



## OXYDATION PAR VOIE HUMIDE DE L'ACIDE *p*-HYDROXYBENZOÏQUE EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS Ru/TiO<sub>2</sub>

M. Triki<sup>a\*</sup>, D. Pham Minh<sup>b</sup>, Z. Ksibi<sup>a</sup>, A. Ghorbel<sup>a</sup>, P. Gallezot<sup>b</sup>, M. Besson<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire 2092, Tunis, Tunisie*

<sup>b</sup> *Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC-CNRS), 2 Avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne, France*

(Reçu le 7 Juillet 2006, accepté le 6 Avril 2007)

**RÉSUMÉ :** Ce travail concerne l'étude de l'Oxydation Catalytique par Voie Humide de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, molécule modèle de la fraction phénolique des margines, à 140 °C et 50 bar d'air en présence de différents catalyseurs à base de ruthénium supporté par l'oxyde de titane (Ru/TiO<sub>2</sub>). Les catalyseurs ont été préparés par la méthode sol-gel, soit directement, soit par imprégnation du support sol-gel par une solution de sel de ruthénium. L'acide *p*-hydroxybenzoïque est transformé dans le milieu réactionnel par oxydation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et en intermédiaires de réaction (phénol, hydroquinone et acide maléique) qui sont également oxydés au fur et à mesure de la réaction. Nous montrons que la méthode de préparation du catalyseur, le séchage du support TiO<sub>2</sub>, la calcination du catalyseur, sont des paramètres importants déterminant l'activité catalytique. En effet, les catalyseurs préparés par imprégnation des supports TiO<sub>2</sub> (sol-gel) sont plus actifs que les catalyseurs préparés directement par voie sol-gel. La calcination à 300 °C sous O<sub>2</sub> précédant l'étape de réduction à 300 °C sous H<sub>2</sub> est néfaste. TiO<sub>2</sub> aérogel comme support conduit à un catalyseur (ImpA NC) plus actif que celui préparé par imprégnation de TiO<sub>2</sub> xérogel (ImpX NC).

**Mots-clés :** Oxydation par voie humide, Margines, Sol-gel, Oxyde de titane, Catalyseurs au ruthénium.

**ABSTRACT :** The Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO) of aqueous solutions of *p*-hydroxybenzoic acid (a phenolic compound typically found in olive mill wastewaters) has been carried out over titania supported ruthenium catalysts (Ru/TiO<sub>2</sub>) at 140 °C and 50 bar air. The ruthenium catalysts were prepared by the sol-gel method, either from solutions containing the Ru and Ti precursors, or by impregnation with ethanolic solutions of ruthenium acetylacetonate of TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel. Ru catalysts were able to remove most of the Total Organic Carbon (TOC) of aqueous solutions of *p*-hydroxybenzoic acid. The most important intermediates detected were phenol, hydroquinone and maleic acid. The influence of catalyst preparation, of drying of the gel and of pre-calcination of the catalyst precursor at 300 °C under oxygen before reduction on the performances for conversion of *p*-hydroxybenzoic acid have been studied.

**Keywords :** Wet air oxidation, Olive mill wastewaters, Sol-gel, Titanium oxide, Ruthenium catalysts.

### 1- INTRODUCTION

Dans tout le bassin méditerranéen, l'industrie oléicole représente un secteur économique important depuis des millénaires. Actuellement, la production de l'huile d'olive est en constante croissance et se fait souvent aux dépens de la préservation de l'environnement. Cette industrie génère un sous-produit liquide appelé margines qui a une consistance sirupeuse, une couleur noire, une odeur caractéristique et une composition chimique complexe. Ces effluents sont fortement polluants à cause des matières organiques qu'ils contiennent (la Demande Chimique en Oxygène (DCO) peut varier de 30 à 200 g.L<sup>-1</sup>), ils sont peu biodégradables en raison de la présence de certaines substances phytotoxiques et antimicrobiennes (polyphénols, acides gras volatiles...) [1].

En Tunisie, environ 700 000 tonnes de margines sont produites annuellement. Elles sont évaporées dans des bassins aménagés à même le sol, puis mises en tas recouverts ultérieurement de terre. Une fraction non négligeable du produit est aussi déversée directement dans la nature. Le rejet de ces effluents sans traitement préalable dans le milieu naturel engendre de sérieux problèmes environnementaux pour les eaux de surface et la flore. C'est ainsi que des efforts sont consentis pour proposer et élaborer des procédés d'épuration de ces effluents, basés sur le traitement biologique, physico-chimique ou thermique, afin de réduire la pollution à la source et de recycler l'eau traitée. En raison de la complexité de la composition des margines et de leur teneur élevée en

\* corresponding author, e-mail: mhtriki@yahoo.fr



polyphénols, ces procédés restent encore à améliorer. Les traitements biologiques, bien que faisant l'objet de recherches constantes en vue de leur amélioration, ne pourront probablement jamais s'appliquer à tous les types de polluants aqueux car conçus pour les polluants non toxiques et de faibles concentrations. Les traitements physiques ne font que déplacer le problème. Quant à l'incinération, elle n'est économiquement rentable que pour des déchets fortement concentrés.

L'Oxydation Catalytique par Voie Humide (OCVH) est une technologie prometteuse dans le traitement des eaux usées. Elle oxyde les polluants de ces eaux à température et pression élevées par un agent oxydant (l'air généralement) en présence de catalyseurs [2] et permet ainsi de réduire la DCO. Ce procédé est considéré comme un prétraitement avant le traitement biologique de ces eaux usées. La dégradation des margines et de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, composé modèle des margines, a déjà été étudiée par différentes méthodes : photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  et photo-Fenton [3], traitements biologiques couplés ou non avec des prétraitements physico-chimiques [4], réactif de Fenton [5], oxydation directe par des radiations UV et par l'ozone et oxydation par des radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$  [6], OCVH en présence de  $\text{CuO/C}$  et  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  [7]. Ces catalyseurs s'avèrent efficaces et conduisent à une minéralisation des composés organiques.

Dans le présent travail, l'oxydation de l'acide *p*-hydroxybenzoïque a été étudiée en présence de différents catalyseurs hétérogènes à base de ruthénium supporté par l'oxyde de titane ( $\text{Ru/TiO}_2$ ) préparés par voie sol-gel. Les catalyseurs  $\text{Ru/TiO}_2$  sont connus pour être actifs et stables en oxydation d'acides mono- ou dicarboxyliques et d'effluents de papeterie [8].

## 2- MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'élaboration des catalyseurs  $\text{Ru/TiO}_2$  contenant 3% de métal est effectuée soit par la méthode sol-gel (SG) à partir de la solution contenant l'isopropoxyde de titane et  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ , soit par l'imprégnation (Imp) du support avec une solution de  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  dans l'acétone pur. Le support  $\text{TiO}_2$  est préparé par la méthode sol-gel par hydrolyse et condensation de l'isopropoxyde de titane dans l'éthanol (EtOH). Le contrôle de la réactivité du précurseur est assuré par l'ajout de l'éthylacétoacétate (Etac) comme agent complexant. Quant à l'hydrolyse, elle est effectuée par une solution aqueuse de  $\text{HNO}_3$  (0,1 M). Le rapport molaire utilisé est :  $\text{Ti:H}_2\text{O:EtOH:Etac}=1:10:15:1$ . Le gel obtenu est séché selon deux modes : un séchage à l'étuve (90 °C, 24h) conduisant à un solide xérogel (X) et un séchage en autoclave, dans les conditions hypercritiques du solvant ( $T = 243$  °C et  $P = 63$  bar), permettant d'obtenir un échantillon aérogel (A). Le gel séché subit une calcination sous oxygène à 500 °C pendant 3h afin d'éliminer la matière organique et favoriser la formation d'une phase cristalline du support. Le catalyseur est ensuite réduit sous  $\text{H}_2$  à 300 °C, après une calcination ou non à 300°C, avec un débit de  $15 \text{ L.h}^{-1}$ . Enfin, le catalyseur subit une passivation, après avoir été refroidi, sous un mélange de 1% de  $\text{O}_2$  dans l'azote.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées à 77 K à l'aide d'un appareil automatisé (Micrometrics ASAP 2000). Avant la mesure, les catalyseurs subissent un dégazage sous vide. L'analyse conduit à la détermination de la surface spécifique du solide et de la porosité. La surface spécifique des échantillons a été déterminée par la méthode BET. Le traitement des isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  par la méthode BJH a permis de déterminer le diamètre moyen des pores  $\langle D_p \rangle$ .

Les diffractogrammes de poudre des catalyseurs sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1050. L'échantillon est irradié par le faisceau X d'un tube au cuivre. Un monochromateur placé devant le détecteur sélectionne la raie  $\text{Cu}_{K\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda=1,5418$  Å. Le diffractogramme est enregistré dans le domaine d'angle en 2 $\theta$  compris entre 5 et 80°.

L'oxydation par voie humide est réalisée à 140 °C sous 50 bar d'air dans un autoclave en Hastelloy de 280 mL. La solution aqueuse de volume 150 mL contenant  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  d'acide *p*-hydroxybenzoïque est traitée en présence de 500 mg de catalyseur. Des prises d'échantillon sont effectuées à intervalles réguliers pour les analyses par chromatographie en phase liquide (CLHP) et par Carbone Organique Total (COT).

Le COT est un des paramètres permettant de juger la qualité d'une eau ; il représente la totalité du carbone dans les matières organiques dissoutes et en suspension dans l'eau [9]. L'appareil utilisé pour la détermination du COT est de marque Shimadzu TOC 5050A.

### 3- RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le tableau I présente les propriétés texturales des différents catalyseurs (SG 300, ImpX NC, ImpA 300 et ImpA NC) utilisés pour l'oxydation de l'acide *p*-hydroxybenzoïque. Les solides préparés par imprégnation du support TiO<sub>2</sub> aérogel présentent une surface spécifique plus élevée (> 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et un diamètre moyen de pores plus important (15 nm).

Tableau I Caractéristiques texturales des catalyseurs.

Echantillon	Calcination	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	<Dp> (nm)
SG 300	300 °C	76	4.5
ImpX NC	Non Calciné	30	3.5
ImpA 300	300 °C	118	14.6
ImpA NC	Non Calciné	98	15.1

Nomenclature : SG : Sol-Gel ; ImpX : Imprégné sur Xérogel ; ImpA : Imprégné sur Aérogel

Les isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs préparés sont présentées sur la Figure 1. Les isothermes des catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> ImpX et SG (Figures 1 a et b) sont de *type IV* caractéristique de solides mésoporeux présentant une boucle d'hystérésis de la forme H2 traduisant une porosité intergranulaire. Les isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs ImpA (Figure 1 c) sont de *type II* caractéristique de solides poreux présentant une boucle d'hystérésis de la forme H3 traduisant la présence de pores en fentes ou en feuillets selon la classification de l'IUPAC [10].

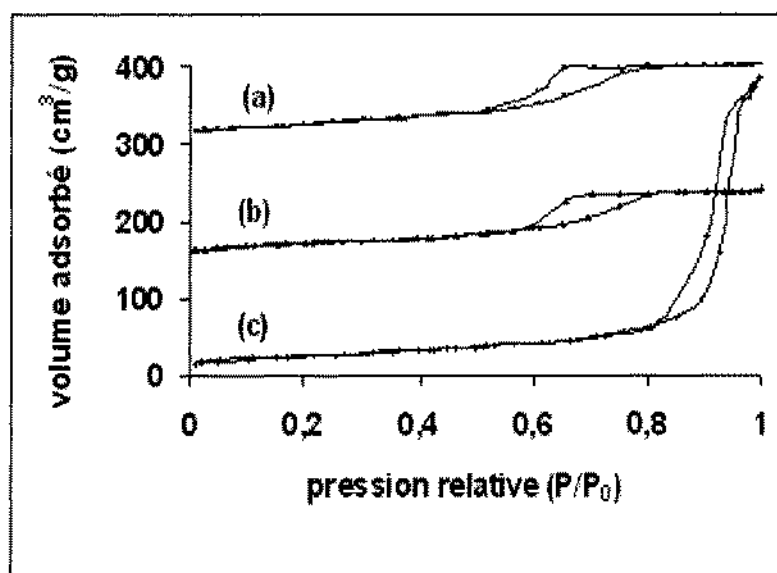


Figure 1. Isothermes d'adsorption-désorption des précurseurs de catalyseurs (a) SG (b) ImpX (c) ImpA.

Les distributions poreuses des différents catalyseurs sont présentées dans la Figure 2. Elles montrent que tous les catalyseurs ont une distribution homogène des pores. De plus, les catalyseurs imprégnés sur supports aérogels ont des pores plus larges que les autres catalyseurs.

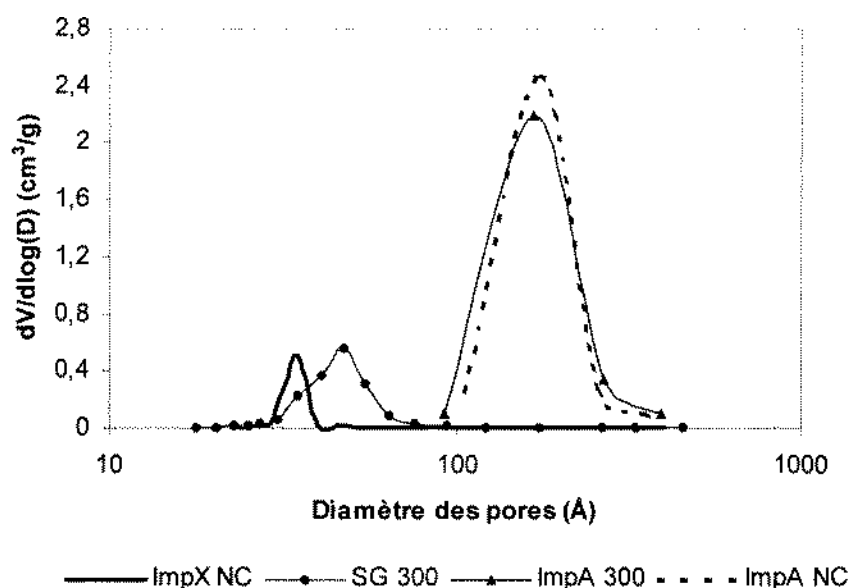


Figure 2. Distribution poreuse des différents catalyseurs.

L'analyse par DRX des catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> (SG, ImpX et ImpA) avant et après réduction révèle la phase anatase, caractérisée par les raies les plus intenses à  $2\theta$  de 25,5 ; 38 ; 48 et 54° par comparaison aux fiches JCPDS (21-1272). La phase rutile caractérisée par des raies d'intensité faible à  $2\theta$  de 27,5 et 36°, par comparaison aux fiches JCPDS (21-1276) apparaît seulement avant réduction (Figure 3a). Pour les trois catalyseurs réduits (Figure 3b), il y a apparition de raies de très faible intensité à  $2\theta$  égal à 38 et 44° qui sont caractéristiques du ruthénium métallique d'après les fiches JCPDS (06-0663). La diffraction des rayons X ne met pas en évidence la présence de RuO<sub>2</sub> par comparaison aux fiches JCPDS (51159). Bien que les catalyseurs soient peu chargés en métal actif, nous avons pu détecter des raies correspondant au ruthénium métallique.

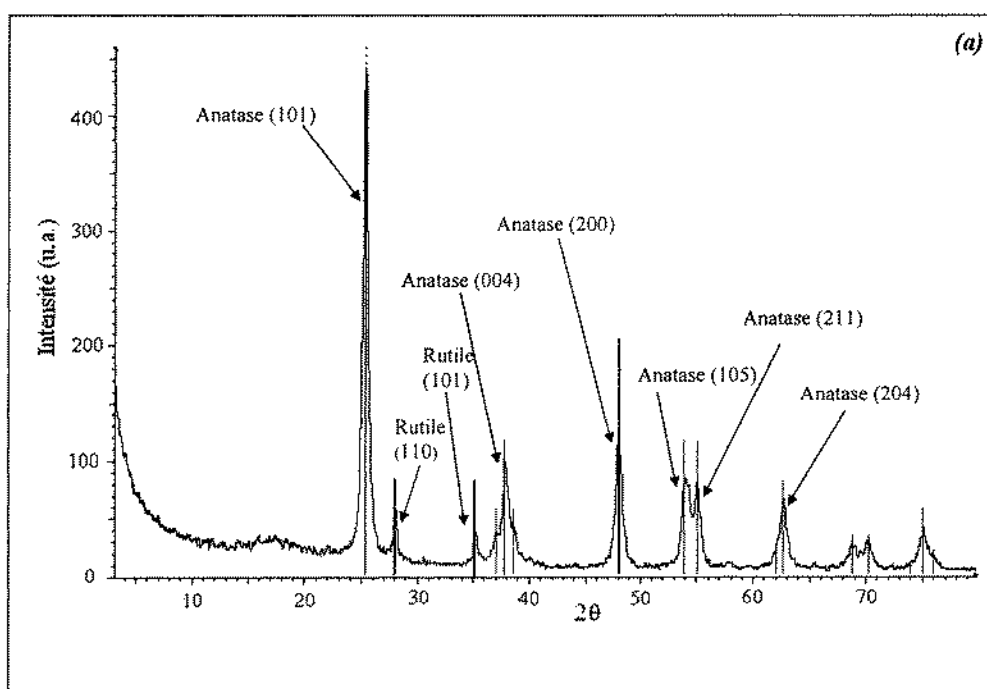


Figure 3a. Diffractogrammes des rayons X du catalyseur ImpA Ru/TiO<sub>2</sub> avant réduction.

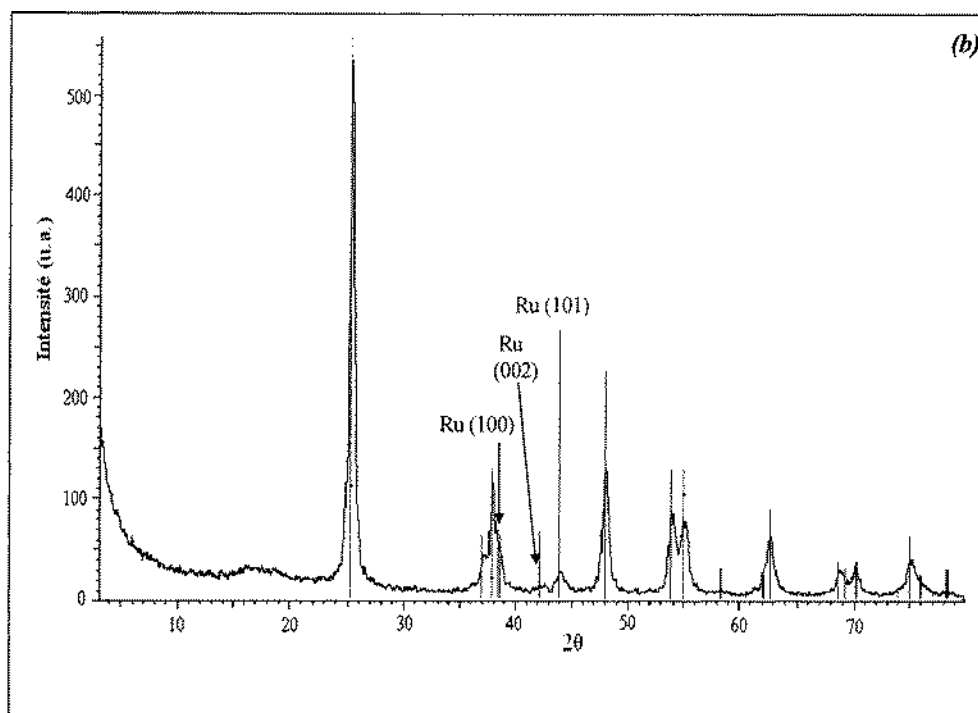


Figure 3b. Diffractogrammes des rayons X du catalyseur ImpA Ru/TiO<sub>2</sub> après réduction.

La conversion de l'acide *p*-hydroxybenzoïque et l'abattement du COT en fonction du temps en présence des différents catalyseurs (avec ou sans calcination) sont présentés sur la Figure 4.

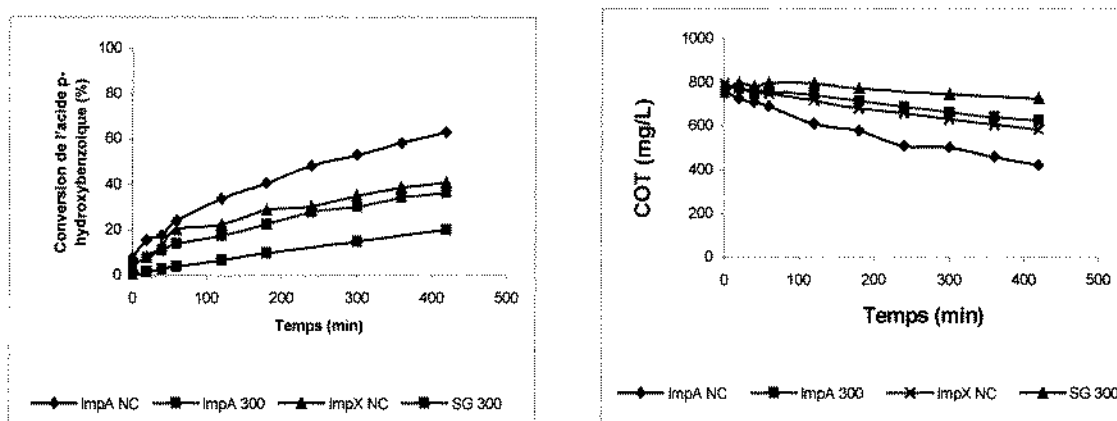


Figure 4. Conversion de l'acide *p*-hydroxybenzoïque et abattement du COT en présence des catalyseurs (COT<sub>initial</sub> = 840 mg L<sup>-1</sup>).

Dans les conditions réactionnelles utilisées, l'acide *p*-hydroxybenzoïque est éliminé du milieu réactionnel par oxydation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et en intermédiaires de réaction (essentiellement le phénol, l'hydroquinone et l'acide maléique) qui sont également oxydés au fur et à mesure de la réaction.

La Figure 5 présente les sélectivités vis-à-vis des différents produits intermédiaires de l'oxydation de l'acide *p*-hydroxybenzoïque en présence du catalyseur ImpA 300 (a) et ImpA NC (b).

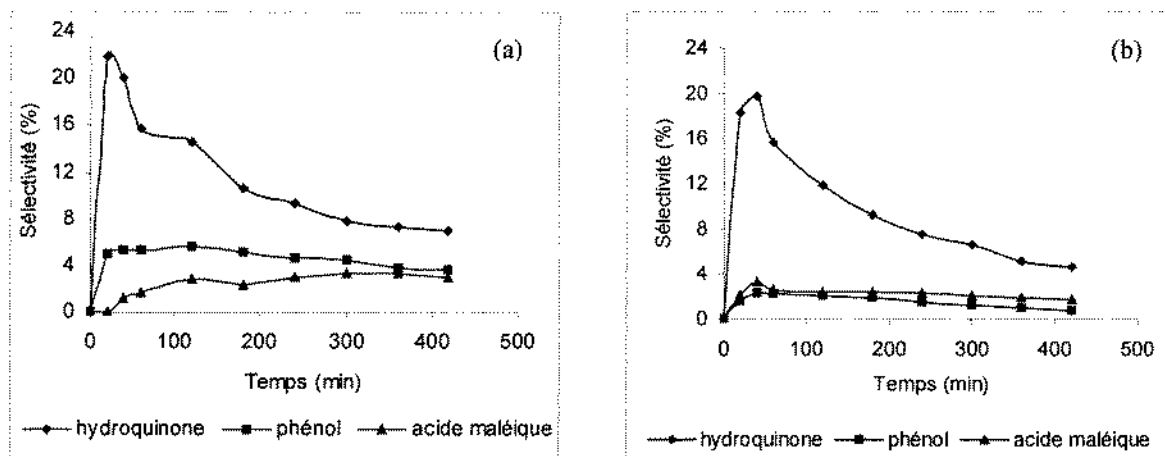


Figure 5. Sélectivité vis-à-vis des différents intermédiaires de l'oxydation de l'acide *p*-hydroxybenzoïque en présence des catalyseurs (a) ImpA 300 et (b) ImpA NC.

La comparaison des catalyseurs préparés directement par voie sol-gel ou par imprégnation des supports, précalcinés à 300 °C avant leur réduction (SG300 et ImpA300) montre que les solides imprégnés sont plus actifs. Ce résultat peut être interprété par l'insertion des particules de Ru dans la masse du catalyseur SG300, ce qui réduit l'accessibilité des sites actifs aux molécules de réactif.

L'étude de l'effet de la calcination avant réduction de l'échantillon ImpA Ru/TiO<sub>2</sub> (comparaison de ImpA 300 et ImpA NC) montre que la calcination est néfaste pour l'activité catalytique. Ceci peut être dû à l'éventuelle agglomération des particules de ruthénium (phénomène de frittage) ou à une interaction particulière entre le ruthénium et TiO<sub>2</sub> sous atmosphère oxydante.

L'utilisation de l'aérogel comme support (ImpA NC) conduit à un catalyseur plus actif que celui préparé par imprégnation du support TiO<sub>2</sub> xérogel de surface spécifique plus faible (ImpX NC). En effet, le catalyseur ImpA NC réalise un abattement du TOC de 49,7%, alors qu'un abattement plus faible égal à 30,5% est obtenu en présence de l'échantillon ImpX NC.

#### 4- CONCLUSION

L'Oxydation Catalytique par Voie Humide (OCVH) de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, molécule modèle de la fraction phénolique des margines est possible en présence de catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub> préparés par voie sol gel. La méthode de préparation (sol-gel direct ou imprégnation d'un support sol-gel, séchage Xérogel ou Aérogel) et la calcination ou non du catalyseur sont des paramètres importants pour l'activité catalytique. Le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> Aérogel (ImpA NC) développe les meilleures performances catalytiques.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Rozzi, F. Malpei, *Int. Biodeterioration & Biodegrad.*, **1996**, 38, 135.
- [2] F. LUCK, *Catal. Today*, **1996**, 27, 195.
- [3] W. Gernjak, M. I. Maldonado, S. Malato, J. Caceres, T. Krutzler, A. Glaser, R. Bauer, *Solar Energy*, **2004**, 77, 567.
- [4] M. Beccari, M. Majone, C. Riccardi, F. Savarese, L. Torrisi, *Wat. Sci. Tech.*, **1999**, 40, 347.
- [5] J. A. S. Peres, L. H. Melo De Carvalho, R. A. R. Boaventura, C. A. V. Costa, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **2004**, 39, 2897.
- [6] J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A. Peres, *Chemosphere*, **2001**, 42, 351.
- [7] F. J. Rivas, F. J. Beltran, O. Gimeno, B. Acedo, *Chem. Eng. Technol.*, **2001**, 24, 415.
- [8] M. Besson, P. Gallezot, *Topics in Catal.*, **2005**, 33, 101.
- [9] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- [10] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.