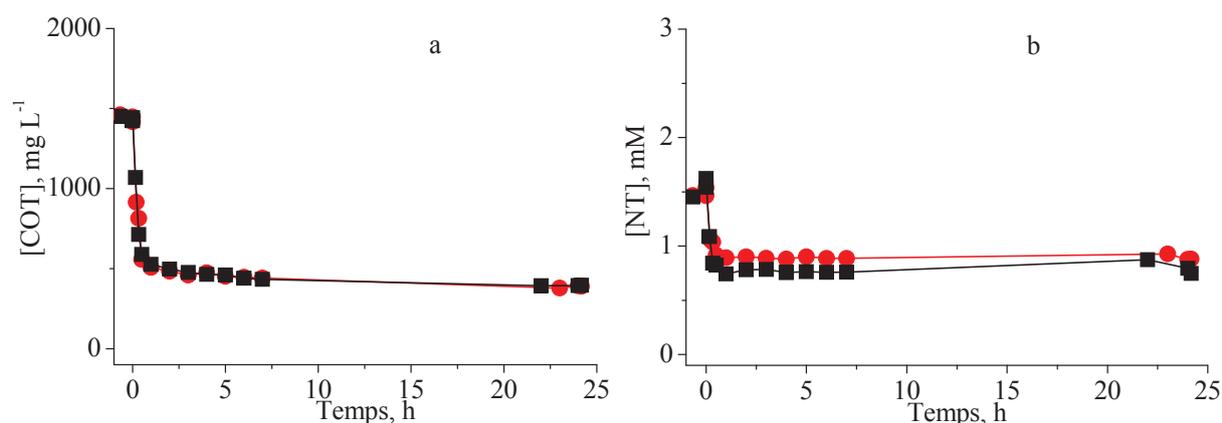


Figure VI.21 : Evolution des concentrations du COT (a) et du NT (b) lors de l'oxydation de la vinasse  $190^\circ\text{C}$  sous 70 bar d'air total en présence de catalyseur au Pt/ $\text{TiO}_2$ : première oxydation (■), premier recyclage (●).

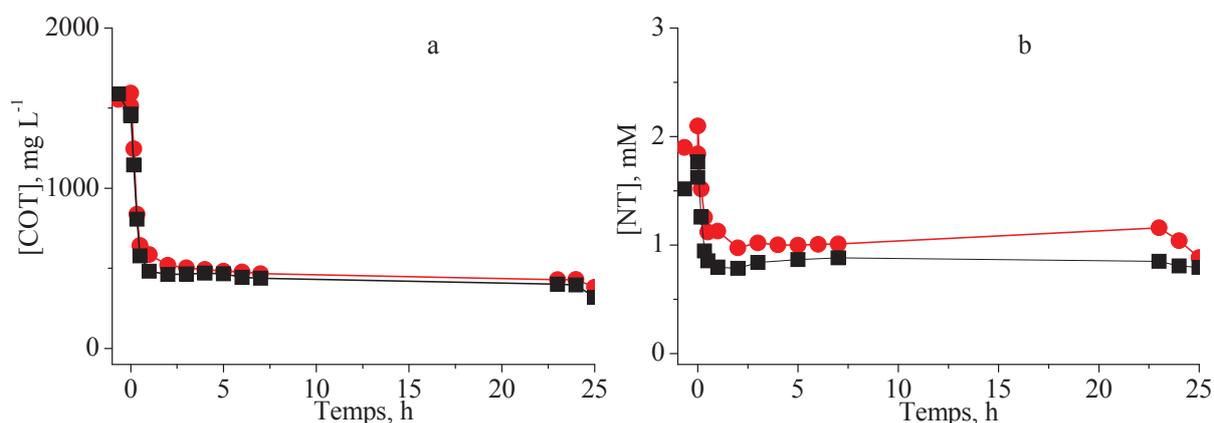


Figure VI.22 : Evolution des concentrations du COT (a) et du NT (b) en présence de catalyseur au Pt/ZrO<sub>2</sub>: première oxydation (■), premier recyclage (●).

Les conversions du COT lors de l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseurs frais sont rapidement atteintes 59% et 60% après 30 min de réaction pour Pt/TiO<sub>2</sub> ou Pt/ZrO<sub>2</sub>, respectivement. Elles continuent à progresser jusqu'à 70% et 73% après 7 h de réaction. La minéralisation du COT est ensuite très faible jusqu'à 24 h de réaction (3% supplémentaires). De plus, les évolutions des concentrations du COT lors de l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseur frais sont identiques à celles en présence de catalyseur réutilisé.

Dans les 30 premières min de réaction, il n'y a pas de différence entre l'activité du catalyseur au Pt frais et celle du catalyseur au Ru frais (de l'ordre de 61% de conversion du COT) (Figure VI.7 et Figure VI.21). Mais, la minéralisation du COT en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> frais est beaucoup plus importante qu'en présence de Pt/TiO<sub>2</sub> frais après 24 h de réaction (97% et 73%, respectivement).

Par contre, au recyclage, la conversion du COT en présence de catalyseur au Pt est équivalente à celle en présence de Ru usé (73% et 76% respectivement après 24 h). Le catalyseur au Ru après l'oxydation superficielle des particules de Ru présente la même activité que le catalyseur au Pt.

La diminution importante de la concentration en NT montre une formation de diazote en phase gaz. Les conversions du NT sont de l'ordre de 47-48% en présence de catalyseurs frais Pt/TiO<sub>2</sub> ou Pt/ZrO<sub>2</sub>, et sont de 40-45% en présence de catalyseurs réutilisés après 24 h de réaction. Les faibles différences de la concentration du NT entre catalyseurs frais ou usés sont les erreurs de la méthode utilisée en raison des faibles concentrations.

Les transformations en espèces azotées lors de l'oxydation ou du recyclage sont montrées dans la Figure VI.23 pour Pt/TiO<sub>2</sub> et la Figure VI.24 pour Pt/ZrO<sub>2</sub>.

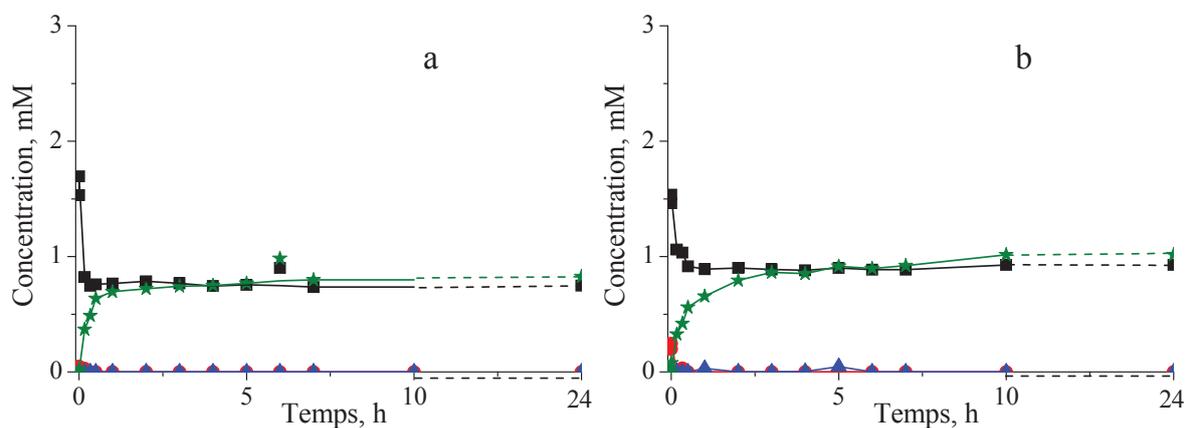


Figure VI.23 : Evolution de la concentration des différentes espèces azotées dans la solution aqueuse en présence de Pt/TiO<sub>2</sub> : frais (a) ou usé (b) ; azote total NT (■); ammonium (●); nitrate (★); nitrite (▲).

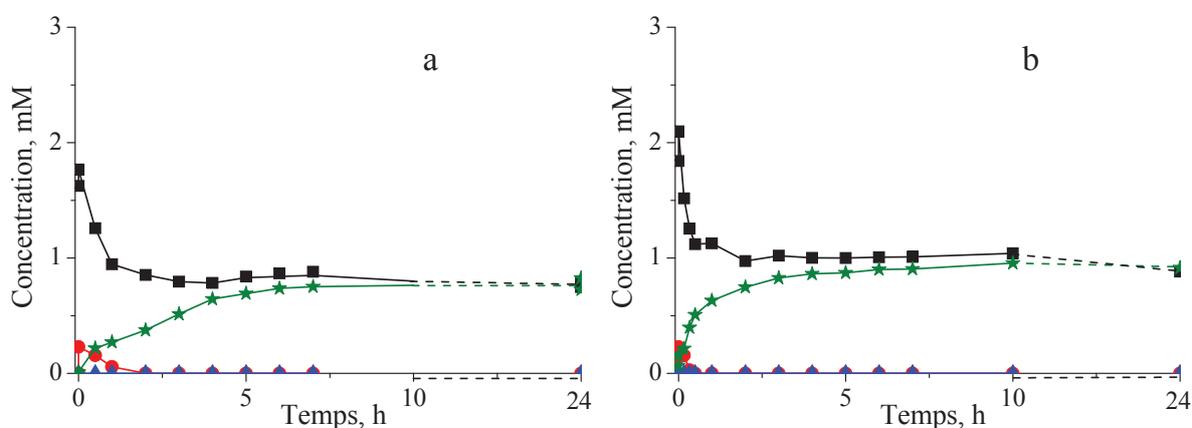


Figure VI.24 : Evolution de la concentration des différentes espèces d'azotés dans la solution aqueuse en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub> : frais (a) ou usé (b) ; azote total NT (■); ammonium (●); nitrate (★); nitrite (▲).

Les catalyseurs au Pt sont très actifs pour convertir l'ammonium. En effet, dans cette partie, en présence de catalyseur frais au Pt, il y a une formation très faible d'ammonium, car il est rapidement transformé en diazote et en nitrate.

Les sélectivités en N<sub>2</sub> sont de l'ordre de 50% en présence des catalyseurs au Pt, le reste étant sous forme de nitrates.

Les Figures VI.25 et VI.26 montrent les concentrations des acides intermédiaires identifiés par CLHP lors de l'oxydation et du recyclage en présence de Pt/TiO<sub>2</sub> et Pt/ZrO<sub>2</sub>, respectivement.

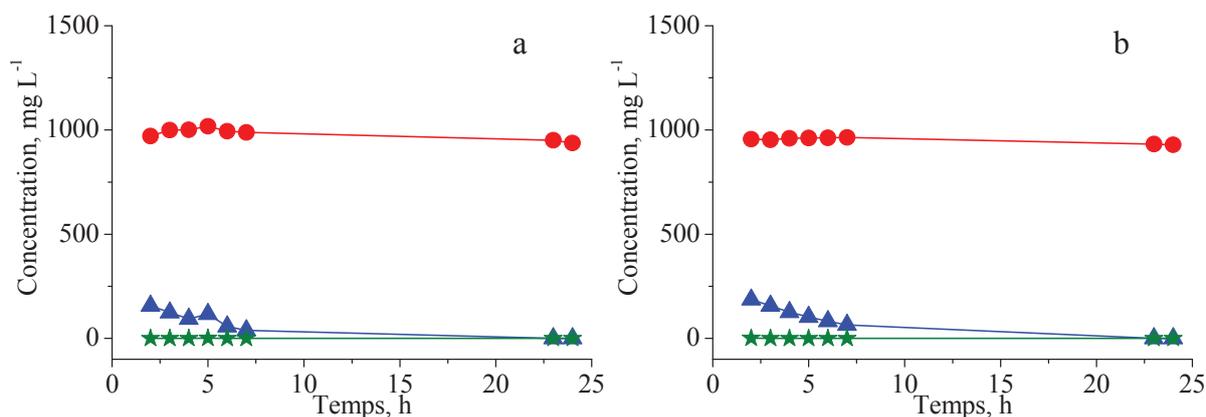


Figure VI.25 : Evolution de la concentration des acides intermédiaires formés en présence de Pt/TiO<sub>2</sub> : frais (a) ou utilisé (b): acide acétique (●), acide succinique (▲), acide acrylique (★).

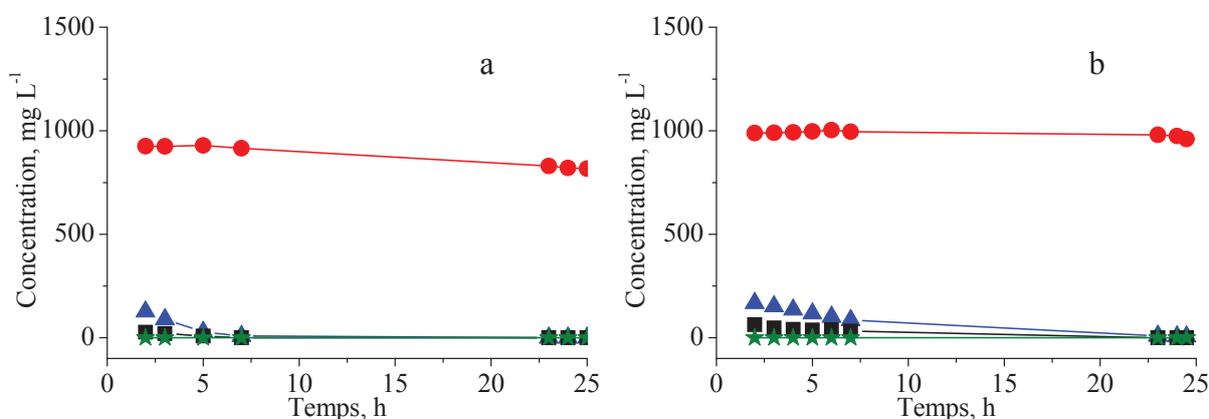


Figure VI.26 : Evolution de la concentration des acides intermédiaires formés en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub> : frais (a) et utilisé (b) : acide acétique (●), acide succinique (▲), acide acrylique (★), acide formique (■).

A partir de 2 h de réaction, les intermédiaires tels que les acides acétique, succinique et acrylique et des traces de l'acide formique sont observés en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub>. Tous les acides sauf l'acide acétique sont totalement dégradés en présence de catalyseur frais après 7 h de réaction ou après 24 h en présence de catalyseur usé. Il est très difficile de minéraliser l'acide acétique en présence de catalyseur au Pt (mentionné dans le chapitre IV).

La lixiviation du Pt a été examinée avec les analyses élémentaires de Pt par ICP-OES dans la phase aqueuse. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI.3.

A 4 h de réaction, la lixiviation de platine détectée est inférieure à la limite de la méthode d'analyse ( $< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Des traces de lixiviation de Pt ( $\sim 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) sont détectées après 7 h, mais elle est inférieure à la limite de détection ( $< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) à la fin de la réaction.

Tableau VI.3 : Lixiviation des catalyseurs prélevés au cours de la réaction en présence des catalyseurs à 190°C sous 70 bar.

Echantillons	Temps de la réaction, h	Quantité de Pt au cours de la 1 <sup>ème</sup> oxydation, mg L <sup>-1</sup>	Quantité de Pt au 1 <sup>er</sup> recyclage, mg L <sup>-1</sup>
Pt/TiO <sub>2</sub>	4	< 0,5	nm
	7	~ 0,2	nm
	24	< 0,1	< 0,1
Pt/ZrO <sub>2</sub>	24	< 0,1	< 0,1

\*nm: non-mesuré

D'autre part, nous avons observé la formation d'un trouble dans les échantillons lors du stockage à partir du 10<sup>e</sup> jour, qui n'avait pas observé dans la vinasse non diluée pendant un mois.

### VI.1.6 Conclusion

En oxydation de l'effluent de distillerie de Bonne Chauffe, les catalyseurs au Pt ou Ru sont efficaces pour minéraliser le carbone organique. La concentration très faible de NT est convertie en ~50% d'azote moléculaire en présence de catalyseur au Pt, le reste étant du nitrate. Mais en présence de catalyseur au Ru, l'azote organique est totalement transformé en nitrate en fin de réaction. Les résultats montrent aussi que la nature du support n'a pas influence.

Les essais de recyclage montrent une désactivation des catalyseurs au Ru au premier recyclage seulement en raison de l'oxydation superficielle des particules de Ru. L'activité du catalyseur peut être récupérée en partie par une réduction sous hydrogène. De plus, une lixiviation des métaux actifs au Pt et Ru dans la solution n'est observée qu'en début de la réaction, elle n'est plus détectée après 7 h de réaction et elle est très limitée (<0,6% du métal déposé).

## VI.2 OXYDATION DE LA VINASSE DE CANNE A SUCRE

Dans cette partie, l'oxydation en voie humide de la vinasse de canne de erCane à sucre est effectuée.

### VI.2.1 Conditions de réaction

Les caractéristiques physico-chimiques de la vinasse (sortie directement de la deuxième distillation) fournir par erCane (Réunion) ont été données dans le Tableau I.3 dans la partie I.4.4 <sup>[5]</sup>. La vinasse est conservée au congélateur dans des flacons. Avant les expériences, un flacon est décongelé. La solution aqueuse contient environ 50 g L<sup>-1</sup> de COT et 90 mM de NT. Elle est diluée 15 fois pour les études.

L'étude de la dégradation de la vinasse de canne à sucre est effectuée dans les conditions standards suivantes

Concentration initiale : COT<sub>0</sub> ~ 3 330 mg L<sup>-1</sup>, NT<sub>0</sub> ~ 5,7 mM

Température : 190°C

Pression : 70 bar de pression totale d'air

La plupart des réactions ont une durée de 30 h. Pendant la nuit (entre 7 et 22,5 h de réaction) aucun prélèvement n'est effectué.

### VI.2.2 Oxydation de la vinasse à partir de canne à sucre en l'absence de catalyseur

La Figure VI.27 présente l'abattement du COT et la formation des intermédiaires azotés en fonction du temps de réaction, en l'absence de catalyseur.

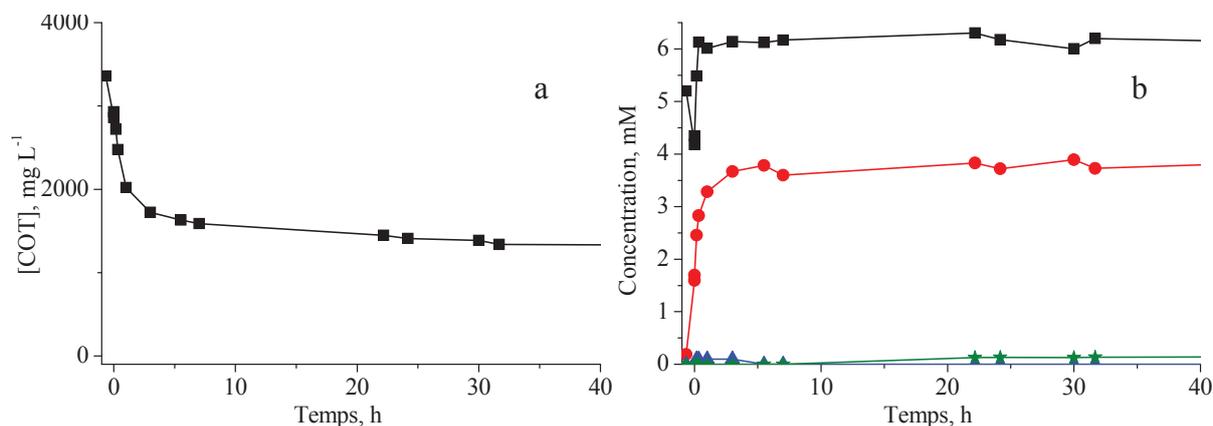


Figure VI.27 : Evolutions des concentrations du COT (a) et des espèces azotées (b) en fonction du temps pendant l'oxydation de la vinasse de canne à sucre à 190°C sous 70 bar d'air en absence de catalyseur.

Azote total NT (■); ammonium (●); nitrate (★); nitrite (▲).

La conversion du COT de la vinasse semble diminuer rapidement pour atteindre 58% après 24 h de réaction, pour ne plus évoluer ensuite avec seulement ~2% de conversion supplémentaire jusqu'à 48 h (non montré). Par contre, pendant la première heure au début de la réaction, les prélèvements contiennent des solides noirs, qui sont certainement des polymères insolubles formés dans ces conditions. Les échantillons prélevés dans le réacteur sont filtrés avant l'analyse sur membrane de porosité 0,45µm qui retient ces solides. Il est fort probable que la concentration en COT mesurée ne reflète que la fraction soluble du milieu réactionnel. Ce phénomène a été observé également pour l'oxydation d'autres effluents réels lorsque la réaction est effectuée en absence de catalyseur [4, 6]. Les produits formés par décomposition thermique des polluants dans un effluent issu de la production d'huile d'olive (contenant des polyphénols) ou dans un effluent issu d'une sauce de couchage de papeterie (contenant divers polymères) se recombinaient pour donner des polymères en début de réaction. Ainsi, une diminution très rapide du COT en début de réaction est observée.

Dans la vinasse initiale, des concentrations très faibles des espèces azotées (~0,25 mM NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et ~0,16 mM NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et la présence des sels minéraux en concentration importante (~ 9,3 mM Cl<sup>-</sup> ou ~ 3 mM SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) sont détectées par chromatographie ionique. La majeure partie de l'azote est sous forme organique.

En l'absence de catalyseur, la concentration en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> atteint rapidement 3,7 mM après 3 h de réaction. Puis, cette concentration en ammonium reste constante pendant toute la durée de réaction. Une faible formation de nitrate est obtenue (< 2 mM). De plus, la somme des concentrations des espèces azotées mesurées par chromatographie ionique (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

est loin d'être égale à la concentration en NT. Ceci montre que près d'un tiers de l'azote sous forme organique dans la vinasse est encore sous cette forme dans ces conditions réactionnelles.

Dans le chapitre précédent traitant de la dégradation de la mélanoïdine, nous avons observé que tout l'azote organique avait été transformé très rapidement et totalement en ammonium dans les mêmes conditions de réaction en l'absence de catalyseur. Ceci suggère la présence dans cette vinasse de composés azotés autres que de la mélanoïdine et plus réfractaires à un simple traitement d'OVH.

### VI.2.3 Oxydation de la vinasse de canne à sucre en présence de catalyseurs

La dégradation de la vinasse de canne à sucre a été étudiée en présence de catalyseurs au Pt et Ru supportés sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ . La Figure VI.28 présente l'évolution du COT au cours de l'oxydation de la vinasse de canne en présence des différents catalyseurs. Certaines expériences ont été effectuées deux fois. Les analyses des échantillons n'ont pu être réalisées qu'après 2 mois, après stockage au réfrigérateur (panne de l'analyseur COT-NT). Malgré l'apparition d'un trouble dans les échantillons stockés, les analyses donnent les mêmes résultats pour les deux expériences, mais ceci peut expliquer la dispersion des résultats pour une expérience donnée.

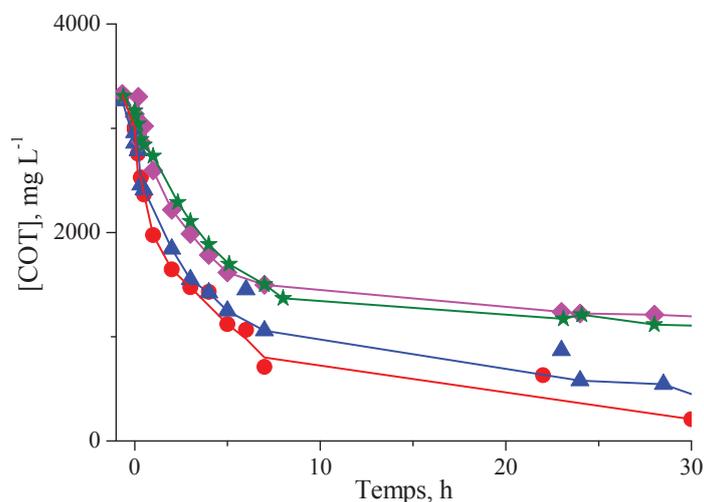


Figure VI.28 : Comparaison des évolutions du COT lors de l'OVHC de la vinasse de canne à 190°C sous 70 bar en présence de différents catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub> (●), Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲), Pt/TiO<sub>2</sub> (◆), Pt/ZrO<sub>2</sub> (★).

En présence de catalyseurs au Pt supportés sur  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ , la conversion du COT passe de 55% après 7 h de réaction à 64% après 24 h. La nature de support n'a pas influence.

En présence de catalyseurs au Ru supportés, les deux catalyseurs se comportent de la même façon dans les 30 premières min de réaction, pour l'abatement de COT. La conversion du COT semble ensuite un peu plus importante sur Ru/TiO<sub>2</sub> que sur Ru/ZrO<sub>2</sub>.

En comparant les évolutions du COT en présence des différents catalyseurs, les performances des catalyseurs au Ru sont un peu meilleures que celle des catalyseurs au Pt. La raison pourrait être la plus faible taille des particules de Ru par rapport à celle des particules de Pt ; les tailles moyennes de Ru supportés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> sont de 1,7 nm et 2 nm, respectivement. De plus, les particules de Ru sont dispersées de façon homogène, alors que des zones d'agglomération des particules de Pt ont été observées. Les catalyseurs au Ru sont aussi connus pour pouvoir oxyder l'acide acétique, au contraire de catalyseurs au Pt, ce qui permet un abattement de COT plus efficace (cf après).

Nous avons également noté qu'en présence de catalyseurs, la formation de polymères n'est pas observée. Le catalyseur en permettant l'oxydation des composés intermédiaires inhibe la réaction de polymérisation.

Figure VI.29 montre les chromatographes des solutions finales en présence de catalyseurs.

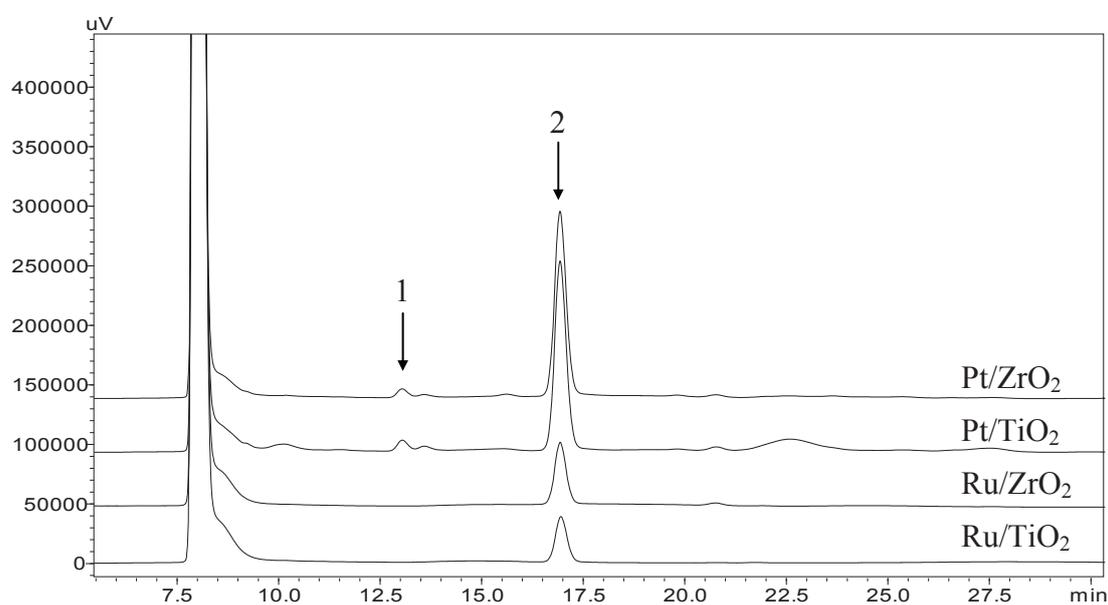
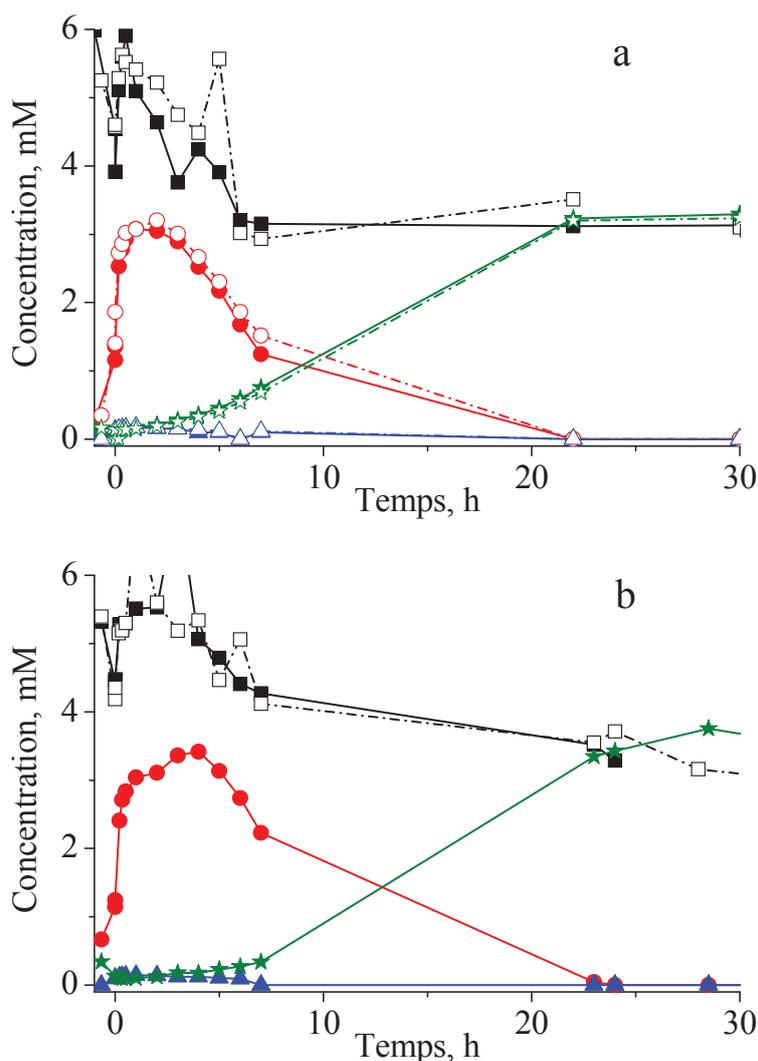


Figure VI.29 : Chromatographes CLHP des solutions finales après 24 h d'oxydation de la vinasse de canne en présence de catalyseurs. 1 : acide succinique, 2 : acide acétique.

Après 24 h de réaction, en présence de catalyseurs au Pt, les acides succinique et acrylique sont détectés, mais le composé présent en concentration importante est l'acide acétique. En

présence de catalyseurs au Ru, seul l'acide acétique est détecté, en concentration beaucoup plus faible que celle en présence de catalyseur au Pt.

La teneur en azote total est de 6 mM dans la vinasse initiale. Les variations des concentrations des espèces azotées formées au cours des réactions catalytiques sont présentées dans la Figure VI.30. Lorsque les essais ont été doublés, nous reportons les analyses pour les deux expériences. A part quelques points pour l'azote total, les résultats sont très reproductibles.



[Figure VI.30 : Transformation de l'azote de l'effluent en fonction du temps en présence de catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub> (a) ; Ru/ZrO<sub>2</sub> (b) ; Pt/TiO<sub>2</sub> (c) ; Pt/ZrO<sub>2</sub> (d) à 190 °C sous 70 bar total. Azote total NT (■, □); ammonium (●, ○); nitrate (★, ☆); nitrite (▲, △).

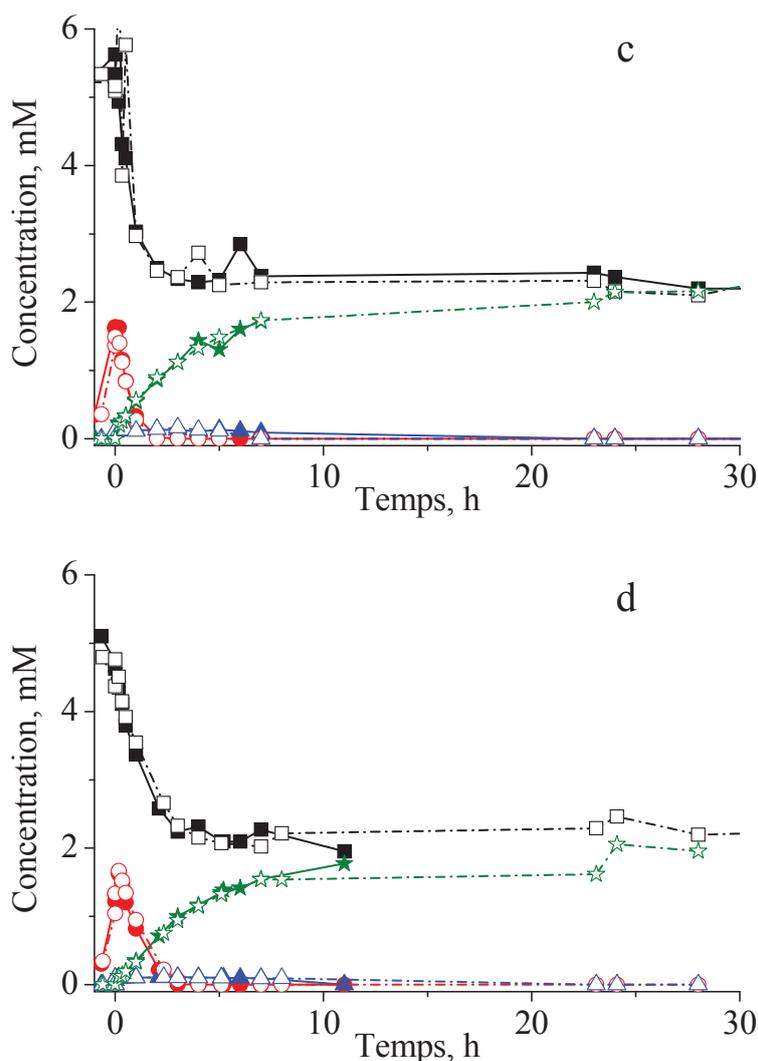


Figure VI.30 : Transformation de l'azote de l'effluent en fonction du temps en présence de catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub> (a) ; Ru/ZrO<sub>2</sub> (b) ; Pt/TiO<sub>2</sub> (c) ; Pt/ZrO<sub>2</sub> (d) à 190 °C sous 70 bar total. Azote total NT (■, □); ammonium (●, ○); nitrate (★, ☆); nitrite (▲, △).

Comme mentionné précédemment la solution initiale ne contient que des traces d'ammonium et de nitrate et l'azote est sous forme organique.

La dégradation des composés azotés organiques dans la vinasse de canne suit la même tendance que celle dans la vinasse de Bonne Chauffe et dans la solution de mélanoïdine. En présence de catalyseur, l'azote organique est totalement transformé en ammonium au début de la réaction, qui est ensuite transformé en diazote et nitrate. De faibles concentrations de nitrites sont observées intermédiairement.

En présence de Ru/TiO<sub>2</sub> (Figure VI.30a), la concentration maximum d'ammonium formé est de 3,2 mM après 2 h de réaction. L'ammonium est facilement dégradé. De façon similaire, en présence de Ru/ZrO<sub>2</sub> (Figure VI.30b), la concentration maximum en ammonium est de 3,4

mM après 4 h, il est complètement converti. La minéralisation de l'azote en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> est un peu plus rapide que celle en présence de Ru/ZrO<sub>2</sub>.

En présence de Pt sur les deux supports, les maxima de concentration en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont de 1,4 mM après 10 min. Les ions ammonium sont ensuite dégradés rapidement en formant des nitrates jusqu'à la fin de la réaction.

A conversion totale, les sélectivités en azote moléculaire sont de 50%, 43%, 57%, 54% en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, respectivement, à savoir que la sélectivité en N<sub>2</sub> en présence de catalyseur au Pt est un peu plus élevée que celle en présence de catalyseur au Ru.

Rappelons que dans les expériences d'oxydation de la mélanoïdine, la concentration initiale en azote total était de 20 mM, et la sélectivité en N<sub>2</sub> était de 83% en présence de catalyseur au Pt et plus 73% en présence de catalyseur au Ru. Par contre, dans l'oxydation de la vinasse réelle de Bonne Chauffe, la concentration initiale de l'azote était très faible de 1,7 mM ; seulement 50% de N<sub>2</sub> était formé en présence de Pt, la reste étant des nitrates, et plus 95% de nitrates en présence de Ru. Ainsi, on peut dire que la sélectivité en azote moléculaire dépend de la nature du métal actif, mais également de la concentration en azote présent dans la solution initiale, pour une concentration en catalyseur donnée.

Le suivi de pH au cours de la réaction est présenté dans la Figure VI.31.

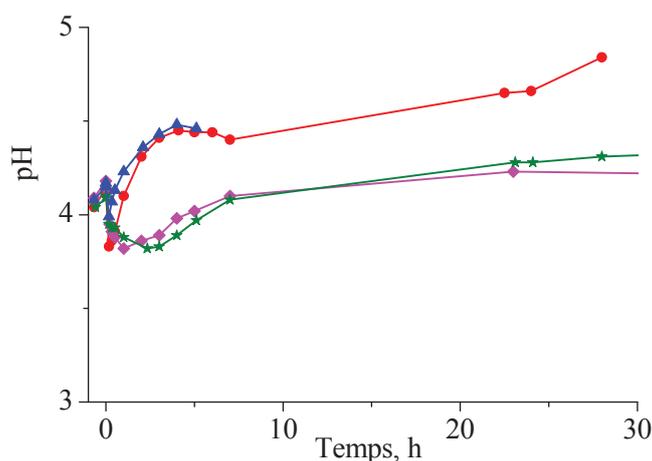


Figure VI.31 : pH des prélèvements en fonction du temps lors de l'OVHC de la vinasse de canne à 190°C sous 70 bar en présence de différents catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub> (●), Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲), Pt/TiO<sub>2</sub> (◆), Pt/ZrO<sub>2</sub> (★).

Le pH est fonction des quantités d'ammonium et d'acide carboxyliques formés et convertis au fur et à mesure de la réaction. La concentration en ammonium en présence de Ru au début de réaction est plus importante que celle en présence de Pt et explique un pH plus élevé.

Un autre paramètre caractéristique de la vinasse est sa couleur. La décoloration des solutions au cours de l'oxydation en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> et Pt/TiO<sub>2</sub> est montrée dans la Figure VI.32.

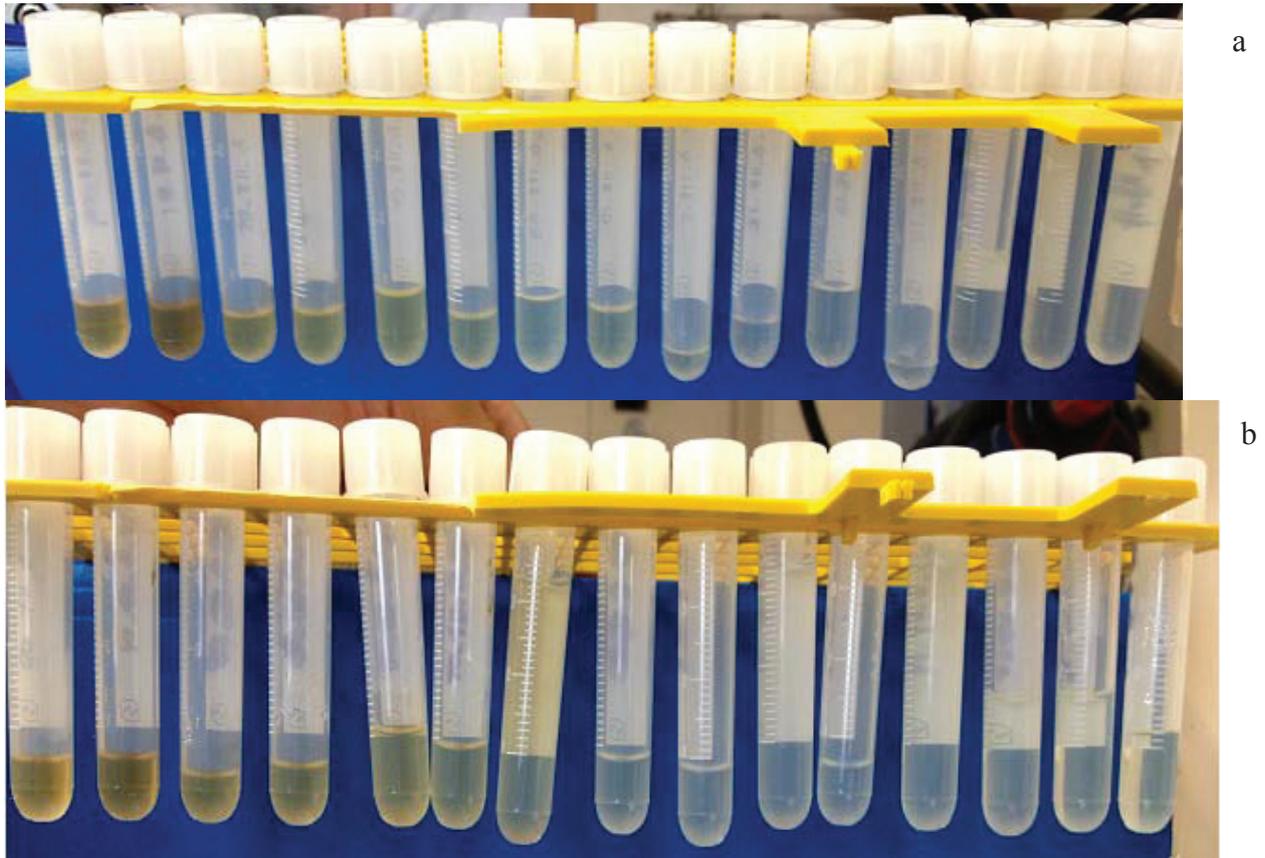


Figure VI.32 : Décoloration au cours de l'oxydation de la vinasse de canne en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> (a), et de Pt/TiO<sub>2</sub> (b).

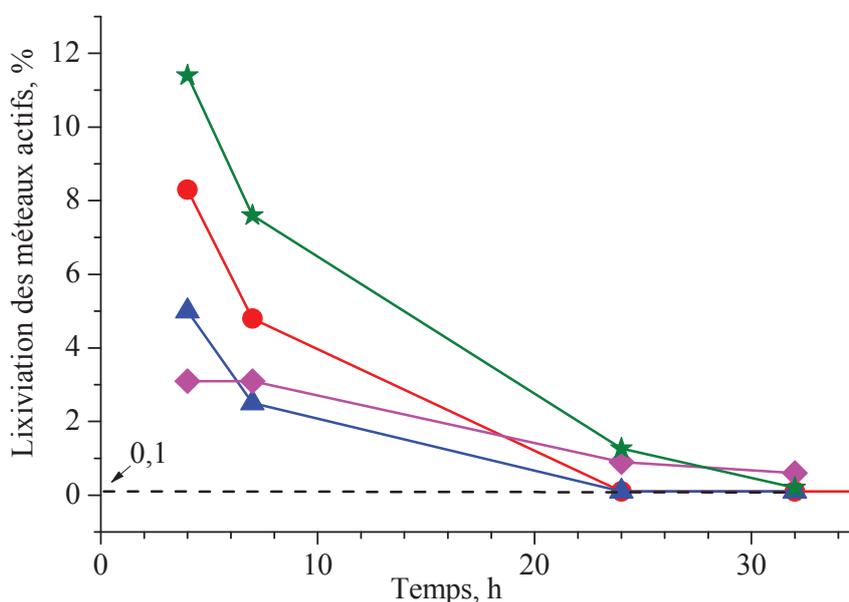
La couleur brune de la solution initiale disparaît au cours de l'oxydation. En présence de catalyseur au Ru, elle devient très rapidement incolore jusqu'à la fin de réaction. Mais, en présence de catalyseur au Pt, elle reste jaunâtre.

#### VI.2.4 Lixiviation des métaux actif des catalyseurs

Des analyses élémentaires sont effectuées sur les phases aqueuses pendant l'oxydation afin de vérifier la stabilité chimique du catalyseur dans les conditions réactionnelles. Les résultats, en fonction du temps de réaction, sont présentés dans la Tableau VI.4 et le pourcentage de métal lixivié est représenté dans la Figure VI.33.

Tableau VI.4 : Résultats des analyses élémentaires effectuées sur la phase aqueuse au cours de l'OVHC de la vinasse de canne.

Catalyseur	Temps d'oxydation, h	% métal du catalyseur lixivié	Ti, mg L <sup>-1</sup>	Catalyseur	Temps d'oxydation, h	% métal du catalyseur lixivié	Zr, mg L <sup>-1</sup>
3%Ru/TiO <sub>2</sub>	4	8,3	0,15	3%Ru/ZrO <sub>2</sub>	4	5	0,1
	7	4,8	<0,1		7	2,5	0,3
	24	<0,1	<0,1		24	<0,1	0,4
	32	<0,1	<0,1		32	<0,1	<0,1
	48	<0,1	<0,1				
2,4%Pt/TiO <sub>2</sub>	4	3,1	<0,1	2,35%Pt/ZrO <sub>2</sub>	4	11,4	<0,1
	7	3,1	<0,1		7	7,6	<0,1
	24	0,9	<0,1		24	1,3	<0,2
	32	0,6	<0,1		32	0,2	<0,1

Figure VI.33 : Lixiviation des métaux actifs des catalyseurs lors de l'OVHC de la vinasse de canne à 190°C sous 70 bar en présence de différents catalyseurs : Ru/TiO<sub>2</sub> (●), Ru/ZrO<sub>2</sub> (▲), Pt/TiO<sub>2</sub> (◆), Pt/ZrO<sub>2</sub> (★).

Des traces de Ti ou de Zr sont observées dans certains échantillons. Une lixiviation significative des métaux actifs de l'ordre de quelques pourcents est analysée en début de réaction. Après 4 h d'oxydation, des lixiviations significatives de 8,3% ou 5% du ruthénium de départ sur les catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> et Ru/ZrO<sub>2</sub> respectivement sont détectés. La raison est certainement la formation de complexes entre le métal actif et des composés azotés de la vinasse, comme discuté précédemment. La quantité lixiviée diminue ensuite à 7 h et correspond à 4,8% ou 2,5% du Ru des solides. La concentration en ruthénium lixivié est inférieure à la limite de détection de la solution après 24 h de réaction.

De façon similaire, une lixiviation de 11,5% de platine est obtenue après 4 h de réaction en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub>. La quantité détectée en solution diminue ensuite : elle correspond à 7,7% du platine après 7 h de réaction, 1,3% après 24 h de réaction, et 0,3% après 32 h. En présence de Pt/TiO<sub>2</sub>, seulement 3,1% de platine est présent dans la solution après 4 h ou 7 h, puis 0,9% après 24 h et enfin 0,6% après 32 h.

La lixiviation du platine en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub> étant la plus importante, ce catalyseur est choisi pour une étude plus approfondie de la lixiviation.

L'oxydation de la vinasse en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub> est répétée dans les mêmes conditions mais la réaction a été arrêtée après 2 h. Les solutions et les solides récupérés après 2 h et 32 h sont analysés et les pertes de Pt sont comparées. Après la réaction, les catalyseurs sont récupérés, lavés et séchés pendant la nuit. Puis, ils sont réduits sous hydrogène à 300°C avant l'analyse de la teneur en Pt sur les solides. Ces catalyseurs usés sont analysés également pour déterminer la quantité de carbone organique qui pourrait avoir été adsorbé irréversiblement sur les catalyseurs.

Toutes les analyses des solutions et des solides (2 mesures indépendantes) sont présentées dans le Tableau V.5. Nous avons rajouté les mesures des prélèvements effectués au cours de la réaction précédente (Tableau VI.4)

Tableau VI.5 : Quantités de Pt dans la solution ou pourcentage de Pt perdu sur le catalyseur, des espèces azotées, des composés organiques au cours de la réaction en présence de 2,36% Pt/ZrO<sub>2</sub>.

La vinasse diluée 15 fois, [NT] = 5,7 mM, 2,36% Pt/ZrO <sub>2</sub>								
Analyse de la phase liquide						Analyse du catalyseur Pt/ZrO <sub>2</sub>		
Temps, h	% Pt du solide lixivié en solution	[NT] mM	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] mM	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mM	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] mM	% Pt du catalyseur Pt/ZrO <sub>2</sub> usé (% Pt lixivié en solution calculé)		[COT] adsorbé sur le catalyseur, %
2	10	2,6	0	1,4	0	1,94 (18)	1,95 (17)	8
4 <sup>a</sup>	11,4	2,3	1,2	0	0,1			
7 <sup>a</sup>	7,6	2,3	1,5	0	0,1			
24 <sup>a</sup>	1,3	2,5	2,1	0	0			
32 <sup>a</sup>	0,2	2,2	2,0	0	0			
32	0,3	2,2	2	0	0	2,11 (11)	2,25 (5,1)	1
La vinasse diluée 10 fois, [NT]=8,6mM								
0	2	7,3	0	1,4	0	1,19 (91)	1,95 (17)	8
2	11	4,9	0,5	1,4	0,01	1,83 (22)	1,95 (17)	5
24	5	2,9	2,8	0,6	0	2,0 (15)	2,17 (8)	1

a : valeurs du Tableau VI.4

Les comparaisons du pourcentage de Pt lixivié mesuré à partir de l'analyse de la solution aqueuse prélevée et du pourcentage de Pt lixivié calculé à partir des mesures de la teneur en Pt du solide usé, montre un écart entre ces deux valeurs (10% à comparer à 17 et 18%, 0,3% à comparer à 10% et 5%), car il est plus facile d'analyser précisément le Pt en solution que sur le solide après sa mise en solution par attaque acide. Les teneurs en carbone adsorbé sur les solides mesurées par l'analyseur de COT solide ne permettent pas d'expliquer les différences. Néanmoins, les deux séries de mesures, combinées aux analyses présentées au Tableau VI.4, montrent qu'une partie du Pt est dissoute au début de la réaction après 2 h, mais que cette fraction dissoute diminue ensuite avec le temps de réaction pour ne plus être détectée en solution à partir de 24 h.

L'analyse des espèces azotées montre que tant qu'il y a de l'azote organique [différence entre les valeurs de NT et  $(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ ], le platine est détecté en solution. Lorsque l'azote organique a été totalement dégradé (à 32 h par exemple) le Pt en solution s'est redéposé sur le catalyseur.

Une autre expérience a été également menée avec une dilution moins importante pour comparer des effluents contenant des concentrations en azote total différentes, soit 5,7 mM et 8,6 mM. Les résultats sont donnés dans le Tableau VI.. Lorsque la vinasse est moins diluée (10 fois), le comportement du platine est le même. Une partie du platine est dissoute dans la solution au début de la réaction, et la concentration diminue jusqu'à la fin de réaction. Lorsqu'il n'y a plus d'azote organique dans la solution, (à part la mesure de Pt en solution au temps zéro qui semble trop faible), il semble y avoir un peu plus de Pt lixivié, en raison de la plus forte concentration en NT de la vinasse.

En conclusion, le métal actif est facilement lixivié en présence de l'azote organique présent dans la vinasse. La lixiviation diminue lors de la dégradation de l'azote organique, comme le montrent les résultats des pourcentages de Pt lixiviés du catalyseur mesurés en solution et sur le solide usé.

### **VI.2.5 Caractérisations des catalyseurs usés**

Les catalyseurs ont été examinés par DRX et MET après réaction d'oxydation de la vinasse.

### VI.2.5.1 Catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub>

La Figure VI. présente les diffractogrammes du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> avant et après la réaction. Dans le chapitre III, les caractérisations du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> frais par DRX ont montré qu'aucune raie de rayons X attribuable au Ru n'était observée.

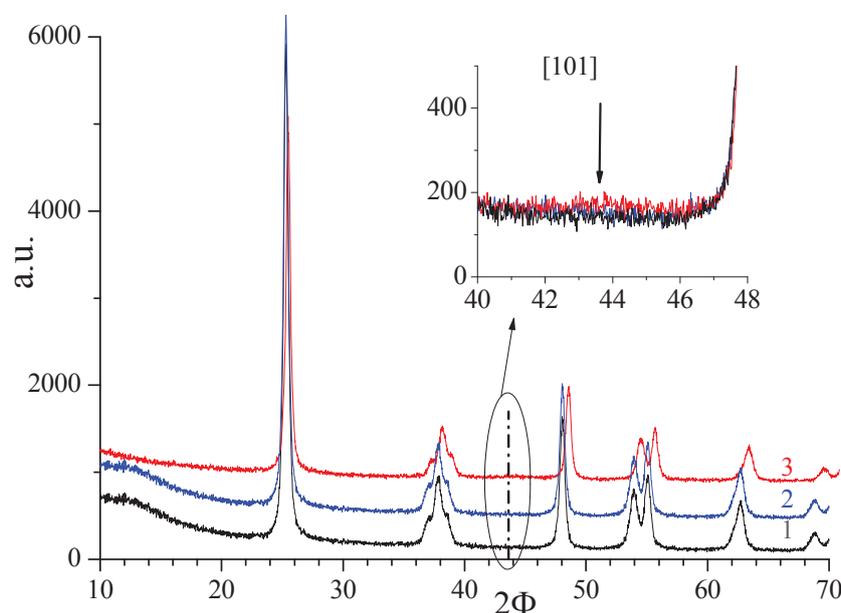


Figure VI.34 : Diffractogrammes des catalyseurs au Ru avant et après l'oxydation de la vinasse de canne ;  
1 : support ; 2 : catalyseur frais ; 3 : catalyseur utilisé.

Dans le catalyseur utilisé, aucune modification de raie caractéristique du support n'est observée, mais la raie principale du Ru à  $2\theta = 40^\circ$  de catalyseur utilisé est détectée, bien qu'elle soit très faible. Ceci montre un grossissement des particules de Ru dans le catalyseur, qui est également clairement vu par MET dans les Figures VI.35 et VI.36.

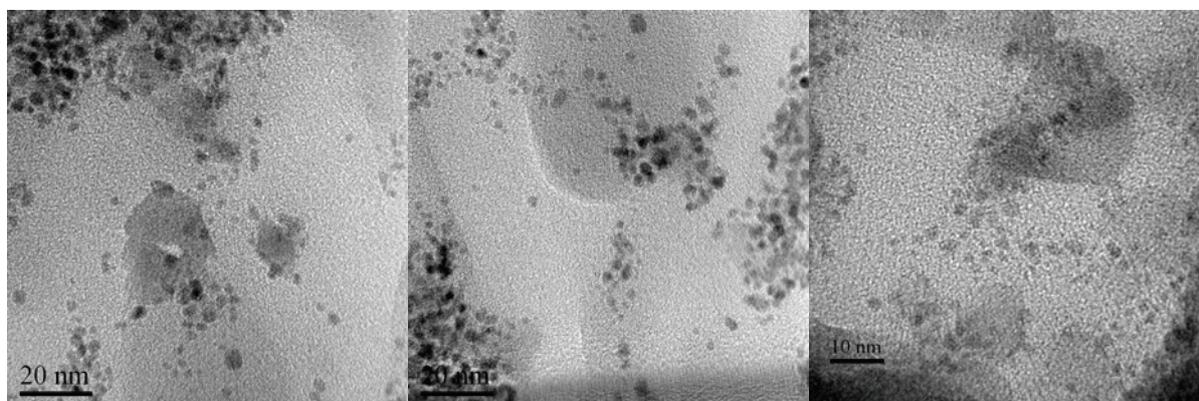


Figure VI.35 : Cliché de microscopie du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> utilisé.

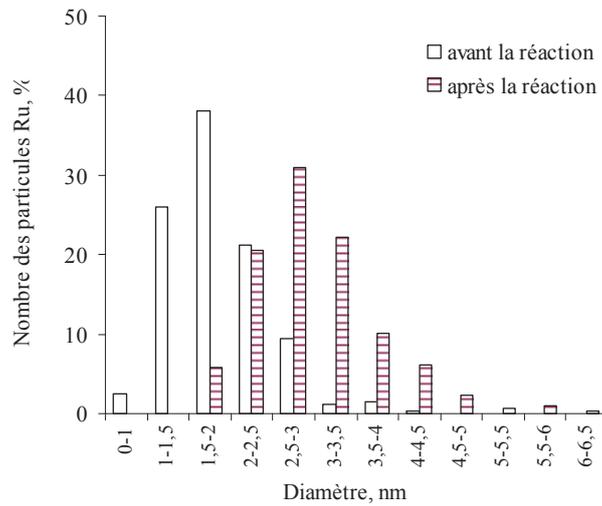


Figure VI.36 : Histogramme de distribution en taille des catalyseurs.

Rappelons que le catalyseur frais est essentiellement constitué de particules distribuées de façon homogène et de taille comprise entre 1 et 3 nm, avec un diamètre moyen est de 1,7 nm (Figure III.4). Après le test, la plupart des particules de Ru ont une taille de 1,5 à 6,5 nm avec un diamètre moyen de 3,0 nm. A côté de l'augmentation de la taille des particules de Ru pendant la réaction, une agglomération des particules de Ru a été observée. Ceci présage une possible désactivation du catalyseur réutilisé.

Le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> après l'oxydation de la vinasse diluée 15 fois à 190°C sous 70 bar de pression d'air est récupéré pour un nouvel essai dans les mêmes conditions. L'expérience est effectuée deux fois. La Figure VI.37 présente les évolutions de la concentration du COT et des espèces azotées correspondant à ces expériences.

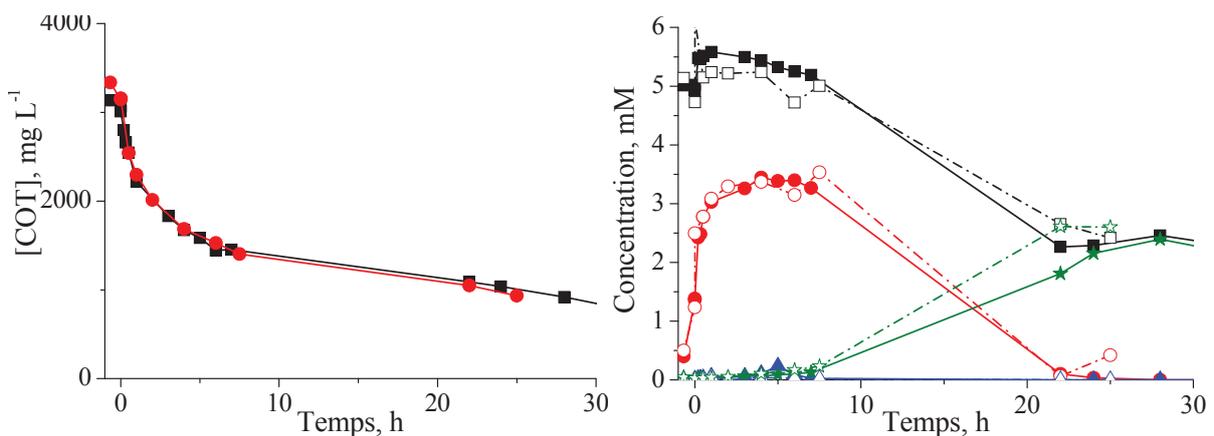


Figure VI.37 : Evolution de la concentration du COT (a) et des espèces azotées (b) (azote total NT (■, □); ammonium (●, ○); nitrate (★, ☆); nitrite (▲, △)) lors de l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseur utilisé Ru/TiO<sub>2</sub> à 190°C sous 70 bar d'air total (2 expériences indépendantes).

En présence du catalyseur usé, la conversion atteint 54% après 7 h, et augmente jusqu'à 71% après 28 h. Cette conversion du COT de la vinasse en présence de catalyseur usé est plus faible que celle en présence de catalyseur frais (Figure VI.28). Cette conversion était de 76% après 7 h de réaction et 91% après 24 h. Ceci montre une désactivation du catalyseur. Par contre, les catalyseurs au ruthénium présentent la caractéristique de perdre une partie de leur activité au 1<sup>er</sup> recyclage de réaction d'OVHC [7, 8] parce qu'ils sont partiellement oxydés en surface, il est difficile d'attribuer cette perte d'activité à l'oxydation superficielle ou à un grossissement des particules.

La concentration maximum en ammonium formé (3,2 mM) est la même qu'en présence de catalyseur frais. La dégradation de l'ammonium en présence de catalyseur usé est par contre plus lente que celle en présence de catalyseur frais. Il est totalement dégradé après 22 h de réaction, au lieu d'environ 15 h. Mais la sélectivité en azote moléculaire est de 54% tout à fait équivalente à 50% en présence de catalyseur frais.

### VI.2.5.2 Catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub>

Le catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub> a été caractérisé par DRX (Figure VI.38).

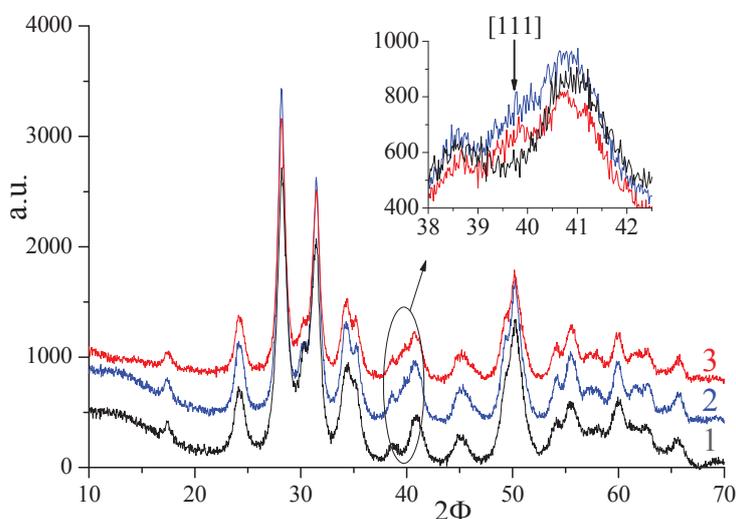


Figure VI.38 : Diffractogrammes des catalyseurs au Pt avant et après l'oxydation de la vinasse de canne;  
1 : support ; 2 : catalyseur frais ; 3 : catalyseur usé.

Aucune modification du support n'est observée. Par contre, la raie principale du Pt usé est plus nette que celle de Pt frais, mais les diamètres des particules calculés par la méthode de Rietveld sont identiques (3,9 nm pour le catalyseur frais et 4 nm pour le catalyseur usé). Ainsi, ceci peut être expliqué par une meilleure cristallinité développée par le Pt.

La morphologie des particules du catalyseur usé Pt/ZrO<sub>2</sub> à l'échelle nanométrique observée par MET est présentée dans la Figure VI.39, à comparer à la Figure III.10 pour le catalyseur frais.

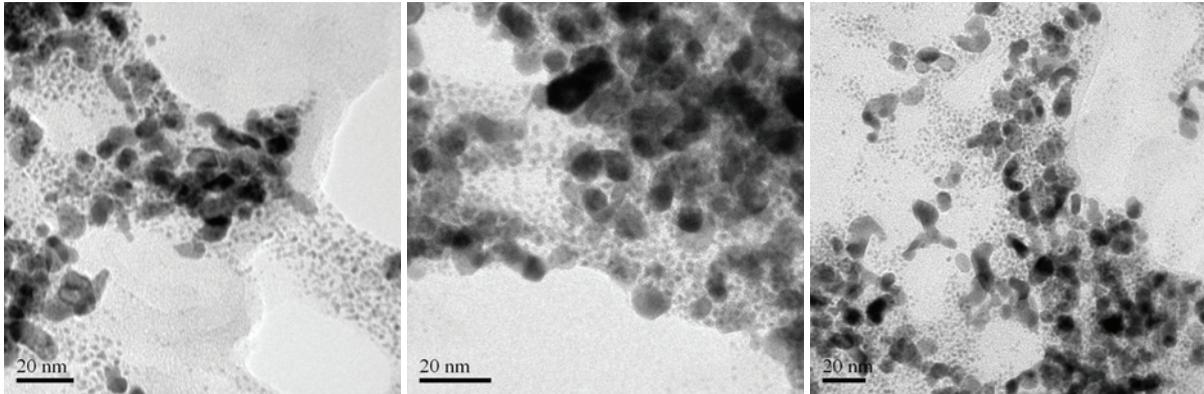


Figure VI.39 : Cliché de microscopie du catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub> usé.

Les clichés de microscopie de catalyseur usé montrent qu'il y a deux familles de particules de Pt. Une partie est très petite. D'autres particules sont beaucoup plus grandes. De plus, une agglomération des particules de Pt est observée.

La distribution des tailles de particules de Pt (petites particules et quelques grandes particules) est présentée dans la Figure VI.40.

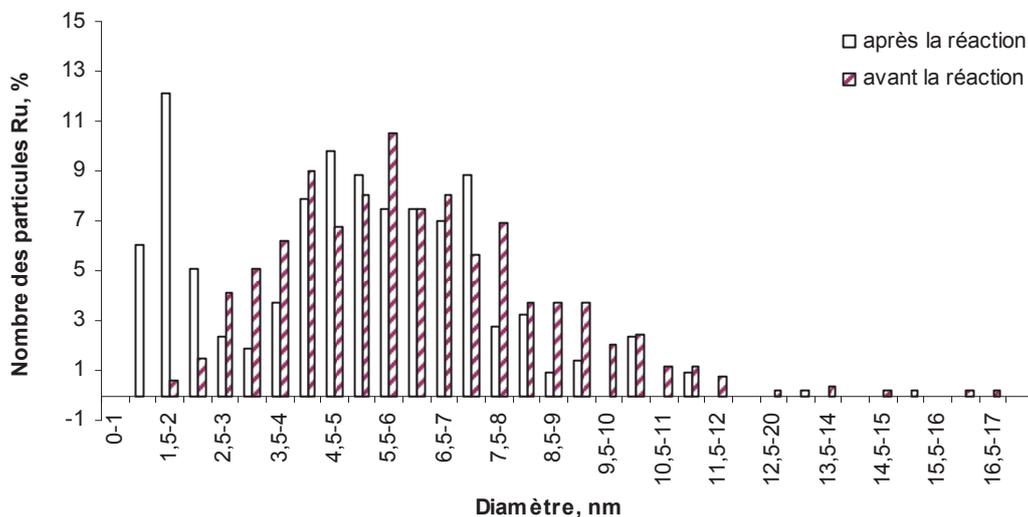


Figure VI.40 : Distribution en taille en fonction du nombre des particules métalliques des catalyseurs Pt frais ou usé.

Elle montre clairement la double répartition des particules, de moins de 3 nm d'une part et dans la gamme 4 – 9 nm d'autre. La lixiviation du Pt au cours de la réaction et son re-dépôt

sur le solide au fur et à mesure de la transformation de l'azote organique peuvent expliquer cette double distribution après réaction.

### VI.2.5.3 Catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub>

Des images à plus fort grossissement du catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> sont présentées dans la Figure VI.41.

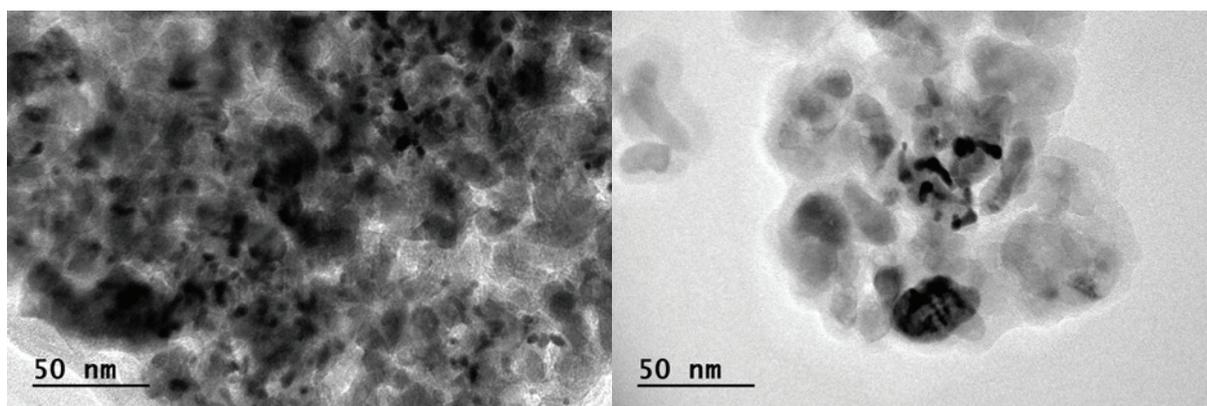


Figure VI.41 : Cliché de microscopie du catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> usé.

Dans ce cas, l'agglomération des particules de Pt sur TiO<sub>2</sub> est clairement observée. L'analyse des particules individuelles de Pt sur TiO<sub>2</sub> par MET est très difficile et ne permet pas de donner une distribution de taille.

## VI.3 OXYDATION DE LA VINASSE DE CANNE EN REACTEUR CONTINU

L'étude en réacteur continu permet de tester la stabilité du catalyseur sur de longs temps de fonctionnement. De plus, on peut confirmer ou infirmer la lixiviation du métal due à la présence de l'azote organique.

Après la décongélation, la suspension est centrifugée afin d'éliminer au maximum des solides en suspension. La vinasse pour cette étude en réacteur continu est diluée à environ 2 g L<sup>-1</sup> de COT.

Les catalyseurs utilisés sont 3% Ru/TiO<sub>2-G</sub> et 3%Pt/TiO<sub>2-G</sub> sous forme de grains de tailles comprises entre 0,8 – 1,2 mm. Le catalyseur est disposé comme décrit dans la partie II.3.2.1.1, dans la zone isotherme du réacteur. Les conditions opératoires sont les suivantes :

---

Température :	190°C
Pression totale d'air :	70 bar
Masse de catalyseur :	2 g
Volume de catalyseur :	2 mL
Hauteur du lit catalyseur :	2,5 cm
Débit d'air :	5 L h <sup>-1</sup>
Débit liquide :	30 mL h <sup>-1</sup>
COT initial :	2024 mg L <sup>-1</sup>
NT initial :	3,3 mM

Ces conditions correspondent à un temps de contact ( $t_c$ ) de 0,99 h  $g_{cat} g_{COT}^{-1}$  ( $g_{cat}$  : masse du catalyseur). La vinasse est diluée jusqu'à 2024 mg L<sup>-1</sup> du COT et ensuite traitée. Après chauffage du catalyseur sous débit d'eau pure, l'eau est remplacée par la solution de vinasse et des prélèvements sont effectués régulièrement. L'effluent en sortie est collecté et traité à nouveau lors d'un deuxième passage (premier recyclage) ce qui porte le temps de contact à 1,98 h  $g_{cat} g_{COT}^{-1}$ . De même, la solution en sortie du premier recyclage est collectée et traitée lors du deuxième recyclage. Le temps de contact est alors multiplié par trois à 2,97 h  $g_{cat} g_{COT}^{-1}$ .

### VI.3.1 Etude du catalyseur Ru/TiO<sub>2-G</sub>

L'évolution des concentrations en COT au cours de ces différentes périodes est présentée dans la Figure VI.42 pour le catalyseur Ru/TiO<sub>2-G</sub>.

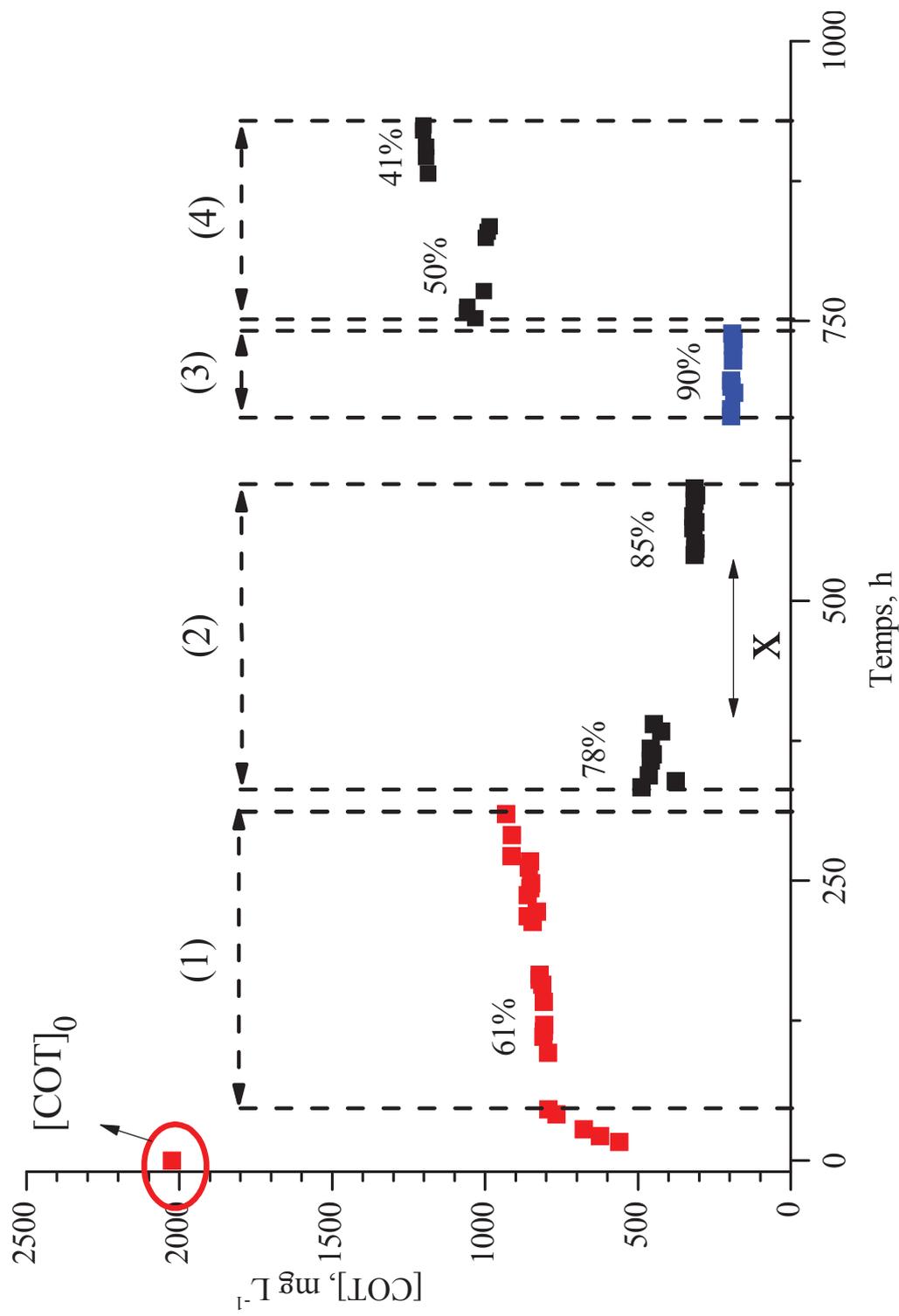


Figure VI.42 : Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement de la vinasse en réacteur continu en présence de Ru/TiO<sub>2</sub> à 190°C sous 70 bar (x : réacteur arrêté à cause d'un problème technique ; le catalyseur reste en contact avec l'effluent à température ambiante. Après lavage à l'eau, la réaction est redémarrée),

1 : 1<sup>ère</sup> oxydation, 2 : 1<sup>er</sup> recyclage, 3 : 2<sup>ème</sup> recyclage ; 4 : retours aux conditions (1).

Lorsque l'eau est remplacée par la solution de vinasse ( $COT_0 = 2024 \text{ mg L}^{-1}$ ) une période de 50 h est nécessaire à peu près pour arriver à un état stationnaire, le temps pour remplacer l'eau par l'effluent et pour stabiliser l'état d'oxydation des particules de Ru.

La conversion du COT est alors de l'ordre de 61% au temps de contact de  $0,99 \text{ h g}_{\text{cat}} \text{ g}_{\text{Cot}}^{-1}$ . Elle baisse légèrement à 55% sur une période de plus de 250 h. Nous verrons par la suite qu'une lixiviation du Ru est observée pendant cette période.

L'effluent traité dans ces conditions entre 24 h et 310 h avec une conversion moyenne du COT de 61%, est récupéré. L'effluent est ensuite repassé à travers le lit catalytique pour un premier recyclage dans les mêmes conditions, doublant ainsi le temps de contact. La conversion du COT monte à 78% et reste stable pendant environ 70 heures. Au temps 390 h, la réaction est arrêtée à cause d'un problème technique (fuite de la pompe liquide). Le catalyseur reste en contact avec l'effluent à température ambiante. Après lavage à l'eau, la réaction est ensuite redémarrée. Une augmentation de la conversion en COT (85%) est observée à la reprise de la réaction. Le catalyseur a été lavé sous eau et peut donc avoir été réactivé.

La solution récupérée au cours de cette période de 1<sup>er</sup> recyclage est récupérée à nouveau et recyclée une deuxième fois. On obtient alors 90% de conversion du COT. Pendant chaque recyclage, la valeur du COT est pratiquement constante ce qui signifie que l'activité du catalyseur est à peu près stable pour chacune des conditions.

Après 750 h de réaction, nous nous sommes replacés dans les conditions initiales de réaction, avec une nouvelle solution de la vinasse. La conversion est de 50-41%, à comparer à 61% dans la première période. Une légère désactivation du catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> est donc observée.

La Figure VI.43 présente l'évolution de l'azote total mesuré et par l'analyseur et la somme des concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mesurées en chromatographe ionique, et la Figure VI.44 montre les concentrations des principales espèces identifiées azotées formées au cours des différentes étapes de cette réaction. Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas représenté sur la Figure VI.44 les concentrations en NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, qui restent à l'état de traces.

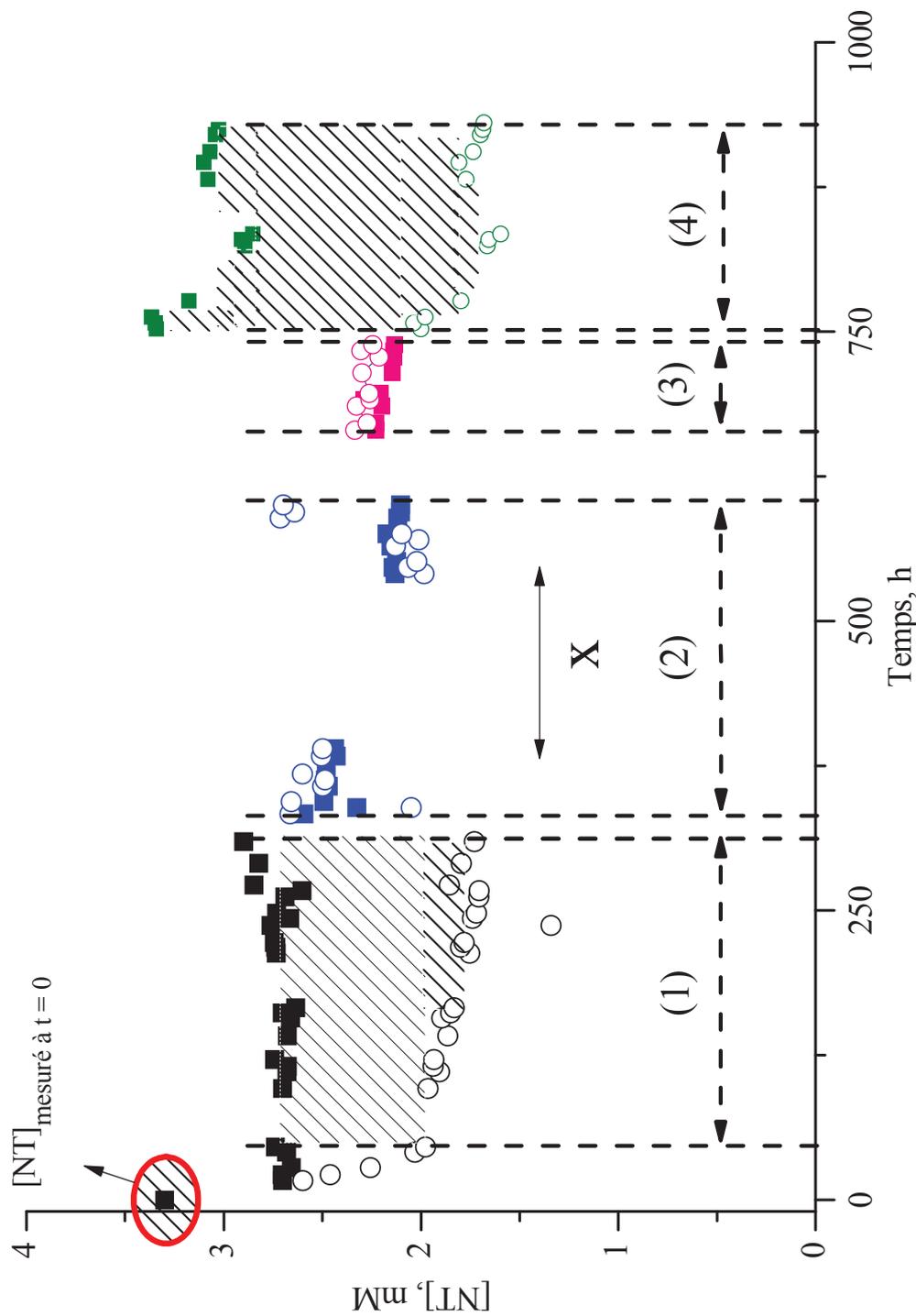


Figure VI.43 : Evolutions de l'azote total mesuré par l'analyseur de NT (■) et de l'azote total calculé à partir des espèces azotées déterminées par chromatographie ionique (o) lors du traitement de la vinasse en réacteur continu à 190°C sous 70 bar en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>, (x : réacteur arrêté à cause d'un problème technique ; le catalyseur reste en contact avec l'effluent à température ambiante. Après lavage à l'eau, la réaction est redémarrée),  
 1 : 1<sup>er</sup> oxydation, 2 : 1<sup>er</sup> recyclage, 3 : 2<sup>ème</sup> recyclage, 4 : retours aux conditions (1).

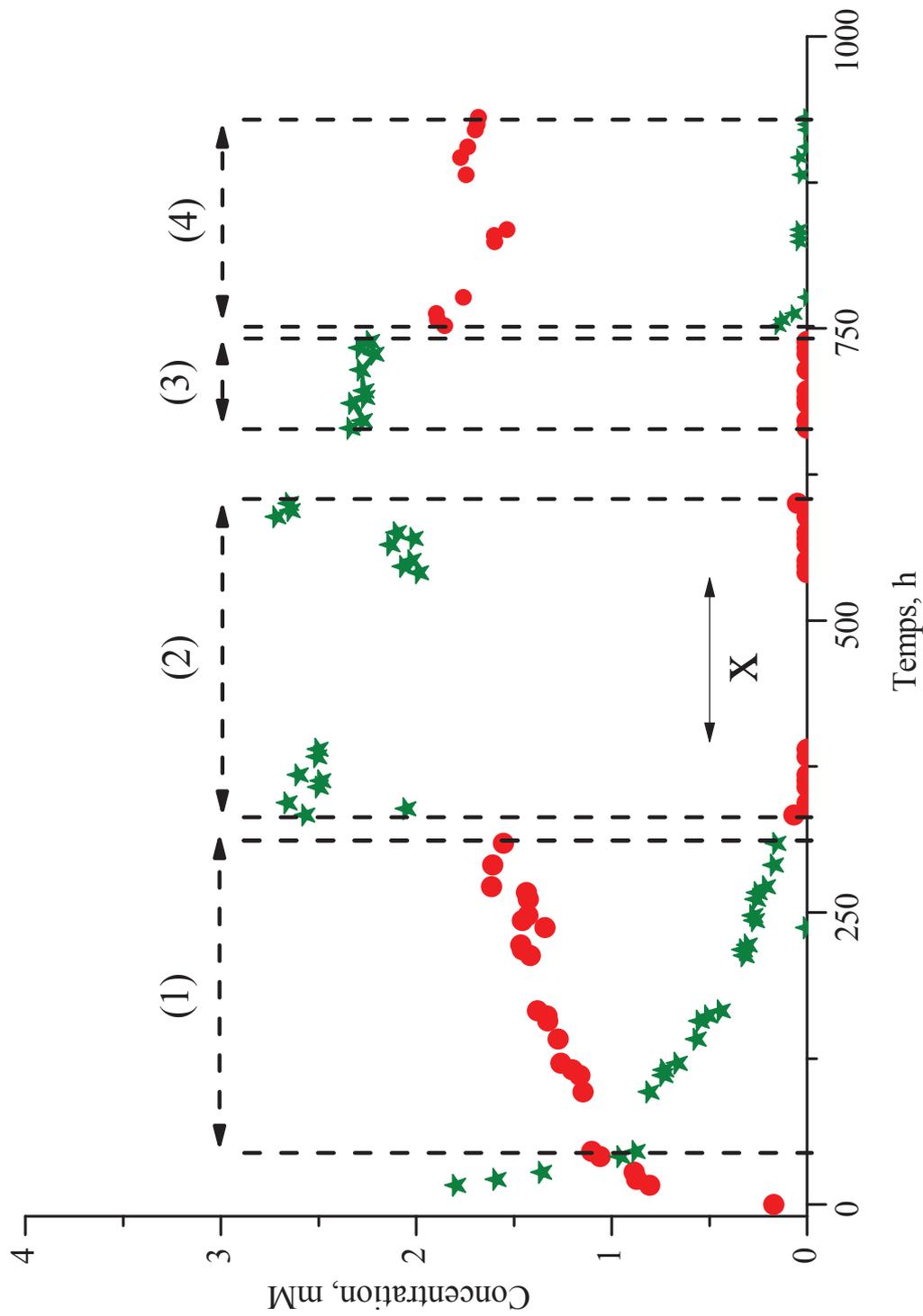


Figure VI.2 : Evolution des espèces azotées formées lors du traitement de la vinasse en réacteur continu à 190°C sous 70 bar en présence de Ru/TiO<sub>2</sub>. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★) (x : réacteur arrêté à cause d'un problème technique. Le catalyseur reste en contact avec l'effluent à température ambiante. Après lavage à l'eau, la réaction est redémarrée), 1 : 1<sup>ère</sup> oxydation, 2 : 1<sup>er</sup> recyclage, 3 : 2<sup>ème</sup> recyclage ; 4 : retours aux conditions (1).

La solution initiale contient 3,3 mM de l'azote total, mais seulement 0,2 mM d'ammonium, elle contient donc essentiellement de l'azote organique.

Au cours de la première oxydation, la teneur en NT de la vinasse diminue à 2,7 mM et reste constante avec une conversion de l'ordre de 18% sur la durée de cette première période. La concentration des espèces azotées mesurées par chromatographie ionique est de 2 mM. L'écart entre la concentration des espèces azotées et celle du NT montre que de l'azote organique reste encore dans la solution.

L'analyse détaillée des espèces inorganiques formées montre une conversion importante de l'azote organique en ammonium et nitrates. Si la somme des concentrations de  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  reste constante sur cette première période, on observe une formation équivalente d'ammonium et de nitrates au début mais qui évolue avec le temps. La concentration en ammonium augmente progressivement, alors que celle en nitrates diminue parallèlement, indiquant une diminution de la capacité oxydante du catalyseur pour l'ammonium formé.

Aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> recyclages, un bon accord entre la concentration des espèces azotées et celle du NT est confirmé par la présence unique de nitrate dans les solutions.

Lorsque l'on revient aux conditions initiales, la teneur en NT mesurée est proche de la valeur de la solution introduite, avec une conversion de NT en diazote de seulement environ 6%. La seule espèce dosée par chromatographe ionique est alors l'ammonium (1,7mM) et il n'y a plus de nitrates formés par oxydation des ions ammonium. Par rapport à la première période, ces résultats confirment une désactivation de la capacité oxydante du catalyseur dans ces conditions.

Nous allons essayer de corréliser ces résultats avec la lixiviation du Ru que nous avons observée. Des échantillons ont été analysés et présentés dans la Figure VI.45.

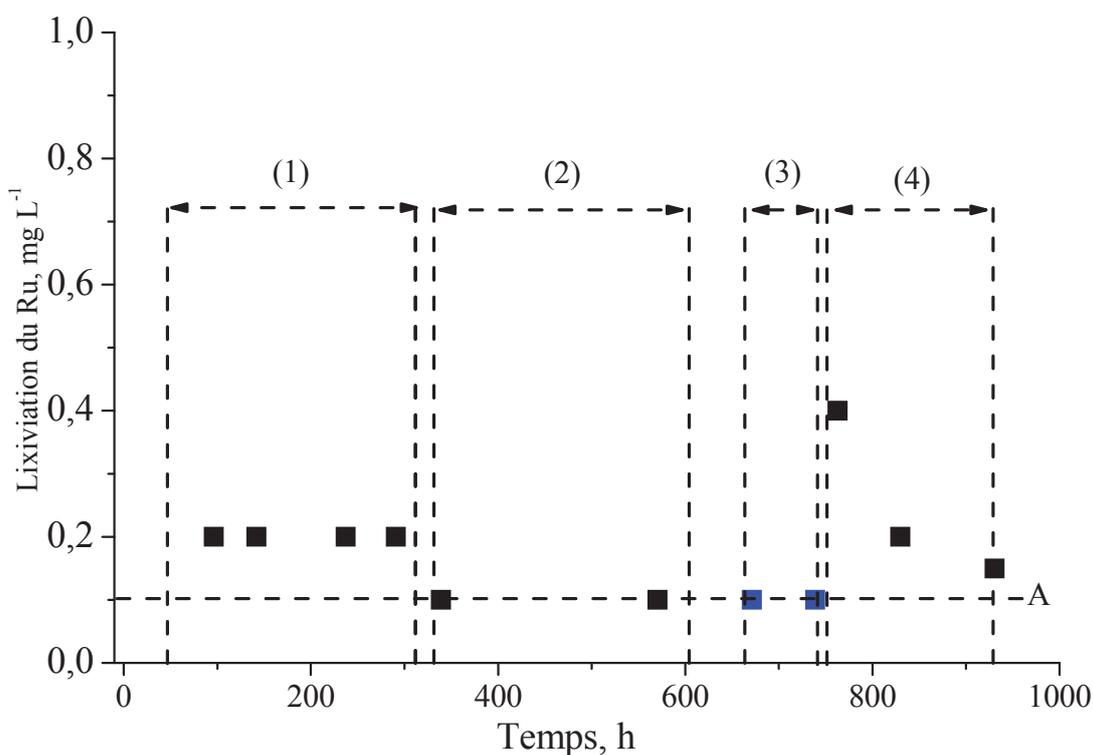


Figure VI.45 : Lixiviation du Ru au cours de l'oxydation en voie humide de la vinasse en réacteur continu, 1 : 1<sup>ère</sup> oxydation, 2 : 1<sup>er</sup> recyclage, 3 : 2<sup>ème</sup> recyclage ; 4 : retours aux conditions (1).

Pendant la première période où existent des composés organiques, le Ru est lixivié continuellement. La concentration en Ru dans chaque prélèvement est constante de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Le réacteur a été chargé avec 2 g de catalyseur à 3% poids de ruthénium, ce qui correspond à une charge de ruthénium de 60 mg. Durant cette première période de 310 h, un volume de 9,2 L de solution de vinasse sont passés sur le catalyseur qui lixivie  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , soit une valeur de  $\sim 1,84 \text{ mg}$  de Ru qui a été lixivié, ce qui représente seulement 3% du ruthénium chargé.

Lors du 1<sup>er</sup> recyclage de cette solution qui contient  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  de Ru, l'analyse des prélèvements ne montre plus de Ru en solution ( $< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ). L'effluent ne contient alors plus d'azote sous forme organique (Figure VI.43 et Figure VI.44) et le ruthénium en solution se redépose sur le catalyseur, de la même façon qu'observé en réacteur batch.

De plus, la lixiviation de Ru n'est pas détectée lors du 2<sup>ème</sup> recyclage, l'effluent ne contenant que des nitrates.

Par contre, dans le période de retour aux conditions d'oxydation initiale, une forte lixiviation de Ru est retrouvée,  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  de Ru est détecté.

La couleur de la vinasse de canne à sucre est brune très foncée. Au cours de la 1<sup>ème</sup> oxydation, la couleur de la solution récupérée passe à jaune, tout comme lorsque l'on revient aux conditions initiales. La couleur de la solution finale récupérée aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> recyclages est jaune claire ou jaunâtre, respectivement. Les solutions avec un  $t_c = 0,99 \text{ h g}_{\text{cat}} \text{ g}_{\text{COT}}^{-1}$  sont diluées 13 fois et les deux autres sont diluées 4 fois pour l'analyse par spectroscopie UV-Vis. Les spectres d'absorption sont présentés dans la Figure VI.46.

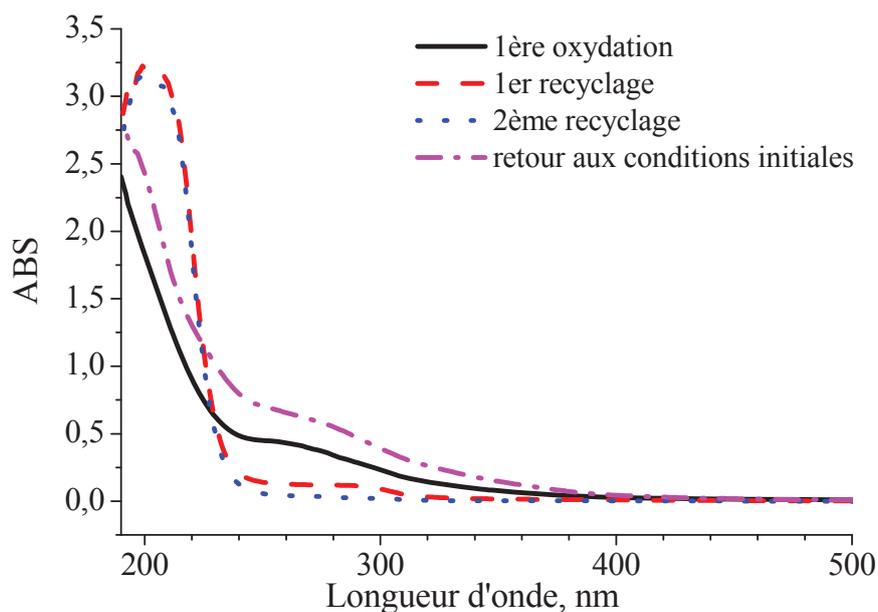


Figure VI.46 : Spectroscopie d'absorption UV- visible de la solution aqueuse après la réaction de l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseurs Pt/ TiO<sub>2</sub>.

La spectre d'absorption UV-visible à la première oxydation présente un pic d'absorption à 260 nm caractéristique d'un groupe coloré de la vinasse<sup>[9]</sup>. L'absorbance à 260 nm se décale vers des longueurs d'onde légèrement supérieure et baisse très fortement aux premier et deuxième recyclages. Ceci confirme la décoloration de la vinasse. Mais, l'absorbance à 205 nm aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> recyclage est beaucoup élevée que celle à la 1<sup>ère</sup> oxydation en raison de la présence de la grande quantité d'acide acétique<sup>[10]</sup>. Par contre, l'absorption de la solution traitée dans les conditions initiales ne retrouve pas la même courbe de la 1<sup>ère</sup> oxydation. Ainsi, la couleur de la solution est plus foncée que celle de la 1<sup>ère</sup> oxydation. Ceci est expliqué par une désactivation du catalyseur.

Le catalyseur Ru/TiO<sub>2-G</sub> après la réaction est récupéré, broyé en poudre pour analyse DRX (Figure VI.47).

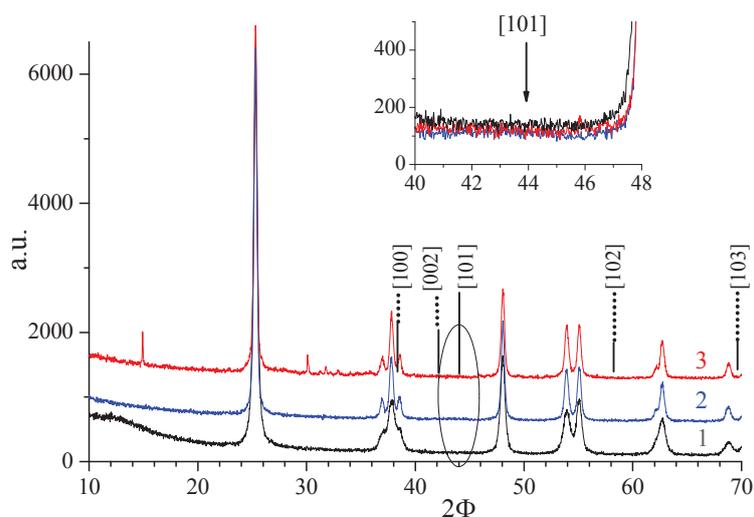


Figure VI.47 : Diffractogrammes des catalyseurs au Ru avant et après l'oxydation de la vinasse de canne en réacteur continu ; 1 : supporte ; 2 : catalyseur frais ; 3 : catalyseur usé.

Par rapport au support  $\text{TiO}_2$  le catalyseur  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  frais, ne montrait aucune modification des phases cristallines du support, et aucune raie caractéristique du Ru n'avait été observée. Au niveau du catalyseur usé, aucune raie caractéristique du Ru n'est observée, mais les raies caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  du catalyseur usé ont été plus nettes que celles du catalyseur frais. Cela suggère que l'étape d'oxydation sur une longue période à haute température a conduit à une cristallisation plus parfaite.

### VI.3.2 Etude du catalyseur $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-G}$

L'oxydation de la vinasse en présence de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-G}$  est effectuée dans les mêmes conditions que celle en présence de  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ . La Figure VI.48 présente l'évolution du COT en fonction du temps de réaction.

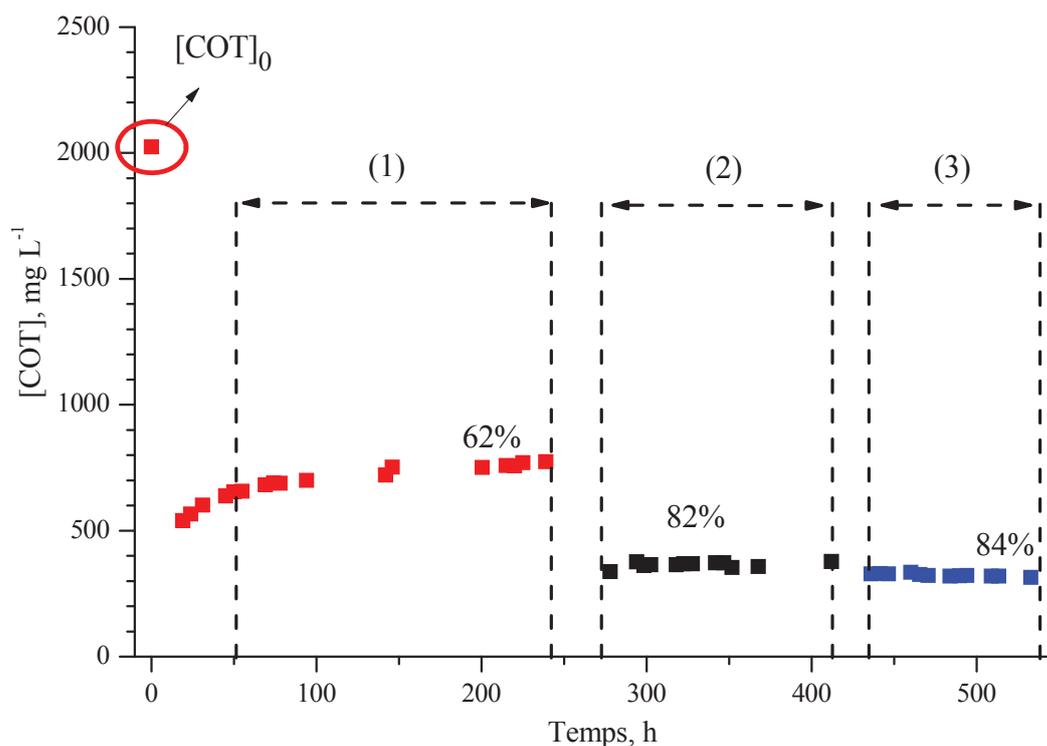


Figure VI.48 : Evolution du COT en fonction du temps lors du traitement de la vinasse au réacteur continu à 190°C sous 70 bar en présence de Pt/TiO<sub>2</sub>-G.

En présence de catalyseur au Pt, après une période de stabilisation, lorsque l'on passe de l'eau à la solution de vinasse. La concentration du COT augmente légèrement en fonction du temps de réaction de 655 mg L<sup>-1</sup> à 50 h à 774 mg L<sup>-1</sup> à 239 h. La conversion du COT passe de 68% à 50 h à 62% après 239 h.

La solution récupérée après cette 1<sup>ère</sup> période contient environ 560 mg L<sup>-1</sup> du COT. Elle est utilisée pour le 1<sup>er</sup> recyclage. L'activité du catalyseur reste stable avec une conversion du COT de 82%. Un deuxième recyclage ne permet pas d'améliorer significativement la conversion du COT. Il est fort probable qu'il ne reste plus que de l'acide acétique que l'on ne peut convertir sur catalyseurs au Pt.

La Figure VI.49 présente l'évolution des concentrations en azote total mesurée et calculée à partir des espèces azotées en chromatographie ionique et la Figure VI.50 montre les principales espèces azotées formées au cours de la réaction.

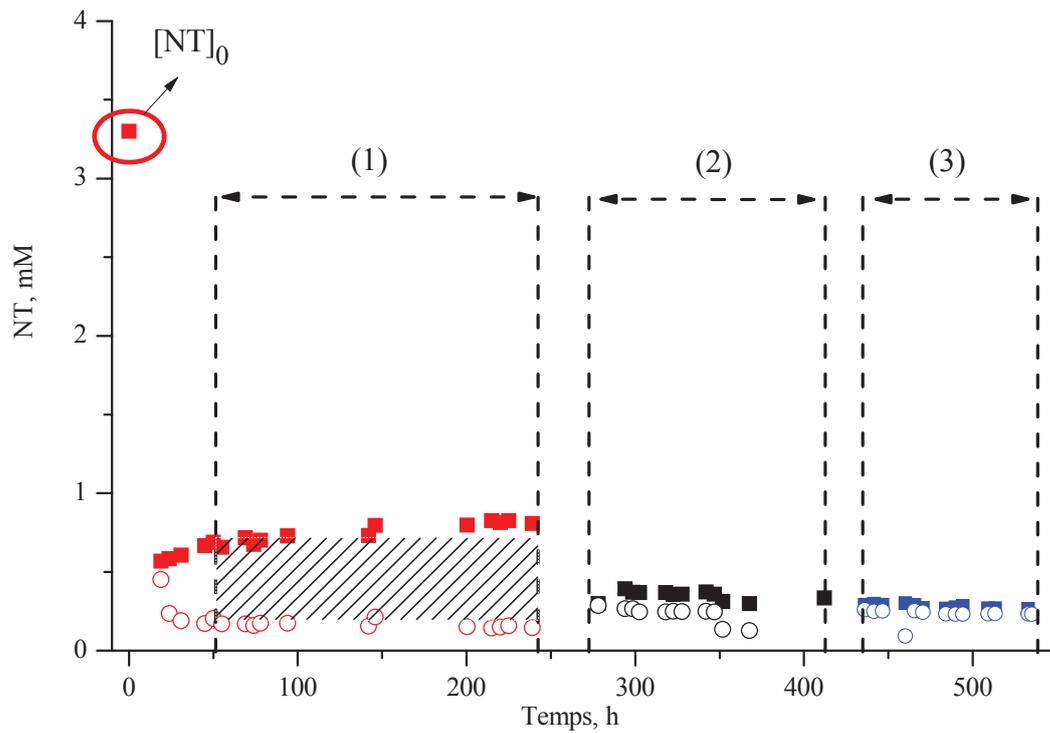


Figure VI.49 : Evolution de l'azote total mesuré (■) et l'azote total calculé à partir des espèces azotées déterminées par chromatographie ionique (○) lors du traitement de la vinasse en réacteur continu à 190°C sous 70 bar en présence de Pt/TiO<sub>2-G</sub>.

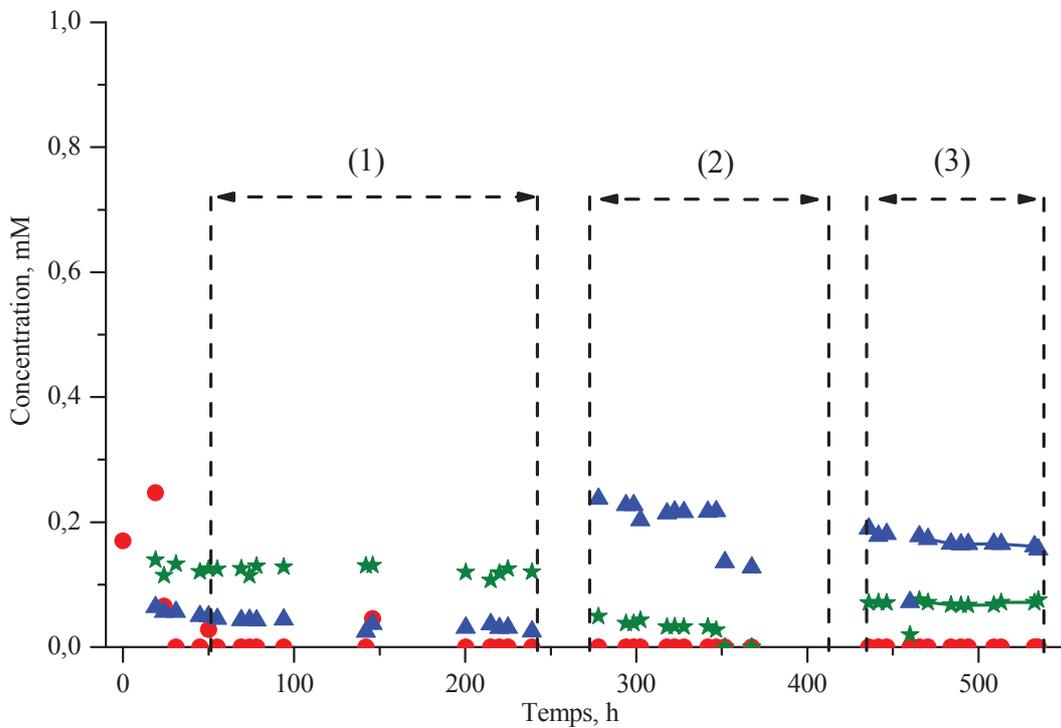


Figure VI.50 : Evolution des espèces azotées formées lors du traitement de la vinasse au réacteur continu à 190°C sous 70 bar. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (●), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (★), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (▲) en présence de Pt/TiO<sub>2-G</sub>.

La teneur initiale de NT de  $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$  diminue fortement à  $0,73 \text{ mmol L}^{-1}$  au cours de l'oxydation avec un temps de contact de  $0,99 \text{ h g}_{\text{Pt}} \text{ g}_{\text{COT}}^{-1}$ , cette concentration reste à peu près constante au-delà de 100 h sous flux et la conversion de NT en diazote est de l'ordre de 78% au cours de cette période. Les concentrations en ammonium sont négligeables et les teneurs en nitrites et nitrates sont de  $0,13$  et  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivement. Un écart entre la concentration en NT mesurée et la concentration en (nitrites + nitrates) montre qu'il reste encore de l'azote organique en solution.

Aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> recyclage, la sélectivité en  $\text{N}_2$  passe à 89% et 92%, respectivement et l'on observe beaucoup moins d'azote organique au 1<sup>er</sup> recyclage, et même plus d'azote organique du tout au 2<sup>ème</sup> recyclage. Les teneurs en ammonium restent toujours faibles.

Par contre, par rapport au catalyseur au Ru, il se forme des quantités plus importantes de nitrites intermédiaires sur les catalyseurs au Pt, qui peuvent être ensuite transformés nitrates.

Dans ce cas, le suivi de la lixiviation du Pt est présenté dans la Figure VI.51.

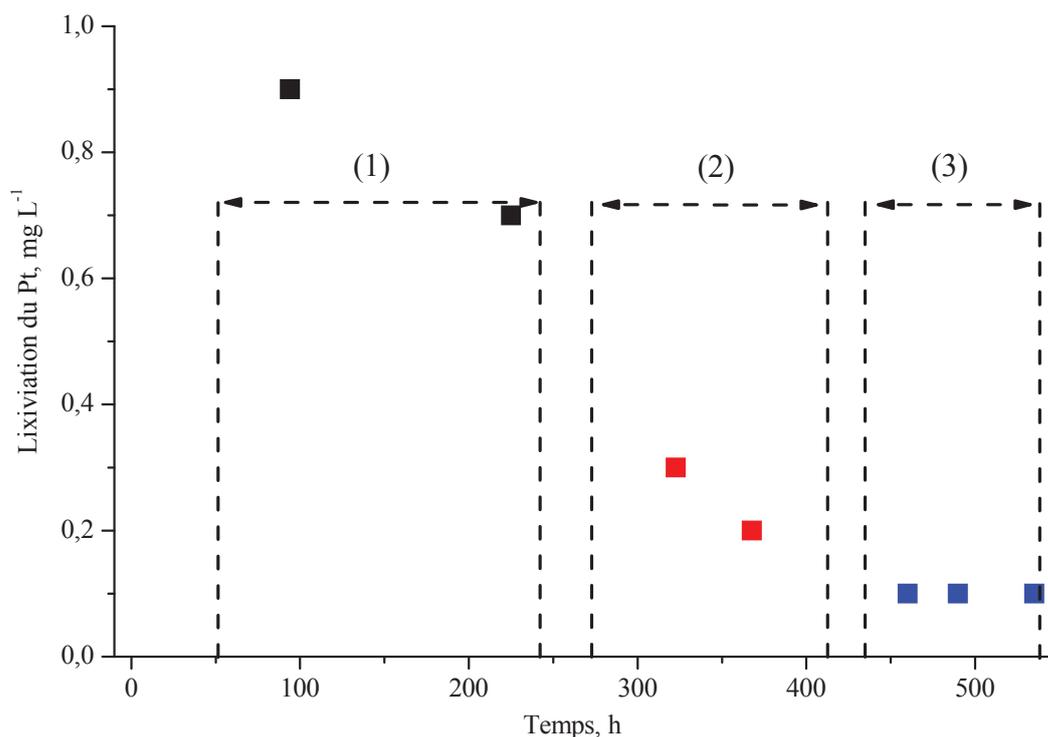


Figure VI.51 : Lixiviation de Pt au cours de l'oxydation en voie humide de la vinasse en réacteur continu en présence de 3% Pt/TiO<sub>2-G</sub>.

Tout comme pour le ruthénium, au cours de la première oxydation avec  $t_c = 0,99 \text{ h g}_{\text{Pt}} \text{ g}_{\text{COT}}^{-1}$ , la présence d'azote organique en quantité significative entraîne une lixiviation du Pt importante ( $0,7 - 0,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) sur 200 h de réaction. La solution récupérée (8,1 L) pour le

recyclage contient une moyenne de  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ , soit une quantité de  $\sim 4,86 \text{ mg}$  de Pt sur les  $60 \text{ mg}$  du catalyseur introduit dans le réacteur ont été lixiviées. Au cours de cette première période,  $\sim 8\%$  du Pt a été lixivié.

Au 1<sup>er</sup> recyclage, où il reste très peu de N-organique, cette teneur baisse à  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  dans les  $4,5 \text{ L}$  de solution traitée, puis à moins  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  au 2<sup>ème</sup> recyclage.

La décoloration de la vinasse en présence de catalyseur au Pt est examinée par UV-Vis. La solution est diluée 13 fois pour la 1<sup>ère</sup> oxydation, ou 4 fois aux 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> recyclages. Les spectres sont présentés dans la Figure VI.52.

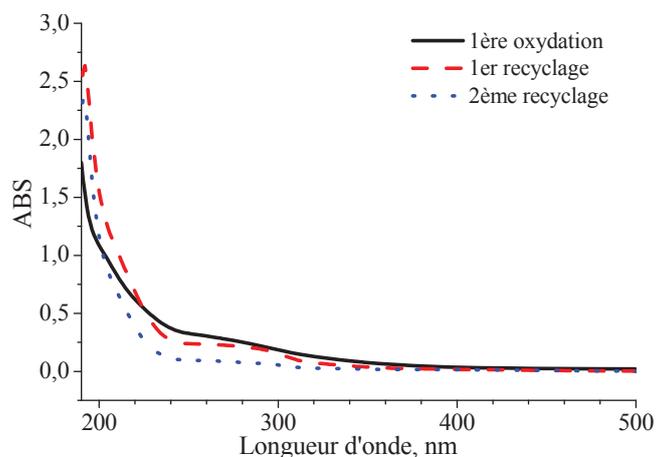


Figure VI.52 : Spectroscopie d'absorption UV- visible de la solution aqueuse après la réaction de l'oxydation de la vinasse en présence de catalyseurs Pt/  $\text{TiO}_2$ .

De façon similaire en présence de catalyseur au Ru, la diminution de l'absorbance à  $280 \text{ nm}$  montre que la couleur de la solution au recyclage est moins foncée que celle de la 1<sup>ère</sup> oxydation. Au 2<sup>ème</sup> recyclage, la solution en fin de réaction est transparente et l'absorbance à  $280 \text{ nm}$  n'est plus observée.

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs Pt/ $\text{TiO}_2\text{-G}$  avant et après la réaction sont présentés dans la Figure VI.53.

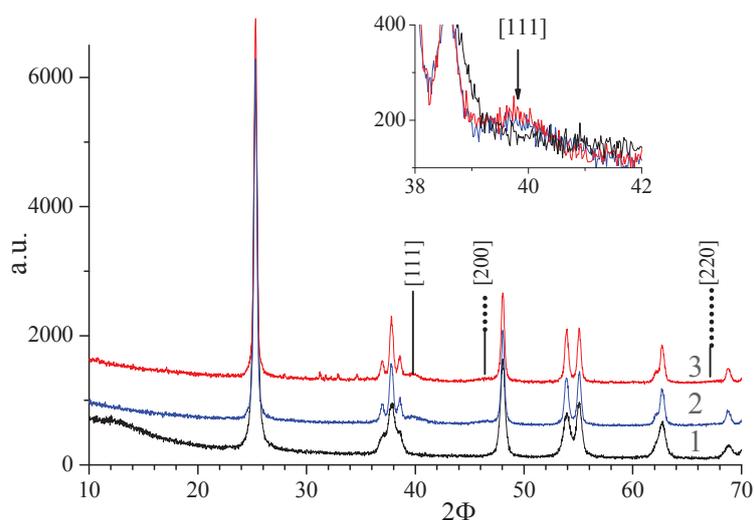


Figure VI.53 : Diffractogrammes du catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> frais et après d'OVHC en réacteur continu ; 1 : supporte ; 2 : catalyseur frais ; 3 : catalyseur utilisé.

Aucune modification notable de la structure de l'oxyde de titane n'est observée. La raie de diffraction caractéristique du platine du catalyseur ( $2\theta = 40^\circ$ ) utilisé est plus nette que celle du catalyseur frais. Ceci montre un développement de la phase cristalline du Pt sans grossissement évident des particules de Pt.

## VI.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié le traitement d'effluents réels : une vinasse de « Bonne Chauffe » (VBC) issue de la fabrication du Cognac, puis une vinasse de canne à sucre.

Les essais ont été réalisés en autoclave, sur des effluents dilués contenant pour la vinasse de Cognac,  $COT_0 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$  et  $NT_0 = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  et pour la vinasse de canne,  $COT_0 = 3330 \text{ mg L}^{-1}$  et  $NT_0 = 5,7 \text{ mmol L}^{-1}$ .

L'utilisation d'un catalyseur au Pt ou au Ru supportés sur TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> permet un abattement important du COT des deux effluents par rapport à un essai sans catalyseur à partir de 190°C. Alors que sur Ru, la conversion du COT peut être totale, il reste toujours de l'ordre de 20% du COT sur Pt, le plus souvent car le COT est constitué d'acide acétique qui n'est pas converti sur Pt dans ces conditions.

L'azote organique est très rapidement converti en ions ammonium qui sont ensuite oxydés en N<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en présence de catalyseurs, alors qu'ils sont stables en l'absence de catalyseurs.

Les sélectivités respectives en  $N_2$  et  $NO_3^-$  dépendent de la nature du métal (Ru ou Pt), mais surtout de la sévérité des conditions d'oxydation, à savoir pour une concentration en catalyseur donnée, de la concentration en NT initiale. Dans la VBC qui contient très peu d'azote ( $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ) la conversion de NT en passant par l'ammonium a lieu en nitrate et il n'y a pas de  $N_2$ . Sur Pt, une partie de l'azote est convertie en  $N_2$  avec une sélectivité de l'ordre de 50%. Dans l'oxydation de la vinasse de canne ( $5,7 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $NT_0$ ), les sélectivités en  $N_2$  à conversion totale sont plus élevées sur Pt (54-57%) que dans la VBC, car les concentrations en NT sont plus importantes et les conditions d'oxydation donc moins sévères. Les catalyseurs au Ru dans ces conditions sont sélectifs à 43-50% en  $N_2$ , un peu moins que les catalyseurs au Pt.

Une lixiviation importante des catalyseurs est observée, en particulier du ruthénium, lorsque de l'azote organique est présent en solution et complexe le métal actif. Elle diminue avec la conversion de l'azote sous forme organique, pour ne plus être observée en fin de réaction. Le métal est alors à nouveau présent sur le solide catalytique.

En réacteur continu, le traitement de la vinasse met en évidence une conversion du NT bien plus importante sur Pt que sur Ru, pour un même temps de contact. Les mêmes phénomènes de lixiviation/re-dépôt du métal sont observés.

## VI.5 REFERENCES

- [1] M. Bernardi, M. Le Du, I. Dodouche, C. Descorme, S. Deleris, E. Blanchet, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 128, 64.
- [2] C. Lousteau, Conversion de la production ammoniacale par procédé d'oxydation en voie humide OVHC à l'aide de catalyseur à base de métaux nobles supportés, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 (Lyon), 25 Oct, 2013.
- [3] M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Today* 2003, 81, 547.
- [4] D. P. Minh, Oxydation par voie humide catalytique des eaux usées de la production d'huile d'olives : catalyseurs métaux nobles supportés, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, N° d'ordre : 116-2006 (Lyon, France), 2006.
- [5] M. Watson, L. Corcodel, L. Dufossé, T. Petit, in *15ème Colloque National de la Recherche en IUT (CNRIUT)*, Lille 1, juin 2009.
- [6] N. Grosjean, Oxydation par voie humide catalytique d'effluents industriels : catalyseurs métaux nobles supportés, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon 1, N° d'ordre : 21 - 2010 (Lyon, France), 2010.
- [7] D. P. Minh, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 75, 71.
- [8] N. Grosjean, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 97, 276.
- [9] V. Parnaudeau, N. Condom, R. Oliver, P. Cazevaille, S. Recous, *Bioresource Technology* 2008, 99, 1553.
- [10] *Lange's handbook of chemistry*, John A. Dean ed., Fourteenth, 1992.

# **Conclusion générale**



Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination de polluants organiques dans un effluent industriel généré par une activité importante au Vietnam, à savoir l'industrie sucrière. Le Vietnam est en effet un gros producteur de canne à sucre, de plus en plus utilisée pour la production d'éthanol. La mélasse obtenue après cristallisation du sucre est transformée par un processus de fermentation, et après distillation on obtient de l'éthanol. Le processus de distillation produit des rejets liquides polluants, appelés les vinasses, très acides, de couleur brun foncé et fortement chargés en matières organiques, et peu biodégradables. Les vinasses sont produites en grosse quantité (6-15 litres d'eaux usées par litre d'éthanol) et la montée en puissance de la production d'éthanol pour les biocarburants va en augmenter considérablement le volume. Les effluents des distilleries ne sont pas, peu ou mal traités, et dans le futur, les sites de production devront assurer le traitement des vinasses. Le traitement de ces effluents est essentiel pour éviter les problèmes de pollution associés.

Ces résidus de la distillation sont composés d'eau, de matières organiques, de minéraux, d'ions ajoutés lors de la fermentation alcoolique, .... Les principaux constituants organiques sont des sucres, des protéines, des acides et diacides organiques, En raison de la charge organique extrêmement élevée, une solution basée sur l'Oxydation Voie Humide (OVH) catalytique peut être proposée pour amener les eaux usées à un effluent biodégradable qui pourra ensuite être traité dans une unité de traitement biologique classique. Le choix des catalyseurs s'est porté sur les métaux nobles à base de Pt et Ru supportés sur oxydes de titane et de zirconium, développés précédemment dans le laboratoire et qui se sont révélés actifs et stables pour le traitement de la plupart des polluants modèles et certains effluents réels.

La plupart des études ont été réalisées en réacteur discontinu, mais en fin d'étude, l'oxydation de la vinasse de canne à sucre a été étudiée en réacteur continu. Les bilans matières sont effectués d'une part sur la partie carbonées des polluants par analyse HPLC des intermédiaires formés pendant la réaction et analyse du carbone organique total (COT), mais également sur la partie azotée par analyse de l'azote total (NT) et des espèces azotées en solution (ammonium, nitrite, nitrate) par chromatographie ionique.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé les catalyseurs qui ont servi pour les études des réactions d'oxydation en voie humide catalytique, en réacteur batch ou continu, effectuées à des températures de préférence supérieures à 190°C et sous pression d'air de 50-70 bar.

Ces catalyseurs hétérogènes ont d'abord été testés dans l'OVHC de polluants modèles non azotés présents dans la vinasse, comme le saccharose et le polyéthylène glycol. L'ajout d'un catalyseur accélère la minéralisation de ces deux polluants et des intermédiaires formés au cours de la réaction. Ainsi, le saccharose est décomposé thermiquement en glucose et fructose, qui sont significativement dégradés en acides carboxyliques à 180°C sous 50 bar d'air ; ces acides intermédiaires à chaînes courtes sont eux-mêmes minéralisés en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les catalyseurs au ruthénium permettent une minéralisation totale de tous les acides, alors que les catalyseurs au platine sont peu efficaces pour l'acide acétique formé. L'oxydation du polyéthylène glycol a certainement lieu par dépolymérisation du polymère en fragments oligomériques, qui sont ensuite dégradés en acides carboxyliques. Les quantités d'acides analysées sont faibles et des minéralisations quasi-totales sont possibles en présence des deux séries de catalyseurs.

Une mélanoïdine a été synthétisée et traitée (COT<sub>0</sub> = 2200 mg L<sup>-1</sup>, NT<sub>0</sub> = 20 mmol L<sup>-1</sup>). Cette macromolécule est un bon modèle des composés azotés colorés qui se forment au cours du processus de fermentation et distillation par la réaction de Maillard. L'abattement du COT à 190°C sous 50 bar, déjà important en l'absence de catalyseur (72% après 24 h), est légèrement amélioré par l'addition d'un catalyseur, avec toujours une résistance de l'acide acétique par rapport au platine. L'effet du catalyseur est surtout important pour la transformation de l'azote de la mélanoïdine. Alors qu'il est transformé en ammonium et reste sous cette forme en l'absence de catalyseur, en présence de catalyseur la concentration en ammonium passe par un maximum et l'ammonium est converti en diazote et nitrate. L'activité des catalyseurs au Pt pour cette dernière réaction est plus élevée que celle des catalyseurs au ruthénium ; les sélectivités en diazote sont de plus de 80% sur ces catalyseurs à 190°C. Elles sont un peu plus élevées à 210°C, de 85% et 89% sur catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> et Pt/TiO<sub>2</sub> respectivement.

Pour éviter ce problème, nous avons vérifié la stabilité chimique de la phase métallique au cours de ces réactions. Une lixiviation du métal est observée en début de réaction, surtout pour le ruthénium, lorsque l'azote est présent sous forme organique. Au fur et à mesure de la conversion de l'azote organique en ammonium, puis N<sub>2</sub> et nitrates, le ruthénium en solution libéré de ses ligands azotés se redépose sur le solide catalytique et il n'y a plus de métal en solution en fin de réaction.

Un traitement en deux étapes, non catalytique pour convertir l'azote organique en ammonium, puis catalytique pour poursuivre la minéralisation du carbone et la transformation de

l'ammonium, conduit à une lixiviation très faible qui peut encore être améliorée, et à une minéralisation accélérée.

Dans la dernière partie, nous avons traité deux effluents de distillation de vinasses, une vinasse de Bonne chauffe de Cognac (VBC,  $COT_0 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $NT_0 = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ) avant de passer à une vinasse de sucre de canne (vinasse canne,  $COT_0 = 3300 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $NT_0 = 5,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Pour l'effluent VBC, la minéralisation de la partie carbonée se comporte comme pour les polluants modèles, à savoir un abattement du COT de l'ordre de 50-60%, qui est accéléré et plus important en présence de catalyseur. A nouveau les catalyseurs au Ru sont plus efficaces avec une minéralisation du COT de plus de 95% après 24h contre 75% sur catalyseurs au Pt. Dans l'étude de la stabilité de ces catalyseurs au recyclage, une perte d'activité au premier recyclage est observée pour les catalyseurs au ruthénium due à une stabilisation de l'état d'oxydation superficielle du Ru, puis les catalyseurs sont très stables ; les catalyseurs au platine se recyclent très bien. L'azote organique présent dans la solution au départ est transformé en ammonium en l'absence de catalyseur. Cet ammonium est converti en diazote et nitrate en présence de catalyseur au Pt, mais avec une sélectivité de seulement de l'ordre de 50% en  $N_2$ . Les catalyseurs au Ru ne conduisent qu'à des nitrates. Les différences observées avec les sélectivités pour la mélanoidine (> 80% en  $N_2$ ) s'expliquent par la faible concentration en azote total mise en jeu avec une concentration en phase métallique identique ( $3,33 \text{ g L}^{-1}$  de catalyseur), soit des conditions oxydantes sévères.

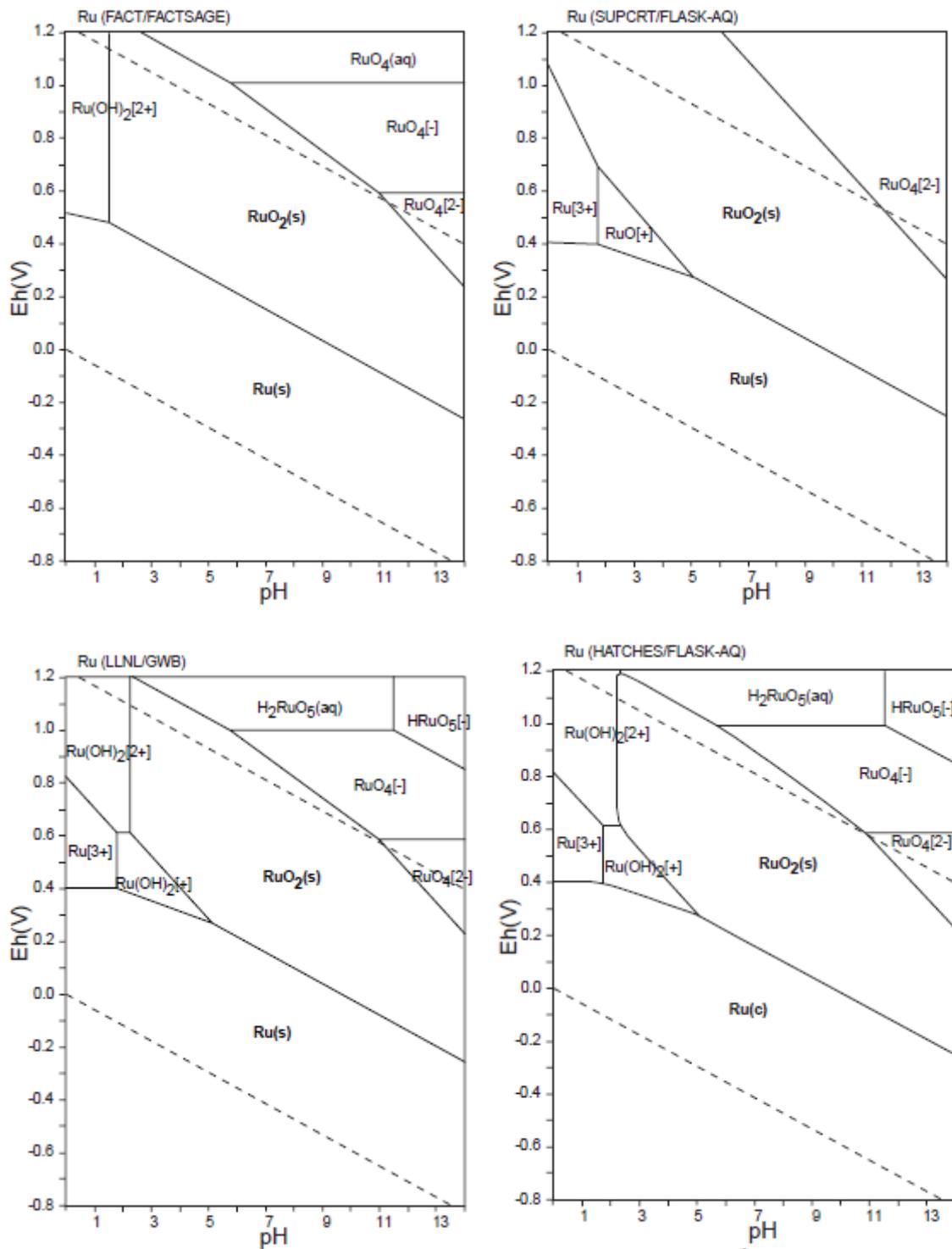
La vinasse de canne se comporte en oxydation de manière similaire pour la minéralisation du COT. En ce qui concerne la transformation de l'azote sous forme organique, en l'absence de catalyseur, une fraction importante n'est pas convertie en ammonium. L'ajout de catalyseur permet une conversion totale de l'azote de l'effluent en  $N_2$  et nitrates. Les catalyseurs au Pt conduisent à une sélectivité en  $N_2$  de 54-57%, alors que les catalyseurs au ruthénium sont moins sélectifs (43-50%). La concentration en azote de l'effluent de départ étant intermédiaire entre celles de la solution de mélanoidine et de l'effluent VBC, des sélectivités intermédiaires sont observées. Une solubilisation des métaux actifs est observée comme dans l'oxydation de la mélanoidine en présence d'azote sous forme organique, qui disparaît avec la minéralisation de ce dernier, suggérant que le métal se dépose à nouveau sur le solide. Un grossissement de la taille moyenne des particules est observé à l'issue de la réaction.

Les résultats sur les trois effluents contenant de l'azote montrent que les sélectivités relatives en N<sub>2</sub> ou nitrate semblent étroitement corrélées à la sévérité de l'oxydation que l'on peut caractériser par le pourcentage de métal actif par rapport à la quantité d'azote à traiter, la pression partielle d'oxygène, ... Ces résultats vont dans le même sens qu'une étude menée en parallèle dans le laboratoire sur une solution modèle d'ammoniaque.

Enfin, la vinasse de canne a été traitée en réacteur continu sur Pt/TiO<sub>2</sub> et Ru/TiO<sub>2</sub>. Cette étude, bien que préliminaire, confirme les résultats obtenus en réacteur fermé. Pour un même temps de contact, le catalyseur au Ru permet une minéralisation plus complète, mais la sélectivité en N<sub>2</sub> est plus intéressante sur Pt que sur Ru (92% et 35%, respectivement pour un temps de contact de 2,97 h g<sub>cat</sub> g<sub>COT</sub><sup>-1</sup> pour la vinasse diluée étudiée). Le suivi de la lixiviation des métaux en solution montre l'intérêt de se placer dans des conditions de réaction qui permettent une conversion rapide et totale de l'azote sous forme organique en ammonium qui sera ensuite converti catalytiquement pour éviter la perte de métal en solution lorsqu'il y a de l'azote organique.

En conclusion, le procédé d'Oxydation Voie Humide Catalytique peut être appliqué au traitement des vinasses. Les catalyseurs au Pt et au Ru sont très actifs pour le COT. Mais même si le Pt ne permet pas de convertir l'aide acétique (biodégradable par ailleurs), ce dernier métal est plus sélectif en diazote.

## ANNEXE I



Eh-pH diagrams of the system Ru-O-H.  $\Sigma Ru = 10^{-10}$ , 298,15 K,  $10^5$  Pa [1].

### REFERENCES

- [1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO mai, 2005, Geological Survey of Japan Open File Report No.419.