THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie des Procédés et d'Environnement

Présentée et soutenue par

Filipa Aleksandrova Velichkova

20Janvier 2014

Titre :

VERS UN PROCEDE FENTON HETEROGENE POUR LE TRAITEMENT EN CONTINU D'EAU POLLUEE PAR DES POLLUANTS PHARMACEUTIQUES

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie civil, & Procédés

Unité de recherche : Laboratoire de Génie Chimique, UMR 5503

Directeurs de Thèse :

Henri Delmas Bogdana Koumanova

Jury :

Joël Barrault - Rapporteur	Frank Stüber - Rapporteur
Maria Karsheva - Examinateur	Florence Benoit-Marquié - Examinateur
Carine Julcour - Examinateur	Marielle Coste- Examinateur

REMERCIEMENTS

En novembre 2010 j'ai été accueillie au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), dans l'équipe du Professeur Henri DELMAS, que je tiens à remercier non seulement pour m'avoir acceptée comme thésarde en cotutelle, mais aussi pour son aide et son support jusqu'au dernier jour de ma thèse. En tant que directeur de thèse, je le remercie également pour son suivi attentif, ses réflexions pertinentes et sa rigueur.

Que Madame Carine JULCOUR, Chargée de Recherche, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir encadrée et guidée tout au long de ma thèse, pour son support et sa disponibilité au quotidien, et son aide inestimable. C'est un honneur, un plaisir et une chance de travailler avec une telle scientifique et professionnelle.

Je tiens à remercier Madame Bogdana KOUMANOVA, ma directrice de thèse bulgare, pour son encadrement. C'est son cours de traitement des eaux qui m'a inspirée et motivée à continuer mon parcours scientifique exactement dans ce domaine, sans oublier bien sûr son propre exemple professionnel.

Que Monsieur Joël BARRAULT, Professeur à l'Université de Poitiers, et Monsieur Frank STÜBER, Professeur à l'Université Rovira i Virgili de Taragonne, soient remerciés pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Madame Maria KARSHEVA, Professeur à l'Université de Technologies Chimiques et Metallurgie (UTCM), pour m'avoir fait l'honneur de présider la soutenance, ainsi que Madame Florence BENOIT-MARQUIE, Maître de Conférences à l'IMRCP Toulouse, et Madame Marielle COSTE, responsable d'équipe de recherche au sein de Veolia Environnement Recherche et Innovation, qui ont accepté d'être membres du jury.

Je n'oublie pas tous les membres du département «Ingénierie des Réacteurs Polyphasiques Innovants» et en particulier Imane BENHAMED, Ngoc Tuan LE, Andrés CARDOZO, Joachim KROU, Isariebel QUESADA et Elham MOHAMED pour l'ambiance et les moments inoubliables au labo.

Que Mesdames et Messieurs les techniciens, en particulier Marie-Line DE SOLAN, Marie-Line PERN, Gwenaelle RAIMBEAUX, Christine REY ROUCH, David RIBOUL, Ignace COGHE, Jean-Louis NADALIN, Jean-Louis LABAT, Lahcen FARHI, soient remerciés pour leur disponibilité, leur aide et conseils, et surtout leur amitié et gentillesse. Je tiens à remercier spécialement Alain PHILIP, qui a beaucoup contribué à rendre mon séjour au laboratoire encore plus agréable.

Que tous les stagiaires (Oyvind, Alba, Hanna, Katya, Coralie et Claire) qui m'ont aidée et contribué au travail de cette thèse soient également remerciés.

Je remercie également l'ambassade de France à Sofia et particulièrement Monsieur Gilles ROUET, attaché de coopération universitaire et scientifique et Madame Bissera KOLAROVA, responsable Campus France et bourses, pour l'attribution de la bourse, sans laquelle la réalisation de cette thèse en cotutelle aurait été impossible.

Je tiens enfin à remercier du fond du cœur les membres de ma famille et mon chéri, qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus chaleureux pour leur soutien et leur présence.

Résumé

Ce travail a pour objectif de développer un procédé couplant séparation membranaire et oxydation (photo-) Fenton hétérogène pour l'élimination du paracétamol dans l'eau.
La réaction a d'abord été étudiée avec le fer en solution à pH acide (2,6) pour servir de référence aux études hétérogènes ultérieures. La méthodologie des plans d'expériences a permis de déterminer les paramètres influents (parmi température, concentrations d'oxydant et de catalyseur) et leurs interactions, et de modéliser les performances du procédé homogène.
Des oxydes de fer sous la forme de particules nano- et micro-structurées (hématite, maghémite et magnétite) ou supportés sur zéolithes (type MFI ou BEA) ont ensuite été testés comme catalyseurs de l'oxydation Fenton. Pour chaque système étudié, on a évalué la conversion du polluant et du Carbone Organique Total (COT), mais aussi la stabilité du catalyseur : quantité de fer lixivié et activité du métal passé en solution (pour découpler la contribution du mécanisme homogène associé).

L'effet des paramètres opératoires a ensuite été à nouveau évalué pour les catalyseurs sélectionnés (magnétite nanostructurée et Fe/MFi). Pour l'oxyde non supporté, l'étude met en évidence le rôle positif d'une augmentation de la température. A température et pH donnés, le rapport initial [oxyde de fer] / [H_2O_2] apparaît aussi comme le paramètre essentiel qui contrôle le taux de minéralisation, avec une inhibition de la réaction lorsque H_2O_2 est en trop large excès. Au contraire, pour le catalyseur Fe/MFI, une augmentation de la concentration d'oxydant se révèle bénéfique (sa consommation étant pratiquement totale dans tous les cas), et il y a peu d'effet de la température. Par ailleurs, la magnétite se révèle efficace à pH acide uniquement, tandis que le catalyseur supporté présente la même activité avec ou sans acidification préalable. L'irradiation UV améliore les performances de ces deux catalyseurs avec un abattement du COT en solution jusqu'à 70% en 5 heures, contre 98% pour le système homogène dans des conditions similaires.

Les premiers tests en continu avec des particules de Fe/MFI retenues par une membrane d'ultrafiltration immergée sont prometteurs, puisque l'activité est restée stable pendant plus de 40 h.

Abstract

This work aims to develop a process coupling membrane separation and heterogeneous (photo-) Fenton oxidation for the elimination of paracetamol in water.
The reaction was first studied with dissolved iron in acidic solution (pH 2.6), as a reference for the subsequent heterogeneous studies. The methodology of experimental design was used to determine the significant parameters (including temperature, oxidant and catalyst concentrations) and their interactions, and to model the performance of the homogeneous process.

Iron oxides as nano- and micro-structured particles (hematite, maghemite and magnetite) or supported on zeolites (MFI or BEA type) were then tested as catalysts for the Fenton oxidation. For each studied system the conversions of pollutant and Total Organic Carbon (TOC) were evaluated, as well as the catalyst stability: amount and activity of leached iron (in order to decouple the contribution of homogeneous mechanism).
The effect of process parameters was then again evaluated for the selected catalysts (nanostructured magnetite and Fe/MFI). For magnetite, the study reveals a positive effect of temperature. At given temperature and pH, the initial ratio of [iron oxide] to [H_2O_2] also appears as a key parameter that controls the mineralization yield, with an inhibition of the reaction when H_2O_2 is in large excess. Conversely, for Fe/MFI catalyst, the increase in oxidant concentration is beneficial (oxidant being almostfully consumed in all cases), and temperature has a poor effect. Furthermore, magnetite is only effective at acidic pH, while supported catalyst exhibits same activity with or without prior acidification. UV irradiation improves the performance of these catalysts with a reduction of TOC in solution up to 70% within 5 hours, against 98% for the homogeneous system under similar conditions.

The results of the first continuous test, performed with Fe/MFI particles retained by a submerged ultrafiltration membrane, are promising: a stable activity has been observed for over 40 h.

Table des matières

NOMENCLATURE 5
INTRODUCTION GENERALE 8
Chapitre I : Etude bibliographique 11
1. Pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques 12
1.1. Caractéristiques des eaux polluées par les produits pharmaceutiques 12
1.1.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques 13
1.1.2. Effets écotoxicologiques 15
1.1.3. Biodégradabilité des effluents provenant de l'industrie pharmaceutique et des établissements hospitaliers 16
1.2. Stratégies de lutte contre la pollution par les produits pharmaceutiques 19
2. Traitement des contaminants pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée 20
2.1. Généralités 20
2.2. Cas du paracétamol 23
3. Oxydation Fenton 25
3.1. Mécanismes réactionnels 26
3.1.1. La chimie du Fenton - réactions de Fe^{2+}, Fe^{3+} et H_2O_2 en solution aqueuse 26
3.1.2. La réaction de Fenton en présence de substances organiques et inorganiques 27
3.2. Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation Fenton 31
3.2.1. pH de la solution 31
3.2.2. Concentration de fer et source de fer 33
3.2.3. Concentration d'oxydant 33
3.2.4. Température 34
3.2.5. Effet de l'oxygène dissous 34
3.3. Variantes de l'oxydation Fenton 35
3.3.1. Oxydation photo-Fenton 35
3.3.1.1. Photoréduction des complexes de Fe(III) aqueux 36
3.3.1.2. Photolyse des complexes de Fe(III) avec les composés organiques 37
3.3.1.3. Effet des paramètres opératoires sur l'oxydation photo-Fenton 40
3.3.1.3.1. Influence du pH 40
3.3.1.3.2. Effet d'écran interne et influence de la concentration de fer 41
3.3.1.3.3. Influence de la concentration d'oxydant 42
3.3.1.3.4. Effet de la température 42
3.3.1.3.5. Effet de l'oxygène dissous 42
3.3.2. Oxydation Fenton hétérogène 43
3.3.2.1. Introduction et mécanismes 43

3.3.2.2. Catalyseurs solides 45
3.3.2.2.1. Minerais de fer 45
3.3.2.2.2. Zéolithes incorporant du fer 47
3.3.3. Procédé électro-Fenton 51
4. Elimination du paracétamol par oxydation (photo et/ou électro-)Fenton en système homogène ou hétérogène 51
5. Conclusion 52
Chapitre II : Moyens expérimentaux mis en œuvre 54
1. Techniques analytiques 55
1.1. Méthodes d'analyse des solutions liquides 55
1.1.1. Chromatographie liquide haute performance 55
1.1.1.1. Dosage du paracétamol 56
1.1.1.2. Evaluation des intermédiaires réactionnels 58
1.1.2. Mesure du carbone organique total (COT) 60
1.1.3. Consommation de H_2O_2 par titration colorimétrique 61
1.1.4. Teneur en métaux par analyse ICP-AES 62
1.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides 63
1.2.1. Diffractométrie de rayons X (DRX) 63
1.2.2. Porosimétrie multi-gaz 64
1.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDX) 65
1.2.3.1. Principe 65
1.2.3.2. Préparation des échantillons et protocole d'analyse 66
1.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET) et microanalyse (EDX) 66
1.2.5. Granulométrie laser 67
1.2.5.1. Principe 67
1.2.5.2. Protocole de mesure 68
1.2.6. Méthode de mesure du pH au point de charge nulle 68
1.2.7. Chimisorption de CO 68
1.2.8. Analyses de carbone 70
2. Polluant, catalyseurs et oxydant étudiés 70
2.1. Polluant pharmaceutique : le paracétamol 70
2.2. Catalyseurs solubles 71
2.3. Catalyseurs solides 71
2.3.1. Minerais d'oxyde de fer 72
2.3.2. Zéolithes incorporant du fer 74
2.4. Oxydant : le peroxyde d'hydrogène 79
3. Etude expérimentale de l'oxydation (photo-)Fenton 79
3.1. Equipement utilisé 79
3.1.1. Réacteurs d'oxydation Fenton 79
3.1.2. Réacteurs d'oxydation photo-Fenton 80
3.1.3. Banc d'oxydation Fenton homogène utilisé pour les lixiviats 83
3.2. Protocole expérimental 83

3.2.1. Oxydation Fenton en milieu homogène 83
3.2.2. Oxydation Fenton en milieu hétérogène 83
3.2.3. Oxydation photo–Fenton en système homogène et hétérogène 84
3.2.4. Expériences avec les lixiviats 85
3.2.5. Traitement des échantillons 85
Chapitre III : Système homogène 88
1. Etudes préliminaires 89
1.1. Stabilité du paracétamol et de H_2O_2 en l'absence du catalyseur 89
1.2. Influence de la nature du catalyseur homogène 90
1.3. Influence du rayonnement UV/visible 91
2. Etude de l'effet des variables par la méthodologie des plans d'expériences 92
2.1. Présentation du plan d'expériences 92
2.2. Application à l'oxydation Fenton homogène 95
2.2.1. Domaine expérimental étudié 95
2.2.2. Modèle de dégradation du COT et validation statistique 97
3. Oxydation photo-Fenton en milieu homogène 103
3.1. Influence du rayonnement UV/visible et comparaison avec l'oxydation Fenton 103
3.2. Influence de la température et des concentrations d'oxydant et de catalyseur en réaction photo-Fenton 104
4. Conclusion 105
Chapitre IV : Système hétérogène – oxydes de fer 107
1. Rappel sur les oxydes de fer étudiés 108
2. Sélection des oxydes de fer comme catalyseurs de l'oxydation Fenton 108
2.1. Effet du type d'oxyde de fer et de sa concentration sur la dégradation de paracétamol 108
2.2. Décomposition du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer 114
2.3. Tests des lixiviats 115
2.4. Stabilité du catalyseur 117
3. Etude des paramètres opératoires de la réaction Fenton 119
3.1. Effet de la température 119
3.2. Effet de la concentration initiale de H_2O_2 121
3.3. Comparaison avec le système homogène 123
3.4. Effet du pH initial 126
4. Oxydation photo-Fenton 130
4.1. Photocatalyse par MGN1 130
4.2. Oxydation photo-Fenton avec MGN1 130
4.3. Comparaison de l'oxydation photo-Fenton sur MGN1 aux réactions homogènes (avec « l'équivalent » Fe^{2+} ou le lixiviat) 133
4.4. Oxydation photo-Fenton avec MGM 134
5. Conclusion 135
Chapitre V: Système hétérogène – zéolithes 137
1. Rappel sur les catalyseurs supportés étudiés 138

2. Adsorption du paracétamol sur les zéolithes avec et sans fer 138
2.1. Cinétique d'adsorption 138
2.2. Isothermes d'adsorption 139
3. Comparaison de la performance des deux zéolithes en oxydation Fenton 142
3.1. Effet du pH avec les zéolithes dopées 143
3.2. Effet de la présence de fer 144
3.3. Effet de la concentration de catalyseur 146
3.4. Activité des lixiviats 147
3.5. Stabilité des catalyseurs 148
4. Etude paramétrique en oxydation Fenton 150
4.1. Influence de la température 150
4.2. Influence de la concentration initiale de H_2O_2 151
4.2.1. Effet sur l'abattement de paracétamol et de COT 151
4.2.2. Mesure de la consommation de H_2O_2 153
5. Comparaison de la performance des deux zéolithes en oxydation photo-Fenton 155
5.1. Expériences préliminaires : activité photo-catalytique des zéolithes et activité des supports en oxydation par UV/H_2O_2 155
5.2. Influence de l'irradiation UV/vis sur l'oxydation Fenton catalysée par les zéolithes 156
5.3. Effet de la concentration du catalyseur 160
5.4. Activité des lixiviats 161
6. Analyse de la contribution de la phase solide 162
7. Conclusion 164
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 166
ANNEXES 170
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 197

NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS

d_c	Diamètre des cristallites, nm
D	Dispersion du métal, %
d_{ep}	Diamètre élémentaire des particules, nm
$d_{(hkl)}$	Distance inter-réticulaire, séparant les plans d'indice (hkl), nm
d_{43}	Diamètre moyen en volume des agglomérats en solution, mesuré par diffraction laser, µm
f	Fraction de fer réduite déterminée par titration à l'oxygène, -
K_F	Constante d'adsorption de Freundlich, $mg.g^{-1}.(L.mg^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante d'adsorption de Langmuir, $L.mg^{-1}$
$L_{(hkl)}$	Diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl), nm
n	Ordre de réfraction
$\mathcal{N}_A$	Nombre d'Avogadro ($6{,}02\cdot 10^{23}$ mol^{-1}).
pH_{PZC}	pH au point de charge nulle d'un solide, -
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption, $mg.g^{-1}$
S_{BET}	Surface spécifique BET, $m^2.kg^{-1}$
T	Température, °C
$V_{méso}$	Volume mésoporeux (méthode BJH), $cm^3.g^{-1}$
V_{micro}	Volume microporeux (méthode HK), $cm^3.g^{-1}$
V_{total}	Volume total, $cm^3.g^{-1}$
W	Pourcentage massique de Fe dans le solide, %
X	Quantité de CO chimisorbée, $\mu mol.g^{-1}$
X_i	Valeur dimensionnelle d'une variable (stat.)
x_i	Valeur codée d'une variable (stat.)

SYMBOLES GREQUES

β	Coefficient du modèle polynomial exprimé en fonction des variables dimensionnelles (stat.)
β'	Coefficient du modèle polynomial exprimé en fonction des variables codées (stat.)
β_e	Largeur de la raie (hkl), rad
θ	Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau, °
$\Theta_{(hkl)}$	Angle de diffraction de la raie (hkl), °
λ	Longueur d'onde, nm
ρ	Densité de l'oxyde, $kg.m^{-3}$
Φ	Rendement quantique, -

ABREVIATIONS

ANOVA	Analyse de la variance
B.E.T.	Brunauer, Emmet et Teller
B.J.H	Barrett, Joyner et Halenda
CMEO	Concentrations minimales avec effet observé
COT	Carbone organique total
DBO_5	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DRX	Diffractométrie de rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray (spectroscopie X à dispersion d'énergie)
HEM1	particules de α-Fe_2O_3 20-60 nm
HEM2	particules de α-Fe_2O_3 < 5 µm
HPLC	High-performance liquid chromatography (chromatographie en phase liquide haute performance)
IC	Inorganic carbon (carbone inorganique)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	Inductively coupled plasma-Atomic emission spectroscopy (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MGN1	particules de Fe_3O_4 < 50 nm
MGN2	particules de Fe_3O_4 < 5 µm
MGM	particules de γ-Fe_2O_3 < 50 nm
NPOC	Non purgeable organic carbon (Carbone organique non purgeable)
Ph Eur	European Pharmacopoeia
POA	Procédés d'oxydation avancée
POP	Polluant organique persistant
SAP-LGC	Service Analyse et Procédés-Laboratoire de Génie Chimique
TC	Total carbon (carbone total)

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau dans les milieux naturels, et par suite l'approvisionnement en eau potable est une des grandes problématiques de nos sociétés industrialisées. Les gouvernements et organismes supranationaux, en particulier la Communauté Européenne, se sont saisis du sujet. La directive européenne 2013/39 du 12 aout 2013 débute par ce préambule : « La pollution chimique des eaux de surface constitue une menace tant pour le milieu aquatique, avec des effets tels qu'une toxicité aiguë et chronique pour les organismes aquatiques, l'accumulation des polluants dans les écosystèmes, la disparition d'habitats et la perte de biodiversité, que pour la santé humaine. Il convient en priorité de déterminer les causes de pollution et de lutter contre les émissions de polluants à la source, de la façon la plus efficace possible du point de vue économique et environnemental ». Elle convient ensuite que pour réduire les coûts de traitement et améliorer la qualité de l'eau, « l'élaboration de technologies de traitement de l'eau innovantes pourrait être encouragée ».

Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres POP, polluants organiques persistants, les produits pharmaceutiques sont maintenant ciblés : « la contamination des eaux et des sols par des résidus pharmaceutiques constitue une préoccupation environnementale émergente. L'évaluation et la maîtrise du risque que présentent les médicaments pour ou via le milieu aquatique devraient tenir suffisamment compte des objectifs de l'Union en matière d'environnement ».

Cette prise de conscience du revers de la médaille de nos sociétés surmédicalisées nous incite à participer à la remédiation de ces pollutions émergentes, en testant des procédés nouveaux sur des produits pharmaceutiques fréquemment retrouvés à concentration significative dans les milieux aquatiques. Le paracétamol, molécule pharmaceutique la plus consommée au monde, est aussi celle que l'on retrouve le plus dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaines, ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type.

Le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse est depuis une dizaine d'années très concerné par la thématique de nouveaux traitements d'eau, en substitution ou en appoint (post- ou prétraitement) du traitement biologique traditionnel. Parmi ces nouveaux traitements de la pollution organique persistante, les POA, procédés d'oxydation avancée, sont abondamment étudiés, en particulier l'ozonation, la sonolyse, la photocatalyse et les oxydations Fenton et photo-Fenton.

Cette dernière semble particulièrement efficace avec un maintien du fer en activité grâce à la photo-réduction du fer ferrique et l'utilisation d'un oxydant puissant mais non toxique à faible concentration. L'inconvénient principal vient des post-traitements : la neutralisation, vu l'acidité nécessaire en oxydation Fenton (pH < 3 en général), et l'élimination du fer en solution jusqu'aux normes de rejet.

L'objectif final des travaux du Laboratoire de Génie Chimique étant le développement de procédés durables, économiquement viables, avec le moins de répercussions environnementales possibles, nous avons opté pour la catalyse par du fer solide (Fenton hétérogène), ce qui permet une récupération aisée du catalyseur, et devrait réduire la pollution au fer dissous. L'autre grand avantage potentiel serait de pouvoir éviter l'acidification du milieu et sa neutralisation ultérieure, si on met en œuvre des catalyseurs au fer actifs au pH naturel de l'effluent.

La première étape, qui constituera l'essentiel de ce travail, est donc de sélectionner des catalyseurs au fer, actifs et stables, si possible sans acidification, et en ayant soin de vérifier qu'ils sont recyclables sans perte d'efficacité et que la dissolution du fer est très limitée.

Ce manuscrit débute bien sûr par une revue détaillée des problèmes de pollution aquatique par les produits organiques et plus particulièrement les produits pharmaceutiques et le paracétamol, et par les nouveaux procédés d'oxydation avancée proposés pour réduire cette pollution. Le cas de l'oxydation Fenton et photo-Fenton est longuement décrit pour en faire ressortir toute la complexité, et l'importance du choix des conditions opératoires. Enfin nous aborderons la voie hétérogène en Fenton et photo-Fenton, avec ses spécificités et ses perspectives très prometteuses. Cette oxydation avancée complexe, mais potentiellement très performante, n'ayant pas encore été testée sur des produits pharmaceutiques, l'étude de son application en traitement du paracétamol se justifie pleinement.

Le chapitre II est consacré aux techniques expérimentales tant pour l'analyse que pour l'étude des réactions. L'analyse est le point crucial aussi bien sur le liquide que sur les solides mis en œuvre. En phase liquide, l'identification et la quantification des intermédiaires réactionnels est une tâche extrêmement lourde et complexe qui ne sera qu'abordée ici. L'analyse principale repose sur la chromatographie (HPLC/UV) et la mesure du COT (carbone organique total). La dissolution de fer doit aussi être suivie (par ICP/AES) pour évaluer la part due à l' « homogène » des performances en « hétérogène ». Les solides sont caractérisés par l'arsenal standard complet, RX, porosimétrie, granulométrie, diverses microscopies (MEB, MET), pH_{PZC}, et détermination du fer accessible en surface par chimisorption de CO.

L’appareillage pour étudier l’évolution des réactions, avec ou sans irradiation UV/vis, et le protocole expérimental sont également décrits.

Le chapitre III qui teste rapidement l’oxydation Fenton et photo-Fenton du paracétamol en système homogène est un préalable indispensable pour la comparaison avec nos objectifs de réaction en système hétérogène.

L’essentiel des résultats de notre étude est détaillé dans les chapitres IV et V consacrés à l’utilisation de catalyseurs solides à base de fer, en testant respectivement des oxydes de fer et des zéolithes incorporant du fer. Dans ces deux chapitres, la méthodologie est quasi identique : évaluation des performances sans UV puis avec, étude de la composition et de l’activité des lixiviats pour estimer la contribution homogène, recyclage des catalyseurs. L’étude paramétrique privilégie les concentrations de fer, d’oxydant (H_2O_2) et la température, pour conduire au design « optimal » d’une première mise en œuvre de procédé continu.

Chapitre I

Etude bibliographique

1. Pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques

1.1. Caractéristiques des eaux polluées par les produits pharmaceutiques

Les pays industrialisés sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques, l'Amérique du Nord, l'Europe, et le Japon représentant environ 80% du marché mondial pour moins de 15% de la population. En 2006, les achats de médicaments par les pharmacies de détail représentaient plus de 388 000 millions de dollars, dont plus de la moitié pour les Etats-Unis et un quart pour l'Europe (IMS Health, 2008).

Ainsi, en Europe, environ 4000 composés pharmaceutiques actifs, destinés à l'homme ou aux animaux, sont susceptibles d'atteindre chaque compartiment de l'environnement. Parmi les médicaments les plus vendus, on retrouve les antidouleurs (antalgiques et analgésiques), les anti-inflammatoires, les bêta-bloquants, les composés neuroactifs (antiépileptiques, anxiolytiques, antidépresseurs, psychostimulants …), les antiasthmatiques, les régulateurs lipidiques, les antidiabétiques, les antibiotiques, les contraceptifs et autres hormones. Les deux premières classes représentaient 5 à 10% de la consommation européenne exprimée en nombre d'unités standards par habitant et par an en 2006 (Coetsier, 2009). Le paracétamol est certainement le plus utilisé avec une production mondiale de 120 000 t/an, alors que celle de l'acide acétylsalicylique (aspirine) stagne à 40 000 t/an.

La prise de conscience de l'impact de ces substances sur l'environnement, et sur l'eau en particulier, est relativement récente et se reflète dans la littérature avec une augmentation exponentielle du nombre d'études associées (figure I.1).

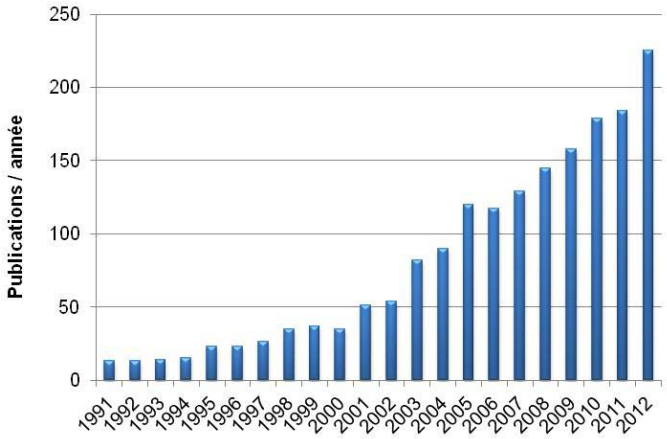


Figure I.1 – Evolution depuis 1991 du nombre de publications portant sur la pollution de l'eau par des produits pharmaceutiques (source: www.scopus.com).

Cet intérêt croissant est concomitant non seulement avec la consommation croissante des produits pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire, mais aussi avec l'amélioration des techniques d'analyse, permettant leur détection à l'état de traces ($ng.L^{-1}$ ou moins) dans différentes matrices aqueuses.

1.1.1. Sources de contamination par les produits pharmaceutiques

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies. Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction).

Le tableau I.1 récapitule les principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les boues, l'eau potable et les affluents et effluents de stations de traitement des eaux usées après 2009, montrant une très grande variété de molécules.

En particulier, le paracétamol est l'un des médicaments les plus fréquemment retrouvés dans les fleuves français, avec des concentrations de l'ordre de la centaine de $ng.L^{-1}$, mais jusqu'à 250 $\mu g.L^{-1}$ dans la Mer Méditerranée aux environs de Marseille (Coetsier, 2009).

Source	***Produits pharmaceutiques***
Boues	*anti-inflammatoires non stéroïdiens* (acide méfénamique /83/, diclofénac /100/), *bêta-bloquants* (aténolol /88/, nadolol /54/, sotalol /54/), *régulateurs lipidiques* (atorvastatine /96/, bézafibrate /100/, fénofibrate /79/, gemfibrozil /50/), *antileptiques* (carbamazépine /100/), *antihistaminiques* (cimétidine /88/, famotidine /96/, ranitidine /92/), *antibiotiques* (clarithromycine /83/, triméthoprime /88/, sulfaméthazine /33/), *anxiolytiques* (diazépam /88/, lorazépam /79/), *diurétiques* (furosémide /83/, hydrochlorothiazide /100/), *antidiabétiques* (glibenclamide /92/)
Affluent et effluent de stations de traitement des eaux usées	*anti-inflammatoires non stéroïdiens* (acide méfénamique /54/, indométacine /65/), *bêta-bloquants* (aténolol /100/, métoprolol /90/, propranolol /54/, sotalol /100/, nadolol /100/, timolol /42/), *régulateurs lipidiques* (mévastatine /12/), *antihistaminiques* (cimétidine /100/, famotidine/19/), *diurétiques* (furosémide /22/), *antibiotiques* (clarithromycine /73/, chloramphénicol /12/, ranitidine /92/, sulfaméthazine /58/), *antihypertenseurs* (énalapril /96/), *antidiabétiques* (glibenclamide /85/)

Tableau I.1A - Produits pharmaceutiques retrouvés dans les boues et les stations de traitement des eaux avec leur /fréquence de détection/ (Jelic et coll., 2011).

Source	***Produits pharmaceutiques***
Eau potable	*bêta-bloquants* (aténolol /23/, métoprolol /0,3/, sotalol /2/), *antileptiques* (carbamazépine /6,8/), *antihistaminiques* (cétirizine /28/), *antibiotiques* norfloxacine /0,77/, sulfaméthoxazole /0,32/, triméthoprime /17/), *antidépresseurs*(citalopram /1,4/, fluoxétine /0,64/), *régulateurs lipidiques* (gemfibrozil /0,43/), *diurétiques* (hydrochlorothiazide /7/), *anxyolitiques* (méprobamate /5,2/), *antileptiques* (phénytoïne /9/), *antipsychotiques* (rispéridone /2,9/), *antifongiques* (terbinafine /1,7/)
Affluent et effluent de stations de traitement des eaux usées	*anti-inflammatoires non stéroïdiens* (acide salicylique /11,5/, diclofénac /15/, ibuprofène /23/, kétoprofène 0,8/, naproxène /57/), *hormones* (androstènedione /2,8/, androstérone /0,4/, estrone 0,3/, lévonorgestrel /10/, noréthindrone /6,8/, progestérone /2,2/, testostérone /1,1/), *régulateurs lipidiques* (atorvastatine /0,8/, bézafibrate /12,4/, fénofibrate /0,5/, gemfibrozil /2,2/, pravastatine /2/), *psychostimulants* (caféine /94/), *antileptiques* (carbamazépine /13/), *antibiotiques* (métronidazole /0,1/, roxithromycine /18,1/, triméthoprime /0,8/), *anxiolytiques* (diazépam /3/, lorazépam /0,7/, oxazépam /20/), *produits de contraste* (iopromide /10,3/), *analgésiques* (paracétamol /1,2/), *bronchodilatateurs* (salbutamol /27/)

Tableau I.1B - Produits pharmaceutiques retrouvés dans l'eau potable et les stations de traitement des eaux et leur concentration en /ng.L^{-1}/ (Huerta-Fontela et coll., 2011 ; Fick et coll., 2009 ; Benotti et coll., 2009 ; Vulliet et coll., 2011 ; Yoon et coll., 2010).

1.1.2. Effets écotoxicologiques

Les produits pharmaceutiques sont destinés à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais ils ont souvent des effets secondaires importants. Lorsqu'ils sont introduits dans l'environnement, ils peuvent affecter les mêmes voies chez les animaux ayant des organes, tissus ou cellules identiques ou similaires. Ils peuvent aussi avoir des effets différents sur les organismes « non cibles » que ceux observés chez l'homme.

Les *antibiotiques,* par exemple, peuvent induire le développement de résistance aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections (Halling-Sorensen et coll., 1998 ; Shafiani et Malik, 2003 ; Amin et coll., 2006). La tétracycline, l'oxytétracycline et la chlortétracycline affectent aussi la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques, mais aussi algues (Pépin, 2006).

Les *anti-inflammatoiresnon stéroïdiens* (AINS) comme l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et l'aspirine exercent une inhibition sur certaines fonctions (dont la croissance) chez les vertébrés (non mammifères) et les invertébrés (Cleuvers, 2003 ; Pépin, 2006). Fent et coll. (2006) ont effectué une revue sur la toxicité de différentes molécules pharmaceutiques, dont cette classe de médicaments. La toxicité aiguë à court terme a été analysée pour les algues, les invertébrés, le phytoplancton et le zooplancton. Il ressort de leur étude que le diclofénac aurait la toxicité la plus aiguë parmi les AINS, avec pour tous les tests des seuils inférieurs à 100 $mg.L^{-1}$.

Le travail de Pépin (2006) synthétise aussi les effets nocifs, notamment à court terme, provoqués par les 17α -éthinylestradiol (hormone synthétique, 17α -EE) et 17β-estradiol (hormone naturelle, 17β-E) sur différents organismes et indique les concentrations minimales avec effet observé (CMEO). Une inhibition de la croissance et de la reproduction (CMEO de 10 $ng.L^{-1}$ pour 17α-EE et de 0,1 $\mu g.L^{-1}$ pour 17β-E, test de 21-28 jours sur le poisson *Pimephales promelas*), le développement de caractères sexuels secondaires et une féminisation (CMEO de 0,96 $ng.L^{-1}$ pour 17α-EE, test de 90 jours sur le poisson zèbre) sont les effets majeurs rapportés.

Ces dernières années, les chercheurs ont orienté leurs efforts vers une évaluation plus complète du risque que ces produits peuvent causer sur l'environnement. Cette méthodologie prend en compte le volume des ventes, la concentration, le métabolisme, la toxicité et la biodégradabilité des médicaments. D'après des études réalisées au Danemark et en

Angleterre, l'acide acétylsalicylique, le paracétamol, l'ibuprofène, l'amoxicilline, l'oxytétracycline et l'acide méfénamique sont parmi les molécules les plus préoccupantes pour l'environnement (Stuer-Lauridsen et coll., 2000). Une étude sur l'impact environnemental des médicaments et produits cosmétiques et d'hygiène, effectuée par l'agence suédoise des produits médicaux, classait neuf substances comme dangereuses pour l'environnement aquatique (SMPA, 2004) : diclofénac, éthinylestradiol, ibuprofène, ivermektin, métoprolol, noréthistérone, oxitetracycline, paracétamol et tylosine. Ces substances ne sont pas considérées comme posant un risque aigu pour le milieu aquatique, mais leurs effets sont inquiétants sur le long terme. En effet, les concentrations mesurées dans l'environnement sont capables d'engendrer une toxicité chronique. Une étude coréenne qui utilise la même méthodologie confirme les risques écologiques potentiels du paracétamol après des tests effectués sur *Vibrio fischeri* et *Daphnia magna* (Younghee et coll., 2007).

D'un autre côté, trop peu d'études ont évalué les effets négatifs des mélanges de produits pharmaceutiques sur l'environnement. Cleuvers (2003) évalue l'impact environnemental potentiel d'un mix de produit anti-inflammatoires avec d'autres médicaments, en utilisant des tests avec *Daphnia magna* et des algues. Leurs résultats montrent qu'en mélange des effets nocifs se font sentir à des concentrations auxquelles les produits pris individuellement sont peu ou pas toxiques. Kummerer et Al-Ahmad (1997) décrivent aussi les effets toxiques sur *Daphnia magna* et les bactéries luminescentes, causés par les eaux usées d'un hôpital (contenant notamment des *antibiotiques* de type b-lactamines et céphalosporines).

Bien qu'il existe de nombreux rapports sur la toxicité aiguë des médicaments, ces données ne sont pas suffisantes pour déterminer leur impact à long terme sur l'environnement. Il est nécessaire d'orienter les efforts vers l'étude de la toxicité chronique et le développement de méthodes de calcul générales pour estimer l'écotoxicité et la menace réelle que représentent les médicaments.

1.1.3. Biodégradabilité des effluents provenant de l'industrie pharmaceutique et des établissements hospitaliers

Les hôpitaux et l'industrie pharmaceutique sont les sources principales de pollution de l'environnement par les médicaments.

Les effluents provenant de la fabrication des médicaments ont des caractéristiques particulières à cause de la nature du procédé de production. Le plus souvent, les usines pharmaceutiques sont polyvalentes et leurs eaux usées varient en volume et en composition en fonction du mode de production et des produits fabriqués. Les effluents hospitaliers ont également une composition variable, dépendant de facteurs comme le nombre de patients et les maladies traitées.

Les données de la littérature concernant la caractérisation des eaux usées des hôpitaux et des usines pharmaceutiques sont rares. Le tableau I.2 en donne quelques exemples. Même si leurs valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) et de demande biochimique en oxygène (DBO_5) sont très variables, ces effluents présentent généralement un rapport DCO/DBO_5 compris entre 2 et 4, ce qui correspond à un effluent moyennement dégradable. Dans quelques cas, il peut cependant excéder 5, voire 15. Les procédés biologiques habituellement utilisés ne sont pas alors suffisants pour éliminer les polluants au-dessous des limites acceptables et l'application de traitements complémentaires s'avère nécessaire.

Source	***DCO*** $mg\ O_2.L^{-1}$	***DBO_5*** $mg\ O_2.L^{-1}$	***DCO/DBO_5***	***Référence***
Effluents de	1900	380	5	Malero et coll., 2010
l'industrie	13000	3900	3,3	Badawy et coll., 2009
pharmaceutique	35000-40000	2100-2500	16	Tekin et coll., 2006
	7800	3000	2,6	Chelliapan et coll., 2006
Effluents	583	250	2,3	Mohee, 2005
hospitaliers	1350	410	3,3	Kajitvichyanukul et Suntronvipart, 2006
	2480	1268	2,0	Berto et coll., 2009
	500	200	2,5	Verlicchi et coll., 2010

Tableau I.2 - Caractéristiques des effluents de l'industrie pharmaceutique et des hôpitaux.

Un examen de la littérature disponible montre que les eaux usées provenant de l'industrie pharmaceutique et des établissements hospitaliers sont traitées avant d'être rejetées dans l'environnement, mais dans la plupart des cas seuls des procédés biologiques sont appliqués (Danchaivijitr et coll., 2005). Plusieurs publications indiquent le devenir de médicaments particuliers après traitement biologique. Ces études montrent que certains

produits comme le clofibrate ou la carbamazépine quittent les stations de traitement sans avoir subi aucune transformation (Switch, 2007), tandis que d'autres, comme le paracétamol, le métoprolol, le diclofénac, l'ibuprofène, le triméthoprime, la ciprofloxacine, le 17 β–estradiol, l'estrone, le sulfaméthoxazole, l'oxytétracycline, la doxycycline et l'ifosfamide ne sont éliminés que partiellement (Kummerer et coll., 1998 ; Halling-Sorensen et al 1998 ; Bejorklund 2005, Thomas et coll., 2007). Certains scientifiques alertent aussi sur le fait que certaines stations d'épuration ne sont pas adaptées pour éliminer un bon nombre de médicaments, parce qu'elles sont principalement destinées à éliminer les phosphates et les nitrates (Harder, 2003 ; Boxall, 2004).

Des médicaments comme les quinolones, les nitroimidazoles et sulfonamides ont aussi une biodégradabilité particulièrement faible (Al-Ahmad et Kummerer, 2001 ; Kummerer et Helmers, 2000). Ces derniers sont considérés comme moins biodégradables que le composé récalcitrant de référence, le pentachlorophénol (Halling-Sorensen et coll., 1998). C'est aussi le cas de la majorité des agents cytostatiques qui représentent une classe de produits pharmaceutiques particulièrement inquiétante : même s'ils sont utilisés en quantités bien plus faibles que les autres médicaments, ils présentent des risques élevés pour l'homme avec une toxicité avérée pour le fœtus (effet cancérogène et mutagène). Parmi les vingt composés de ce type étudiés par Kummerer (2001), seulement deux se sont avérés biodégradables.

Parfois, l'efficacité des systèmes biologiques de traitement n'est qu'apparente car les polluants, en particulier les produits hydrophobes, se retrouvent dans la boue sous forme adsorbée. C'est le cas pour certains antibiotiques : des essais de laboratoire ont montré une élimination de 65% de la ciprofloxacine en solution, mais 78% de la quantité éliminée était retenue sur la boue, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu en fait de destruction significative de la molécule par le procédé biologique (Kummerer, 2001). Les boues constituent alors une nouvelle voie d'entrée des contaminants dans l'environnement si elles sont utilisées pour enrichir le sol en agriculture (Ternes et coll., 2004).

D'autres produits, mêmes s'ils sont relativement bien dégradés par les procédés biologiques, peuvent être transformés en sous-produits toxiques par les traitements tertiaires. C'est le cas du paracétamol, biodégradable d'après des études de laboratoire et en station (Yu et coll., 2006 ; Joss et coll., 2006), mais que la chloration transforme en N-acétyl-p-benzoquinone et 1,4-benzoquinone imine. La première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène (Bedner et Maccrehan, 2006).

1.2. Stratégies de lutte contre la pollution par les produits pharmaceutiques

En ce qui concerne la surveillance des produits pharmaceutiques, la tendance actuelle est de définir des priorités afin que cette tâche puisse être restreinte à un nombre limité de molécules, mais il y a peu d'information dans la littérature sur la façon d'effectuer cette sélection. La plupart des organismes d'Etat donnent la priorité aux molécules très utilisées, ainsi qu'à certaines molécules vendues en petites quantités, mais présentant une toxicité et une activité biologique élevées (hormones et médicaments utilisés en chimiothérapie). Pourtant, pour effectuer le contrôle sur un grand nombre de médicaments et réduire la liste, des informations supplémentaires comme la vitesse de dégradation dans les stations de traitement sont nécessaires. Cette dernière reste le plus souvent inconnue et les valeurs rapportées dans la littérature ont été évaluées dans les conditions de laboratoire (Zuccato et coll., 2004 et 2005 ; Andreozzi et coll., 2003c).

La connaissance de l'impact des produits pharmaceutiques et de leurs interactions avec les écosystèmes, le biote (c'est-à-dire l'ensemble des organismes vivants - faune, flore, champignons et micro-organismes) et les êtres humains est limitée (Kummerer, 2001). En outre, l'utilisation de produits pharmaceutiques croît avec le vieillissement des populations (Tauxe, 2005). Ces raisons ont amené nos sociétés à mettre en avant le principe de précaution qui prévoit que chaque contamination a des effets négatifs sur la nature et que, par conséquent, nous devons agir bien avant d'avoir des preuves concrètes des effets nocifs causés par ces polluants. Jones et coll. (2005) et Ternes et coll. (2004) proposent plusieurs solutions pour réduire la présence de ces composés dans l'environnement :

1 - Le contrôle des médicaments à la source.

2 - Un traitement séparé des eaux particulièrement contaminées, principalement celles issues des hôpitaux.

3 - Le développement de nouveaux traitements qui peuvent éliminer ces composés.

4 - L'amélioration des systèmes de traitement déjà existants.

Selon Kummerer (2001), les composés organiques qui exigent une attention particulière sont les composés cytostatiques et les immunosuppresseurs en raison de leur effet cancérogène et mutagène, les antibiotiques et les désinfectants en raison de leur toxicité pour les bactéries et de leur potentiel à induire une résistance antibactérienne, les chlorophénols et les composés chlorés en raison de leur faible biodégradabilité, et enfin certains analgésiques et sédatifs à cause de leur consommation élevée.

2. Traitement des contaminants pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée

2.1. Généralités

Les procédés et les technologies actuellement disponibles pour le traitement des eaux usées sont très variés et classés en traitement primaire, secondaire ou tertiaire. Le traitement primaire sert à éliminer les particules en suspension et les graisses des eaux usées. Le traitement secondaire, qui inclut les procédés biologiques, vise à éliminer les matières organiques dissoutes et le traitement tertiaire (chloration, ultraviolet) est le plus souvent destiné à détruire les micro-organismes nocifs présents dans les eaux usées.

L'impossibilité des systèmes biologiques conventionnels d'éliminer les polluants toxiques et/ou récalcitrants d'une part, et l'existence d'une législation plus stricte concernant le contrôle de la pollution d'autre part, rendent nécessaire le développement de nouveaux traitements. Depuis les 25 dernières années la nécessité de nouveaux systèmes de traitement d'eaux s'est imposée, et une attention particulière s'est portée sur les procédés d'oxydation avancée. Ils représentent un complément ou une alternative utile aux techniques existantes comme la floculation, la précipitation, l'adsorption, l'osmose inverse, la combustion et les procédés biologiques (Sarria, 2003).

Les procédés d'oxydation avancée (POA) impliquent la formation «in situ» de radicaux hautement réactifs (radical hydroxyle OH• en particulier), en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau (Glaze et coll., 1987). L'oxydation des polluants les transforme de façon ultime en dioxyde de carbone, eau et composées minéraux, ou au moins conduit à des produits intermédiaires le plus souvent inoffensifs (acides carboxyliques). Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de «traitements du 21e siècle» (Goi, 2005).

Le radical OH• a un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V) et attaque la majorité des molécules organiques. Il est plus puissant que les agents chimiques traditionnels (exception faite de l'ion fluorure) et se caractérise par une faible sélectivité, d'où son intérêt en traitement des eaux. Cependant, certaines molécules organiques simples comme les acides acétique, maléique et oxalique, l'acétone, le chloroforme et le tétrachloroéthane sont difficilement attaquées par ce radical (Goi, 2005).

La variété des POA vient du fait qu'il existe différentes façons de produire des radicaux hydroxyles. Ils peuvent être choisis et utilisés en fonction des besoins spécifiques de

chaque eau résiduelle. Les POA se distinguent selon le type d'oxydant éventuellement utilisé (ozone et/ou peroxyde d'hydrogène par exemple), la présence ou non de catalyseur (homogène comme l'ion fer (II) ou hétérogène comme le dioxyde de titane) et l'utilisation ou non d'un apport d'énergie (rayonnement ultraviolet, ultrasons, énergie électrique …). Parmi les POA simples, on peut citer notamment l'ozonation (éventuellement en milieu alcalin), l'oxydation par H_2O_2, les ultrasons haute fréquence, la photolyse et l'oxydation électrochimique. Vient ensuite toute une variété de combinaisons, parmi les plus connues : couplage UV/H_2O_2, oxydations (de type) Fenton (H_2O_2/Fe^{2+} ou H_2O_2/Fe^{3+}) ou photo-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ou $UV/H_2O_2/Fe^{3+}$), ozonation catalytique (O_3/catalyseur solide), photocatalyse (UV/TiO_2 le plus souvent).

Le tableau I.3 recense différentes études appliquant les POA aux produits pharmaceutiques. Il montre la variété des procédés déjà appliqués pour ces produits.

Procédé	***Produit pharmaceutique***	***Référence***
UV	17α-éthinylestradiol, diclofénac, iopromide, sulfaméthoxazole	Canonica et coll., 2008
	Propranolol, métronidazole	Dantas et coll., 2010
	Métoprolol, naproxène, amoxicilline, phénacétine	Benitez et coll., 2011
O_3	Pénicilline G procaïne	Alaton et Caglayan, 2006
	Amoxicilline	Andreozzi et coll., 2005
	Lincomycine	Andreozzi et coll., 2006
	Progestérone	Barron et coll., 2006
	17 α-éthinylestradiol	Zhang et coll., 2012
	Lévofloxacine	Nasuhoglu et coll., 2012
US	Ambroxol	Bruggemann et coll., 2003
	Ibuprofène	Mendez et coll., 2008
	17 α-estradiol, 17 δ-estradiol, estrone, équiline, éthinylestradiol, gestodène, norgestrel, lévonorgestrel	Fu et coll., 2007
	17 α-estradiol, 17 δ-estradiol, estrone Estriol, 17 α-éthinylestradiol, équiline, 17 α-dihydroéquiline, norgestrel	Suri et coll., 2007
	Paracétamol, lévodopa	Quesada et coll., 2009
Oxydation électrochimique	Paracétamol	Waterston et coll., 2006
	Sulfaméthoxazole	González et coll., 2011
US/TiO_2, SiO_2, SnO_2, titanosilicate	Diclofénac	Hartmann et coll., 2008

H_2O_2/Fe^{2+}	Effluents pharmaceutiques	Tekin et coll., 2006
H_2O_2/Fe_2O_3	Effluents pharmaceutiques	Melero et coll., 2010
O_3/H_2O_2	Pénicilline Métoprolol, naproxène, amoxicilline, phénacétine	Akmehmet et Otker, 2003 Benitez et coll., 2011
O_3/CA	Benzothiazole Sulfaméthoxazole	Valdés et Zaror, 2006 a,b Gonçalves et coll., 2012
UV/O_3	Céphalosporine Métoprolol, naproxène, amoxicilline, phénacétine Sulfaméthoxazole	Akmehmet et Otker, 2003 Benitez et coll., 2011 Liu et coll., 2012
$UV/H_2O_2/Fe^{2+}$	Effluents pharmaceutiques (trihydrate d'amoxicilline, clavulanate de potassium) Métronidazole Diclofénac	Alaton et Dogruel, 2004 Shemer et coll., 2006 Pérez-Estrada et coll., 2005a
$UV/H_2O_2/Fe_2O_3$	Effluents pharmaceutiques	Rodríguez-Gil et coll., 2010
$UV/H_2O_2/O_3$	Acide clofibrique Paracétamol Diclofenac Bézafibrate, carbamazépine, diazépam, diclofénac, éthinylestradiol, ibuprofène, iopromide, sulfaméthoxazole, roxithromycine Effluents pharmaceutiques (trihydrate d'amoxicilline, clavulanate de potassium) Ethinylestradiol, estradiol Métronidazole Hydrochlorothiazide	Andreozzi et coll., 2003a Andreozzi et coll., 2003b Vogna et coll., 2004 Huber et coll., 2003 Alaton et Dogruel, 2004 Rosenfeldt et Linden, 2004 Shemer et coll., 2006 Real et coll., 2010
$UV/US/TiO_2$	Chitosan	Taghizadeh et Abdollahi, 2011
$UV/H_2O_2/TiO_2$	Carbamazépine, acide clofibrique, ioméprol, iopromide Dipyrone Amoxicilline, ampicilline, cloxacilline	Doll et Frimmel, 2004 et 2005 Pérez-Estrada et coll., 2007 Elmolla et Chaudhuri, 2010

Table I.3 - Utilisation des POA pour la dégradation de produits pharmaceutiques.

Les principaux avantages des POA résident dans leur vitesse d'oxydation élevée des polluants organiques, leur flexibilité vis à vis des fluctuations de concentration et la dimension réduite des équipements associés par rapport à ceux utilisés pour le traitement

biologique. Leurs principaux désavantages résident dans le coût élevé du traitement et les mesures de sécurité à adopter, dues à l'utilisation de produits chimiques hautement réactifs (ozone, peroxyde d'hydrogène) ou de sources d'énergie intenses (Goi, 2005). Ces procédés sont réservés à des effluents dont la demande chimique en oxygène est inférieure à 10 $g.L^{-1}$ (Andreozzi et coll., 1999). Pour des concentrations plus élevées, il est préférable d'utiliser des techniques d'oxydation directe, telle que l'oxydation à l'air en voie humide, pour éviter une consommation élevée d'oxydant fort ou d'énergie.

Même si les POA ont été utilisés pour l'oxydation de polluants organiques dès 1994, les premières études sur la dégradation de produits pharmaceutiques par ce type de procédés n'apparaissent qu'après 2003 (tableau I.3), ce qui est en bon accord avec la figure I.1. Malgré les coûts associés à ce type de traitement, il existe déjà plusieurs réalisations industrielles : Ultrox (H_2O_2/O_3/UV), RAYOX (H_2O_2/UV), WEDECO (O_3/UV), UVOX (O_3/UV), EcoClear (O_3/CA) et BioQuint (traitement biologique/O_3).

L'intégration des POA couplés avec un traitement biologique, comme le dernier exemple, représente une solution intéressante dans le cas de substances toxiques ou récalcitrantes (Oller et coll., 2007). L'utilisation de POA en prétraitement conduit à la formation de composés organiques oxygénés et d'acides de faible poids moléculaire. Ces procédés peuvent être utilisés jusqu'à ce que l'activité toxique d'un composé particulier disparaisse ou qu'un composé récalcitrant se transforme en produits biodégradables. Cependant, la non sélectivité des POA devient un inconvénient en prétraitement car elle peut engendrer une consommation inutilement élevée d'oxydant (ou d'énergie), qui deviendrait particulièrement coûteuse dans le cas d'effluents fortement pollués.

2.2. Cas du paracétamol

Rappelons que le paracétamol, encore connu sous le nom d'acétaminophène, est l'analgésique le plus couramment utilisé dans différentes spécialités médicamenteuses pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures (Holm et coll., 1995 ; Ikehata et coll., 2006). Il est transformé dans le foie en métabolites sulfates et glucuroconjugués, et est excrété dans l'urine (Johnson et Plumb, 2005). La source majeure de la pollution des eaux de surface par le paracétamol provient des effluents de stations d'épuration (Thomas et Ternes, 1998), tandis que la pollution des sols et des eaux souterraines est plus limitée (Andreozzi et coll., 2003b). Si ses effets toxiques à forte dose sont bien

connus pour l'homme (dommages hépatiques), les conséquences sur l'environnement de sa présence sont moins bien renseignées (Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie, France, 2008). Cependant une homologie de récepteur chez la truite arc-en-ciel suggère une sensibilité des poissons à cette molécule (Collette-Bregand et coll., 2009).

Le tableau I.4 indique les performances de différents POA pour l'élimination du paracétamol. Le cas de l'oxydation Fenton sera quant à lui détaillé dans le paragraphe 4 consacré à cette molécule. Ce sont essentiellement des procédés catalytiques (voire photo-électrocatalytiques) qui ont donné les meilleurs résultats. La plupart des études se sont aussi intéressées aux intermédiaires réactionnels : l'hydroquinone et le benzoquinone sont détectés dans la majorité des cas.

POA (Référence)	***Observations***
Ozonation (Andreozzi et coll., 2003b)	Conversion complète du paracétamol en 20 min pour une solution initialement à 0,8 $g.L^{-1}$; réduction du COT en 2 h atteignant respectivement 20% et 30% à pH 2 et 7 (par introduction de 36 $L.h^{-1}$ d'air enrichi en ozone à 2% vol. à 25°C). Identification et dosage des intermédiaires réactionnels par GC/MS et HPLC/UV : après 105 min. d'ozonation, les acides oxalique, glyoxalique et formique représentent 68% et 73% du carbone initial à pH 2 et 7 respectivement.
Ozonation seule ou catalysée par Fe^{2+} et/ou Cu^{2+}, avec ou sans irradiation UVA (300–420 nm) (Skoumal et coll., 2006)	Faible degré de minéralisation d'une solution acide de paracétamol à 157 $mg.L^{-1}$ pour l'ozonation seule avec 1 $g_{O3}.h^{-1}$ (pH 3, 25°C) : 39% en 4 h. Taux de minéralisation dépassant 83% en 4 h pour l'ozonation catalytique (1,0 mM Fe^{2+} ou 1,0 mM Fe^{2+} + 0,25 mM Cu^{2+}) sous UVA. Identification par GC/MS des intermédiaires d'ozonation : hydroquinone, acétamide, benzoquinone, 2-hydroxy-4-(N-acétyl) aminophénol et acide carboxyliques, avec un maximum de concentration d'hydroquinone plus faible en présence de catalyseur, mais tendance inverse pour la benzoquinone.
H_2O_2/UV à 254 nm (Andreozzi et coll., 2003b)	Minéralisation négligeable en 4 min par la seule photolyse. > 90% de conversion en 1 minpour 1,51 $mg.L^{-1}$ de paracétamol (pH 5,5) avec 40% de réduction du COT en 4 min par ajout de 0,02 $mol.L^{-1}$ de H_2O_2. Composés aromatiques hydroxylés (dont hydroquinone) et acides carboxyliques détectés.
Oxydation anodique avec anode de diamant dopé au bore (Brillas et coll., 2005)	Conversion complète du paracétamol et réduction du COT de 87% et 70% en 4 h pour des concentrations respectives de polluant égales à 78 et 948 $mg.L^{-1}$ (électrode de 3 cm^2 avec I = 300 mA, pH = 3, T = 35°C)

Photocatalyse (Yang et coll., 2008)	Constante de vitesse de dégradation du paracétamol la plus élevée (k = $16{,}5.10^{-3}$ min^{-1}) obtenue à pH = 9,5 pour les conditions opératoires suivantes : $[paracétamol]_0$ = 4 mM, $[TiO_2]$ = 0,4 $g.L^{-1}$ et $[O_2]$ = 36,5 $mg.L^{-1}$
Photocatalyse (Moctezuma et coll., 2012)	Conversion de 100% et minéralisation de 72% en 4 h dans les conditions suivantes : $[paracétamol]_0$ = 50 ppm, $[TiO_2]$ = 2 $g.L^{-1}$, balayage d'oxygène (100 $mL.min^{-1}$), irradiation avec 4 lampes de 15 W (λ_{max} = 365 nm), pH = 7,9, T = 25°C. Les analyses par HPLC/UV indiquent la formation d'hydroquinone, benzoquinone, p-aminophénol et p-nitrophénol comme sous-produits.
(Photo)électrocatalyse (Valdez et coll., 2012)	95% de dégradation en 1 h sur des électrodes de carbone modifiées avec TiO_2 pour les conditions suivantes: $[paracétamol]_0$ = 96 $mg.L^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ = 0,01 M, $[Na_2SO_4]$ = 0,05 M, pH = 5,0, lampe à mercure avec λ_{max} = 365 nm ; consommation énergétique s'élevant à 3,3 $kWh.m^{-3}$ Détection d'hydroquinone et acides carboxyliques (oxamique et oxalique) par HPLC/UV.
Sonolyse/H_2O_2 (Quesada et coll., 2009)	Meilleurs résultats obtenus à haute fréquence (574 kHz) ; effet bénéfique de l'ajout de H_2O_2 sur le taux de dégradation jusqu'à 700 $mg.L^{-1}$; élimination quasi-complète du paracétamol (C_0 = 25 $mg.L^{-1}$) par sonolyse à 574 kHz avec P_{US} = 32 W : 95% en 4 h, mais pas du COT (formation d'intermédiaires récalcitrants aux ultrasons)

Table I.4 - Exemples de POA (sauf oxydation de type Fenton) pour la dégradation du paracétamol.

3. Oxydation Fenton

L'oxydation homogène avec le réactif de Fenton se produit en présence d'ions ferreux (ou ferrique) et du peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réaction en chaîne qui amène à la formation des radicaux hydroxyles. Il s'agit d'une réaction d'oxydation catalytique car le fer agit comme catalyseur. L'efficacité du procédé homogène est étroitement liée au pH de la solution, dont les valeurs optimales sont comprises entre 2 et 4 (cf. 3.2.1), ainsi qu'aux proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur par rapport à la DCO de la solution à traiter. La possibilité d'adapter les concentrations de catalyseur et d'oxydant par rapport à la charge en polluants rend ce procédé tout aussi bien adapté au traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique ou des hôpitaux qu'à l'élimination de médicaments sous la forme de micropolluants des eaux de surface. L'oxydation Fenton peut être aussi une étape efficace de prétraitement en transformant les polluants en sous-produits

facilement biodégradables et en réduisant la toxicité globale, améliorant ainsi l'efficacité du traitement biologique ultérieur (Kajitvichyanukul et Suntronvipart, 2006 ; Tekin et coll., 2006; Kulik et coll., 2008).

3.1. Mécanismes réactionnels

3.1.1. La chimie du Fenton - réactions de Fe^{2+}, Fe^{3+} et H_2O_2 en solution aqueuse

Deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature pour cette expliquer la décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux et ferriques (Sychev et Isaak, 1995) : le premier repose sur une réaction radicalaire en chaîne (mécanisme de Haber-Weiss) et le deuxième sur un mécanisme ionique (mécanisme de Kremer-Stein). Après les travaux de Walling (1975), le mécanisme radicalaire a été largement accepté pour les réactions en milieu acide. Il est important de mentionner que la discussion est toujours ouverte, et plusieurs auteurs ont aussi rapporté la formation d'ions ferrates et ferryles (+ IV et + V), au moins sous la forme de complexes avec les intermédiaires d'oxydation (Bossmann et coll., 1998 ; Pignatello et coll., 1999). Cela doit être pris en compte, parce que les réactions d'oxydation impliquant les complexes ferrates et ferryles peuvent être, dans de nombreux cas, différentes de la réaction avec le radical hydroxyle, que ce soit en termes de réactivité ou de produits de réaction.

Le mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène est appelé réactif de Fenton. Si le fer ferreux est remplacé par le fer ferrique, on parle de réactif type Fenton (ou « Fenton-like » en anglais). La réaction de Fenton, équation (I.1), a été découverte par H.J.H. Fenton en 1894. Les équations (I.1) à (I.7) représentent l'ensemble des réactions du fer ferreux et ferrique avec le peroxyde d'hydrogène en l'absence d'autres ions interférents et de substances organiques. La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique, représentée par les équations (I.4) à (I.6), est l'étape limitante du cycle catalytique quand le fer est peu concentré. Les valeurs des constantes de réaction k associées sont issues de la publication de Sychev et Isak (1995**)**. Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. En particulier, le pH a une influence très importante, car il modifie la constante de vitesse de certaines réactions, du fait de la protonation ou de la dissociation des espèces (Gallard et coll., 1998).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet$ $k = 57 – 76\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.1)

$Fe^{2+} + OH\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ $k = 2,6 – 5,8\times10^{8}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.2)

$Fe^{2+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO^{2-}$ $k = 0,75 – 1,5\times10^{6}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.3)

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+$ $k = 2,0 \times 10^{-3}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.4)

$Fe^{3+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ $k = 0,33 – 2,1\times10^{6}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.5)

$Fe^{3+} + O_2\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2$ $k = 0,05 – 1,9\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.6)

$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\bullet$ $k = 1,7 – 4,5\times10^{7}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.7)

De plus, les différents radicaux se recombinent selon les équations suivantes :

$2OH\bullet \rightarrow H_2O_2$ $k = 5 – 8\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.8)

$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $k = 0,8 – 2,2\times10^{6}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.9)

$HO_2\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $k = 1,4\times10^{7}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.10)

Enfin, les équilibres suivants doivent être pris en compte (Gallard et coll., 1999 ; Bielski et coll., 1985) :

$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$ $K = 2,63\times10^{-12}\ M$ (I.11)

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftarrows [Fe(HO_2)]^{2+} + H^+$ $K = 3,1\times10^{-3}$ (I.12)

$[Fe(HO_2)]^{2+} + H_2O_2 \rightleftarrows [Fe(OH)(HO_2)]^{+} + H^+$ $K = 1,8\times10^{-4}$ (I.13)

$HO_2\bullet \rightleftarrows O_2\bullet^- + H^+$ $K = 3,55\times10^{-5}\ M$ (I.14)

$OH\bullet \rightleftarrows O\bullet^- + H^+$ $K = 1,02\times10^{-12}\ M$ (I.15)

$HO_2\bullet + H^+ \rightleftarrows H_2O_2\bullet^+$ $K = 3,16 – 3,98\times10^{-12}\ M^{-1}$ (I.16)

3.1.2. La réaction de Fenton en présence de substances organiques et inorganiques

Les substances organiques réagissent avec les radicaux hydroxyles générés selon différents mécanismes (Legrini et coll., 1993) :

- migration d'un atome d'hydrogène attaché à un carbone aliphatique, équation I.17,
- addition électrophile sur une double liaison ou un noyau aromatique, équation I.18,

- réaction de transfert d'électrons, équation I.19.

$$OH\bullet + RH \rightarrow R\bullet + H_2O \quad (I.17)$$

$$R\text{—}CH = CH_2 + OH\bullet \rightarrow R\text{—}C\bullet H\text{—}CH_2OH \quad (I.18)$$

$$OH\bullet + RX \rightarrow RX\bullet + OH^- \quad (I.19)$$

Les radicaux organiques ainsi générés continuent à réagir en prolongeant la réaction en chaîne. En fonction du potentiel d'oxydoréduction du radical organique généré, les réactions I.20 à I.23 peuvent avoir lieu. Le peroxyde organique généré par la réaction I.23 peut réagir avec le fer (II) de façon similaire au peroxyde d'hydrogène (équation I.24). La réaction de R• avec l'oxygène dissous (mécanisme de Dorfman) conduit au radical $HO_2\bullet$ (équations I.25 et I.26) et permet ainsi de régénérer le peroxyde d'hydrogène selon l'équation I.9 (von Sonntag et coll., 1997) :

$$R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (I.20)$$

$$R\bullet + Fe^{2+} \rightarrow R^- + Fe^{3+} \quad (I.21)$$

$$R\bullet + R\bullet \rightarrow R\text{—}R \quad (I.22)$$

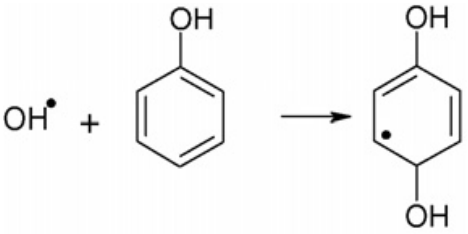
$$R\bullet + HO_2\bullet \rightarrow RO_2H \quad (I.23)$$

$$Fe^{2+} + RO_2H \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OR\bullet \quad (I.24)$$

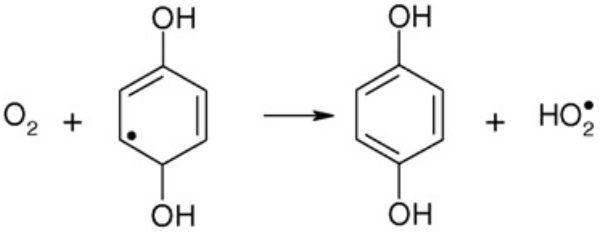
$$R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet \quad (I.25)$$

$$RO_2\bullet + H_2O \rightarrow ROH + HO_2\bullet \quad (I.26)$$

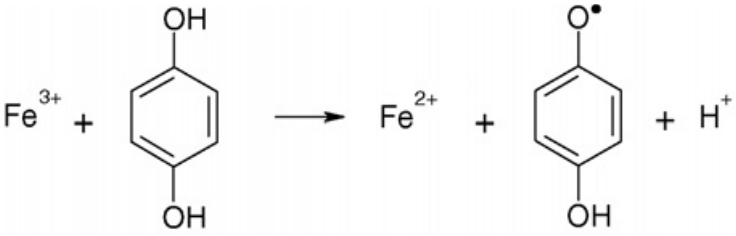
Dans le cas des polluants aromatiques, le noyau cyclique est en général hydroxylé (avant d'être rompu au cours du processus d'oxydation), formant des composés intermédiaires de type hydroquinone (équations I.27 et I.28). Ceux-ci fournissent une voie alternative plus rapide pour la régénération du fer (II), décrite par les équations I.29 et I.30. Les benzoquinones formées peuvent à leur tour être réduites selon l'équation I.31. Cependant, le cycle catalytique utilisant les équations I.27 à I.31 est rapidement interrompu, car il entre en compétition avec les réactions d'ouverture de cycle qui conduisent à la minéralisation de la molécule (Chen et Pignatello, 1997).



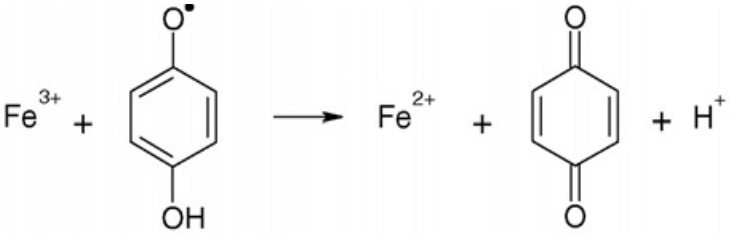
$k = 7{,}3\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.27)



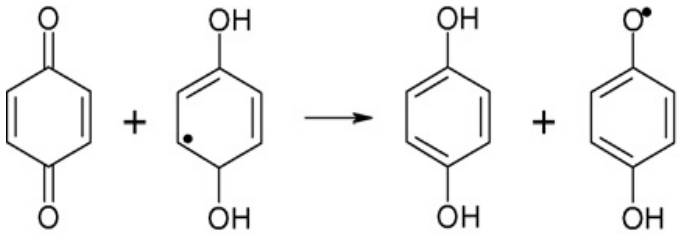
$k = 1{,}5\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.28)



$k = 4{,}4\times10^{2}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.29)



$k = 4{,}4\times10^{4}\ M^{-1}s^{-1}$ (I.30)



$k = 3{,}7\times10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.31)

Malgré tout la réaction de Fenton conduit rarement à une minéralisation totale des polluants organiques, car les acides carboxyliques formés comme intermédiaires sont difficilement dégradés. Il est aussi connu que certains acides carboxyliques - en particulier les polyacides - forment des complexes stables avec le fer, qui en l'absence d'irradiation UV/Vis

inhibent la réaction en immobilisant le métal sous une forme inactive (équation I.32) (Kavitha et Palanivelu, 2004) :

$$Fe^{3+} + n\,L \rightarrow [FeL_n]^{x+} \qquad \text{(I.32)}$$

L : mono- et di-acides carboxyliques.

Par ailleurs, à cause de son potentiel d'oxydation élevé, le radical hydroxyle peut également réagir avec les ions inorganiques présents dans la solution. Plusieurs auteurs ont décrit l'effet particulièrement négatif des ions carbonates, phosphates et chlorures sur la réaction de Fenton (De Laat et coll., 2004 ; von Sonntag et coll., 1997 ; Kiwi et coll., 2000 ; Pignatello, 1992).

Les ions phosphates ont un double effet négatif : ils précipitent le fer et piègent les radicaux hydroxyles. Les ions carbonates peuvent piéger les radicaux hydroxyles par les réactions (I.33) et (I.34). Les radicaux carbonates formés sont particulièrement inefficaces pour la dégradation de la matière organique (von Sonntag et coll., 1997).

$OH\bullet + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3\bullet^-$ $\quad k = 8{,}5 \times 10^6\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.33)

$OH\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3\bullet^-$ $\quad k = 3{,}9 \times 10^8\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.34)

De Laat et coll. (2004) ont décrit des réactions supplémentaires intervenant en présence de quantités élevées de chlorure et de sulfate. Les deux ions sont capables de complexer le fer (III) ainsi que le fer (II). Ils sont capables d'inhiber certaines des réactions précédentes, mais en même temps ils ouvrent de nouvelles voies réactionnelles pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de fer dissous. Les radicaux hydroxyles peuvent également réagir avec ces ions, produisant des radicaux chlorés ou sulfates (équations I.35 à I.38) :

$OH\bullet + Cl^- \rightarrow [ClOH]\bullet^-$ $\quad k = 4{,}3 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.35)

$[ClOH]\bullet^- + H^+ \rightarrow [HClOH]\bullet$ $\quad k = 3{,}0 \times 10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.36)

$[HClOH]\bullet + Cl^- \rightarrow Cl_2\bullet^- + H_2O$ $\quad k = 8{,}0 \times 10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.37)

$OH\bullet + HSO_4^- \rightarrow H_2O + SO_4\bullet^-$ $\quad k = 3{,}5 \times 10^5\ M^{-1}.s^{-1}$ (I.38)

En traitement des eaux, la présence d'ions chlorures peut avoir un double effet négatif : premièrement, les radicaux chlorés sont des oxydants potentiellement plus faibles, diminuant l'efficacité de l'oxydation ; deuxièmement, ces ions peuvent s'accrocher, par voie électrophile, aux doubles liaisons, et former ainsi des produits intermédiaires chlorés indésirables (Kiwi et coll., 2000).

3.2. Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation Fenton

3.2.1. pH de la solution

La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton. Cela signifie non seulement des coûts supplémentaires, provenant de la consommation de réactifs pour l'acidification et la neutralisation ultérieure, mais aussi une augmentation de la charge en sels de l'eau traitée.

De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré que le pH doit être compris entre 2 et 4 pour une dégradation optimale des polluants organiques. Pour comprendre ces observations, il faut examiner les diagrammes de spéciation des espèces ferreuses et ferriques. En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux de la forme $[Fe(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(2-x)+ \text{ ou } (3-x)+}$ dont la concentration relative dépend du pH. Par souci de simplification, les molécules d'eau associées aux espèces ne seront pas représentées. Par ailleurs, en augmentant le pH, le fer dissous a tendance à précipiter. La figure I.2 montre ainsi la distribution des espèces ferreuses et ferriques en solution selon le pH et les équilibres avec une des phases solides possibles : $Fe(OH)_2$ pour Fe(II) et goethite FeO(OH) pour Fe(III).

Concernant les différentes espèces en solution aqueuse, la figure I.2a montre que le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre (i.e. uniquement hydraté par six molécules d'eau, espèce (1,0)) jusqu'à pH neutre, puis à mesure que le pH augmente les formes $[Fe(OH)]^+$ (1,1) et $[Fe(OH)_2]$ (1,2) deviennent non négligeables.

Pour ce qui est des espèces ferriques à faible concentration (10^{-5}-10^{-3} M), l'ion Fe^{3+} (espèce (1,0) de la figure I.2b) prédomine dans la solution pour un pH < 2. Pour des valeurs de pH supérieures, les espèces suivantes deviennent dominantes :

- $[Fe(OH)]^{2+}$ (1,1) à pH = 3
- $[Fe(OH)_2]^+$ (1,2) entre 4 < pH < 7
- $[Fe(OH)_3]$ (1,3) entre 7 < pH < 9

- $[Fe(OH)_4]^-$ (1,4) lorsque pH > 9

Le complexe $[Fe^{III}OH]^{2+}$ qui prédomine à pH = 3 catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène, tandis que des valeurs de pH trop acides (<2) favorisent la complexation de Fe^{3+} et Fe^{2+} par H_2O_2 et entrainent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel (Gallard et coll., 1998 ; Pignatello, 1992).

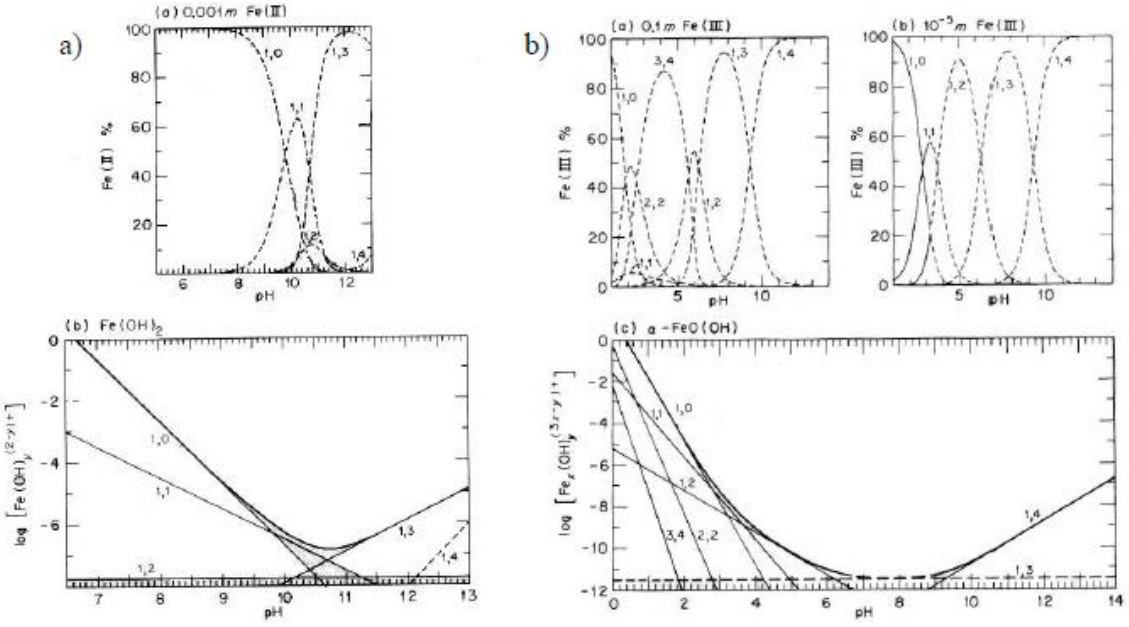


Figure I.2 – Haut : Distribution en fonction du pH des espèces hydrolysées de a) Fe(II) et b) Fe (III) à I=1 M et 25°C dans une solution à différentes concentrations de fer dissous (10^{-3} M pour Fe(II) et 10^{-1} M et 10^{-5} M pour Fe(III)) (d'après Baes et Mesmer, 1976).
Les courbes en pointillés montrent les régions sursaturées par rapport au précipité (respectivement $Fe(OH)_2$(s) et α-FeO(OH)s).

Bas : Diagrammes de solubilité de $Fe(OH)_2$ (gauche) et α-FeO(OH) (droite).

Les diagrammes de solubilité (figure I-2 bas) montrent clairement qu'à pH identique la solubilité des phases solides en équilibre avec Fe(II) est nettement supérieure à celles des (hydr)oxydes du Fe(III). C'est donc la solubilité de Fe(III) qui pose essentiellement problème. Ce précipité étant très stable, la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur de production de radicaux HO•, devient encore plus limitante. Ainsi, au-dessus d'un pH de 4, la solubilité des ions ferriques est insignifiante (< 10^{-8} M).

Tout ceci explique donc la gamme de pH de 2 à 4 traditionnellement conseillée.

3.2.2. Concentration de fer et source de fer

En conditions Fenton standards, c'est-à-dire pour une valeur de pH autour de 3 et une concentration en fer dissous inférieure ou égale à 1 mM, les études démontrent que l'augmentation de la concentration en fer conduit toujours à une augmentation de la vitesse de réaction (Gernjak et coll., 2003 ; Gernjak et coll., 2006 ; Krutzler et coll., 1999 ; Sarria et coll., 2003). Cependant, cette augmentation n'est pas toujours proportionnelle, et la vitesse finit par se stabiliser aux concentrations élevées. Les réactions de Fenton homogènes se produisent entre le peroxyde d'hydrogène et Fe^{2+} ou Fe^{3+} selon les équations (I.1) et (I.4) et conduisent à la production de radicaux hydroxyles hautement réactifs qui attaquent et détruisent les molécules organiques. Cependant les valeurs très différentes des constantes associées suggèrent que les vitesses de dégradation des polluants doivent dépendre de la nature du fer introduit.

Üstün et coll. (2010) ont étudié pendant 24 heures la dégradation et la minéralisation de l'acide indole-3-butyrique en solution aqueuse à 0,5 mM, par oxydation Fenton classique (Fe^{2+}/H_2O_2) et oxydation « Fenton-like » (Fe^{3+}/H_2O_2) à pH = 3 en utilisant un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+\text{ ou }2+}]$ égal à 5. La phase initiale de la réaction, correspondant aux 5 premières minutes, est bien différente selon le réactif utilisé : la constante vitesse de dégradation de l'acide indole-3-butyrique (cinétique de 1e ordre) est en effet presque deux fois plus élevée pour le système Fe^{2+}/H_2O_2. Cependant, après les 5 premières minutes de réaction, le mécanisme réactionnel est indépendant du système choisi car Fe^{3+} prédomine dans les deux cas. Ces conclusions sont en accord avec celles de Pignatello (1992) qui indique qu'en présence d'un excès de H_2O_2, le taux et la vitesse de minéralisation des polluants organiques sont indépendants de l'état d'oxydation du fer, car Fe^{2+} est très rapidement oxydé.

3.2.3. Concentration d'oxydant

L'influence de la concentration d'oxydant sur la cinétique a été étudiée par plusieurs auteurs et leurs conclusions peuvent se résumer par le fait qu'il existe une plage de concentrations optimales pour le peroxyde d'hydrogène : une concentration trop faible conduit à une réduction de la vitesse de réaction, une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 (équation I.7) plutôt qu'avec le polluant. La connaissance de la quantité de consommée de H_2O_2 doit permettre de prévoir

l'évolution de la réaction Fenton (Gernjak et coll., 2006 ; Bacardit et coll., 2007a ; Bacardit et coll., 2007b), et une addition contrôlée de peroxyde d'hydrogène pourrait conduire au degré de minéralisation désiré. L'optimisation de la quantité de peroxyde vis-à-vis de la stœchiométrie théoriquement nécessaire pour la minéralisation du polluant dépend fortement de ce substrat et de sa concentration.

Bien que le mécanisme de Dorfman (équations I.25 et I.26) postule que l'utilisation du peroxyde devrait être plus efficace en présence d'oxygène dissous, puisque le radical R• peux régénérer le peroxyde d'hydrogène par réaction (I.9) (von Sonntag et coll., 1997), aucune preuve expérimentale n'en a été apportée. Considérant l'impact élevé de la consommation de peroxyde d'hydrogène sur le coût du procédé, des recherches supplémentaires doivent être effectuées de façon à pouvoir la réduire.

3.2.4. Température

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton (selon la loi d'Arrhénius), mais elle favorise aussi la décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), mais en général des températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées (Khamaruddin et coll., 2011).

3.2.5. Effet de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous provoque d'abord une oxydation directe de Fe(II) :

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2\bullet^- \quad (I.39)$$

Cependant cette réaction est assez lente en milieu acide (Haddou, 2010).

O_2 est aussi à l'origine de la formation de radicaux peroxyles organiques ROO• (éq. I.25), à leur tour impliqués dans les réactions suivantes (Legrini et coll., 1993 ; Kolthoff et Medalia, 1949) :

$$ROO\bullet + H_2O \rightarrow ROH + HO_2\bullet \quad (I.26)$$

$$ROO\bullet + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow ROOH + Fe^{3+} \quad (I.40)$$

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO\bullet + Fe^{3+} + OH^- \quad (I.41)$$

$RO\bullet + RH \rightarrow ROH + R\bullet$ (I.42)

$RO\bullet + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow ROH + Fe^{3+}$ (I.43)

$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$ (I.44)

Ces radicaux contribuent donc également à l'oxydation de Fe(II) et à la formation des radicaux peu actifs $HO_2\bullet$, mais d'un autre côté ils limitent la réaction de dimérisation des radicaux R•.

Ainsi en oxydation Fenton, l'effet net de l'oxygène dissous peut être positif ou négatif selon les conditions opératoires utilisées, mais généralement il ne modifie que peu le plateau de minéralisation atteint (Haddou, 2010).

Par ailleurs, certaines réactions, notamment celles mettant en jeu les radicaux $HO_2\bullet$ et $O_2\bullet^-$ produisent de l'oxygène moléculaire avec des constantes de vitesse non négligeables (entre 10^5 et 10^{10} $mol^{-1}.L.s^{-1}$) et il est donc difficile de travailler en l'absence totale d'oxygène dissous (Flotron, 2004).

3.3. Variantes de l'oxydation Fenton

3.3.1. Oxydation photo-Fenton

Comme vu précédemment, la réaction de Fenton ralentit au fur et à mesure que Fe(III) se forme et le degré de minéralisation reste souvent limité. L'irradiation dans le domaine de l'UV et/ou du visible est bien connue pour augmenter la vitesse d'oxydation des molécules organiques et le rendement de leur minéralisation (Zepp et coll., 1992).

Comme l'illustre la figure I.3, cet effet s'explique principalement par i) la photoréduction du Fe(III) permettant une régénération accélérée de Fe(II), ii) l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à une production plus importante de radicaux.

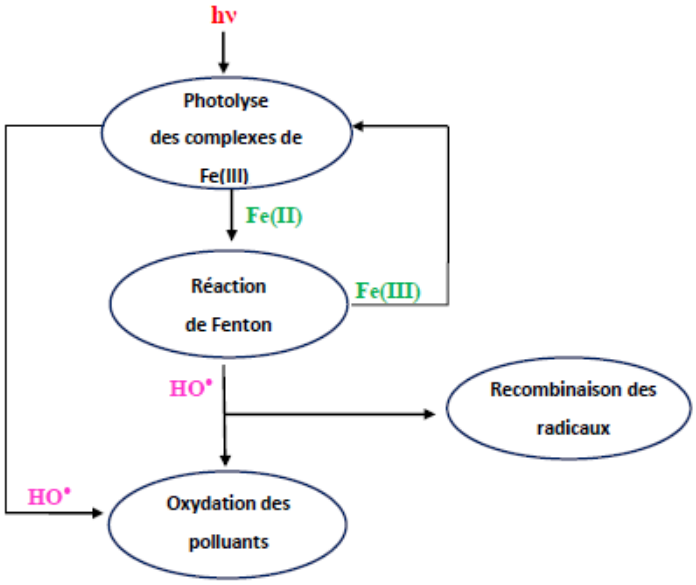


Figure I.3 - Principe de la réaction photo-Fenton (Haddou, 2010).

3.3.1.1 Photoréduction des complexes de Fe(III) aqueux

Parmi les complexes aqueux de Fe(III) présents en milieu acide (en particulier à pH=3), $[Fe(OH)]^{2+}$ absorbe dans l'UV (avec un maximum d'absorbance à 297 nm), ce qui permet son excitation photochimique dans ces domaines de longueur d'ondes (équation I.45) (Faust et Hoigné, 1990)

$$Fe(III)_{aq} + h\nu \rightarrow Fe(III)_{aq}^{*} \qquad (I.45)$$

Ce complexe aqueux de Fe(III) dans son état excité peut réagir selon 2 voies différentes d'après les réactions décrites par les équations I.46 et I.47 :

❖ photo-réduction de Fe(III) aqueux et oxydation d'un ligand H_2O en HO• :

$$Fe(III)_{aq}^{*} + H_2O \rightarrow Fe(II)_{aq} + HO\bullet + H^{+} \qquad (I.46)$$

❖ photo-réduction de Fe(III) aqueux et oxydation des substrats organiques :

$$Fe(III)_{aq}^{*} + R \rightarrow Fe(II)_{aq} + R^{+}\bullet \qquad (I.47)$$

Le complexe formé entre Fe(III) et le peroxyde d'hydrogène peut également être excité sous irradiation UV-visible et permettre la réduction du Fe(III) selon la réaction (I.48) (Behar et Stein, 1966) :

$$[Fe(III)\text{-}OOH]^{-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO_2 \qquad \text{(I-48)}$$

Le tableau I.5 répertorie les rendements quantiques de formation du Fe(II) et/ou de production de HO• (respectivement Φ (HO•) et Φ (Fe(II))) mesurés par différents auteurs pour les complexes ferriques aqueux, ainsi que pour le complexe $[Fe(III)\text{-}OOH]^{2+}$ (Langford et Carey, 1975 ; Faust et Hoigné, 1994 ; Benkelberg et Warneck, 1995 ; Bossmann et coll., 1998 ; Safarzadeh-Amiri et coll., 1997).

Espèces ferriques	***$\lambda_{irradiation}$ (nm)***	***Φ (HO•)***	***Φ (Fe(II))***
Fe^{3+} (λ_{max} = 240 nm)	254	0,065	0,13
	> 300	< 0,05	< 0,02
$[Fe(OH)]^{2+}$ (λ_{max} = 297 nm)	280	0,31	
	300	0,19	
	313	0,14	0,14
	360		0,017
	370	0,065	
$[Fe(OH)_2]^{+}$ (λ_{max} = 297 nm)	280	0,30	
	360	0,071	
$[Fe(HO_2)]^{2+}$	Lampe Heraeus, TQ 718 (moyenne P de Hg)		0,33

Tableau I.5 - Rendements quantiques de formation du Fe(II) et/ou de production de HO•.

3.3.1.2 Photolyse des complexes de Fe(III) avec les composés organiques

Fe(III) complexe un certain nombre de molécules organiques, en particulier les (poly)acides carboxyliques. Ces complexes ferriques sont généralement stables dans

l'obscurité. Ils ont des coefficients d'absorption dans le domaine du spectre visible plus élevés que ceux des complexes aqueux. Sous irradiation, ils se décomposent avec formation de Fe(II), de radicaux organiques et de CO_2 selon les équations I.49 et I.50.

$$[Fe(III)(RCO_2)]^{2+} + h\nu \rightarrow Fe(II) + RCOO\bullet \quad (I.49)$$

$$RCOO\bullet \rightarrow CO_2 + R\bullet \quad (I.50)$$

Le tableau I.6 présente les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II) mesurées à 365 nm pour des complexes formés entre Fe(III) et différents acides carboxyliques aliphatiques. Les rendements quantiques de production de Fe(II) sont très élevés dans le cas des complexes oxalate et tartrate, puisqu'ils sont supérieurs à 1 (Rodriguez et coll., 2009).

Acides organiques	**Φ(Fe(II)) à 365 nm**
Acide formique	0,05 – 0,55
Acide maléique	0,2 – 0,29
Acide oxalique	1,0 – 1,2
Acide tartrique	1,1
Acide malonique	0,026
Acide malique	0,510
Acide citrique	0,589

Tableau I.6 - Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques] (Rodriguez et coll., 2009).

Les complexes Fe(III)-carboxylate formés au cours de l'oxydation des molécules organiques ont des rendements quantiques beaucoup plus élevés que les complexes Fe(III) aqueux. Il en résulte que l'oxydation photo-Fenton montre une phase initiale relativement lente, jusqu'à ce que les intermédiaires carboxyliques soient formés et se complexent avec Fe(III), permettant ensuite sa photoréduction de façon plus efficace. L'addition de ferrioxalate a été proposée pour éviter cette phase de retard initiale (Safarzadeh-Amiri et coll., 1997 ; Sun et Pignatello, 1993b). De cette manière, on peut diminuer le temps de séjour nécessaire dans le réacteur photo-Fenton, mais s'ajoute le coût du réactif oxalate qui se dégrade au cours de la

réaction photochimique. L'irradiation mène à la réduction du Fe(III) en Fe(II) et à une décarboxylation. Les réactions correspondantes sont présentées ci-dessous :

$$Fe(C_2O_4)_3^{3-} + h\nu \rightarrow Fe(II) + 2C_2O_4^{2-} + C_2O_4^{-}\bullet \quad (I.51)$$

$$C_2O_4^{-}\bullet + Fe(C_2O_4)_3^{3-} \rightarrow Fe(II) + 3C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \quad (I.52)$$

$$C_2O_4^{-}\bullet \rightarrow CO_2 + CO_2^{-}\bullet \quad (I.53)$$

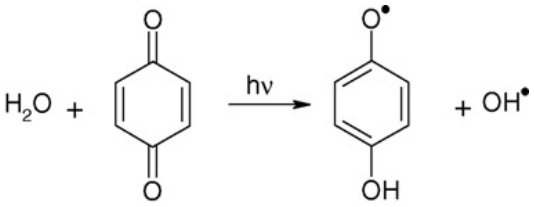
$$CO_2^{-}\bullet + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2^{-}\bullet \quad (I.54)$$

Une nette amélioration de l'efficacité du procédé photo-Fenton a ainsi été constatée dans le cas de la dégradation de divers polluants organiques (toluène, xylènes, benzène) avec une lampe émettant entre 200 à 600 nm (Safarzadeh-Amiri et coll., 1997). Le système UV/H_2O_2/ferrioxalate permet obtenir un taux de minéralisation du polluant identique au système sans chélatant, mais il est d'une efficacité 30 fois plus élevée, par rapport à la consommation d'énergie d'irradiation.

Ce résultat peut être expliqué par les raisons suivantes :

- Le ferrioxalate absorbe une large gamme de longueurs d'ondes (200-500 nm) et permet une utilisation plus efficace de l'émission dans les régions de l'UV proche et du visible que dans le cas du procédé photo-Fenton classique pour lequel les complexes aqueux n'absorbent que dans l'UV avec des maxima d'absorbance dans l'UV-B ou l'UV-C ;
- Le rendement quantique de formation de Fe(II) à partir du complexe ferrioxalate varie de 1 à 1,2 de 250 à 450 nm, alors qu'il chute de 0,14 à 313 nm à 0,017 à 360 nm pour $[Fe(OH)]^{2+}$ (Faust et Hoigne, 1990). Dans le premier cas, cela signifie qu'au moins un ion Fe^{2+} se forme pour chaque photon absorbé. Fe(II) est ainsi régénéré plus efficacement et réagit rapidement avec H_2O_2 pour former des radicaux HO• selon la réaction de Fenton.

Une dernière réaction photochimique, qui correspond à la photoréduction des quinones en semiquinones (équation (1.55)), doit être mentionnée (Ononye et coll., 1986). Ces semiquinones contribuent par la suite à l'accélération de la réduction de Fe(III) selon l'équation I.30. Un radical hydroxyle est également généré :



(I.55)

3.3.1.3 Effet des paramètres opératoires sur l'oxydation photo-Fenton

3.3.1.3.1 Influence du pH

Plusieurs auteurs concluent qu'un pH compris entre 2,5 et 3,0 est optimal (Safarzadeh-Amiri et coll., 1997 ; Pignatello, 1992). Cet intervalle de pH permet d'éviter la précipitation du fer (au moins pour les concentrations de fer faibles à modérées, c'est-à-dire inférieures à 1 mM), et il augmente aussi la concentration des complexes aqueux de Fe(III), mono- et di-hydroxylés, qui absorbent la lumière UV plus efficacement que les complexes Fe(III) non hydroxylés. Cependant, le fer pouvant former des complexes avec plusieurs bases de Lewis, certains auteurs ont suggéré qu'en présence d'agents complexants la nécessité d'acidification pourrait être contournée (Sun et Pignatello, 1992 ; Sun et Pignatello, 1993a,b ; Silva et coll., 2007). Par exemple, les eaux usées peuvent contenir des acides carboxyliques ou ces derniers peuvent être générés au cours du processus d'oxydation lui-même : Gernjak et coll. (2007) rapportent ainsi qu'un pH autour de 4-5 est suffisamment bas pour maintenir en solution 2 à 6 mM de fer dans le cas des eaux usées de moulin à huile.

En général, la réduction de Fe(III) est l'étape limitante des cycles Fenton et photo-Fenton. Rappelons que la photoréduction des complexes Fe(III) (équations I.46 et I.47) a lieu à des longueurs d'onde plus élevées, lorsque les ligands aqueux et hydroxyles sont remplacés par des agents complexants plus forts qui absorbent à des longueurs d'onde plus élevées. Par conséquent, en présence d'irradiation par la lumière du soleil, ces complexes contribuent plus à la photoréduction. C'est pourquoi, il faut préciser que la gamme de pH optimal de 2,5-3,0, choisie d'après les spectres d'absorption des différents complexes aqueux et hydroxyles de Fe(III), ne vaut qu'en l'absence d'agents complexants. Par conséquent, la seule véritable contrainte semble être la nécessité d'éviter la précipitation du fer.

3.3.1.3.2 Effet d'écran interne et influence de la concentration de fer

Une des caractéristiques principales d'un photoréacteur est la longueur du trajet optique (dans le cas d'un réacteur tubulaire, le diamètre du tube). Un rayon de lumière est atténué par diffusion et absorption par les molécules et particules situées sur le trajet du faisceau, ce qui définit le coefficient d'extinction de la solution. Ce coefficient augmentant donc avec la concentration de fer, cette dernière doit être choisie assez faible. Néanmoins, comme le mécanisme photo-Fenton implique également des réactions qui ne sont pas photo-dépendantes (équations I.4 à I.6 et équations I.27 à I.31), une augmentation de la concentration en fer au-delà de la concentration nécessaire pour absorber tous les photons à l'intérieur du photoréacteur conduit tout de même à une augmentation de la vitesse de réaction.

Les effets d'écran interne, qui sont naturellement présents dans la solution, sont aussi à considérer pour le choix de la source et la concentration de fer. Ils correspondent à l'absorption compétitive des photons par les contaminants présents dans les effluents, qui peut conduire à des réactions de photolyse directe. Cependant, comme ces dernières sont caractérisées par un faible rendement quantique, les photons absorbés par les contaminants et non par le catalyseur peuvent être considérés comme peu efficaces. Des concentrations en fer élevées peuvent alors s'avérer nécessaire pour que le catalyseur absorbe les photons plus efficacement : Torrades et coll. (2003) ont ainsi observé une augmentation de la vitesse de réaction jusqu'à 450 $mg.L^{-1}$ de fer. Une autre solution consiste à utiliser une lampe à spectre large d'irradiation (proche UV/visible) et à l'ajout d'agents chélatants organiques (comme l'oxalate ou le citrate) pour former des complexes de fer qui absorbent à des longueurs d'onde plus élevées que les contaminants présents dans les eaux usées (Nogueira et coll., 2005 ; Safarzadeh-Amiri et coll., 1997 ; Silva et coll., 2007). Cependant, cela conduit à un surcoût et à une consommation plus élevée de peroxyde d'hydrogène puisque ce ligand organique est lui-même oxydé.

Par ailleurs, Sun et Pignatello (1993a) rapportent que des chélates partiellement oxydés améliorent la vitesse de réaction par rapport aux mêmes chélates dans leur forme non oxydée. Un travail ultérieur du même groupe (Chen et Pignatello, 1997) a expliqué ce phénomène par l'implication des hydroquinones et quinones dans le processus réactionnel. Ainsi, une amélioration de la vitesse de réaction peut être obtenue non seulement par

l'addition de complexants organiques, mais aussi par le mélange d'effluents bruts avec des effluents partiellement oxydées.

3.3.1.3.3 Influence de la concentration d'oxydant

Comme en oxydation Fenton, il existe une gamme optimale de concentration de H_2O_2, au-delà de laquelle l'effet inhibiteur de radicaux devient significatif. Dans les études, les doses de peroxyde varient ainsi de quantités sous-stœchiométriques à plusieurs fois la stœchiométrie nécessaire à la minéralisation (Malato et coll., 2009).

3.3.1.3.4 Effet de la température

D'après plusieurs études, l'augmentation de la température se traduit toujours par un effet bénéfique sur la cinétique de la réaction (Sagawe et coll., 2001 ; Gernjak et coll., 2006 ; Göb et coll., 2001). Gernjak et coll. rapportent ainsi une augmentation de la vitesse de réaction d'un facteur 5 environ en élevant la température de 20 à 50 °C. Torrades et coll. (2003) ont conclu quant à eux à une efficacité maximale de la réaction autour de 55°C : aux températures plus élevées un même niveau de minéralisation est obtenu, mais avec une consommation plus importante de peroxyde. Ceci peut être expliqué en comparant les réactions thermiques de réduction du fer (III) (équations I.4 à I.7) à celles de photoréduction (équations I.47 et I.48). Alors que dans le premier cas le peroxyde d'hydrogène est consommé pour la réduction de Fe(III) sans produire de radicaux hydroxyles, dans le second le peroxyde d'hydrogène n'est pas consommé. Au-delà de cette explication évidente, le problème est en fait plus complexe car d'autres réactions sont impliquées, telles que les réactions déjà mentionnées impliquant hydroquinones et quinones.

3.3.1.3.5. Effet de l'oxygène dissous

L'effet de l'oxygène dissous sur le taux de minéralisation peut être important en oxydation photo-Fenton, en particulier lorsque la concentration de H_2O_2 est en défaut marqué. En présence de 12,5 mM de H_2O_2, correspondant à 0,37 fois la quantité stœchiométrique nécessaire, Haddou (2010) a ainsi observé que le taux de minéralisation du 2,4-DHBA atteint 35% et 57% en 2 h dans une solution respectivement équilibrée et saturée à l'air, tandis que la

minéralisation est totale après 30 minutes sous balayage d'O_2 pur. Par contre, en présence de 25 mM de H_2O_2, le COT est rapidement éliminé quel que soit le degré de saturation en oxygène.

Ces différences à faible concentration de H_2O_2 peuvent en particulier s'expliquer par l'action de O_2 sur le radical $CO_2^{-}\bullet$ formé pendant la photolyse des complexes de ferrioxalate (éq. I.51 et I.53). Ce dernier peut en effet suivre deux voies réactionnelles selon les concentrations de ferrioxalate et d'oxygène dissous. La première réaction régénère le catalyseur ferreux, tandis que la seconde régénère H_2O_2.

$$CO_2^{-}\bullet + Fe(C_2O_4)_3^{3-} \rightarrow Fe(II) + CO_2 + 3C_2O_4^{2-} \quad (I.56)$$

$$CO_2^{-}\bullet + O_2 \xrightarrow{2H^+} CO_2 + H_2O_2 \quad (I.57)$$

3.3.2. Oxydation Fenton hétérogène

3.3.2.1. Introduction et mécanismes

La réaction de Fenton homogène nécessite une concentration en ions ferreux (ou ferriques) de plusieurs dizaines ppm, ce qui est bien au-dessus des directives de l'Union Européenne en ce qui concerne les eaux de rejet, qui autorisent seulement 2 ppm (EEC List of Council Directives 76/4647). En fin de traitement, le fer est précipité par addition de soude, entraînant des coûts supplémentaires liés aux produits chimiques et à la gestion des boues ainsi formées, sans compter la perte de catalyseur. Pour éviter d'avoir à précipiter le fer dissous, des systèmes homogènes plus complexes ont été préparés qui utilisent un ligand polymère de type polyacrylonitrile pour coordiner divers métaux de transition tels que Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Cu^{2+} (Ishtchenko et coll., 2003). Ensuite le catalyseur peut être séparé facilement du système par nanofiltration.

Plusieurs études se sont aussi intéressées au recyclage du catalyseur par la mise en œuvre de la réaction avec un catalyseur hétérogène, soit un minerais de fer (Lin et Gurol, 1998 ; Kwan et Voelker, 2003), soit un catalyseur préparé en immobilisant le fer (sous forme d'oxyde le plus souvent) à la surface de supports poreux : alumines et silices (Gemeay et coll., 2003 ; Lim et coll., 2006 ; Zhongcoll., 2011), mais aussi zéolithes (Neamtu et coll., 2004a ; Maurya et coll., 2003) et charbons actifs (Zazo et coll., 2006 ; Dantas et coll., 2006).

D'autres métaux de transition, supportés sur des supports alumino-silicates ou incorporés à des résines échangeuses d'ions ou des argiles à piliers mixtes - par exemple Al-Cu, ont été également utilisés comme catalyseurs de la réaction de Fenton (Carriazo et coll., 2003). On peut aussi citer des catalyseurs préparés par intercalation dans les feuillets de smectites naturelles de polycations Fe-Al, obtenus par polymérisation d'un mélange de $FeCl_3$ et chlorhydrol (Letaief et coll., 2003).

L'oxydation Fenton hétérogène est un processus catalytique se produisant à la surface des sites actifs métalliques. Le mécanisme de décomposition de H_2O_2 dans la réaction de Fenton hétérogène est encore bien moins connu qu'en système homogène. La plupart des auteurs considèrent que la décomposition de H_2O_2 suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène (Lin et Gurol, 1998; Kwan et Voelker, 2003). Selon le mécanisme radicalaire proposé par Lin et Gurol (1998) pour la goethite, la réaction est initiée par la formation d'un complexe précurseur entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les groupes ≡Fe(III)-OH à la surface de l'oxyde (équation I.58), passant par un état excité (équation I.59). Sa dissociation conduit au radical hydroperoxyle qui va réagir immédiatement avec d'autres composés. Par conséquent, la réaction inverse de l'équation. I.60 peuvent être considérée comme négligeable. Le fer réduit peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène, comme indiqué par les réactions I.61 et I.61a. La réaction I.61a est cependant plus lente que la réaction I.61. Les radicaux hydroxyles et hydroperoxyles générés par ces réactions peuvent à leur tour réagir avec les sites Fe(II) et Fe(III) en surface selon les réactions I.63 et I.64 ou avec les polluants. Ces radicaux libres peuvent aussi réagir avec H_2O_2 (réactions I.65 et I.66) et enfin avec eux-mêmes, par les réactions de terminaison I.67 et I.68.

$$\equiv Fe(III) - OH + H_2O_2 \leftrightarrow (H_2O_2)_s \quad \text{(I.58)}$$

$$(H_2O_2)_s \leftrightarrow (\equiv Fe(II)O_2H) + H_2O \quad \text{(I.59)}$$

$$(\equiv Fe(II)O_2H) \leftrightarrow \equiv Fe(II) + HO_2 \quad \text{(I.60)}$$

$$\equiv Fe(II) + H_2O_2 \xrightarrow{k_4} \equiv Fe(III) - OH + OH + H_2O \quad \text{(I.61)}$$

$$\equiv Fe(II) + O_2 \xrightarrow{k_{4,a}} \equiv Fe(III) - OH + HO_2 \quad \text{(I.61a)}$$

$$HO_2 \leftrightarrow H^+ + O_2^{*-} \quad pKa = 4.8 \quad \text{(I.62)}$$

$$\equiv Fe(III) - OH + HO_2/O_2^- \xrightarrow{k_6} \equiv Fe(II) + H_2O/OH^- + O_2 \quad \text{(I.63)}$$

$$OH + \equiv Fe(II) \xrightarrow{k_7} \equiv Fe(III) - OH \quad \text{(I.64)}$$

$$OH + (H_2O_2)_s \xrightarrow{k_8} \equiv Fe(III) - OH + HO_2^* + H_2O \quad (I.65)$$

$$(H_2O_2)_s + HO_2/O_2^- \xrightarrow{k_9} \equiv Fe(III) - OH + H_2O/OH^- + OH + O_2 \quad (I.66)$$

$$HO_2 + HO_2 \xrightarrow{k_{10}} (H_2O_2)_s + O_2 \quad (I.67)$$

$$OH + HO_2/O_2^- \xrightarrow{k_{11}} H_2O_2 + O_2 \quad (I.68)$$

D'un autre côté, Andreozzi et coll. (2002) ont proposé un mécanisme non-radicalaire pour expliquer la dégradation de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, dans lequel H_2O_2 et le polluant réagissent directement en phase adsorbée.

3.3.2.2. Catalyseurs solides

Dans ce paragraphe ne sont détaillées que les études portant sur les minerais de fer et les zéolithes dopées au fer qui sont les catalyseurs hétérogènes utilisés dans ce travail.

3.3.2.2.1. Minerais de fer

La capacité des minerais de fer à catalyser l'oxydation de composés organiques par une réaction de type Fenton est bien documentée (Lin et Gurol, 1998 ; Kwan et Voelker, 2003 ; Wu et coll., 2006 ; Matta et coll., 2007 ; Hanna et coll., 2008 ; Liou et Lu, 2008).

Les minerais de fer, utilisés pour la décontamination des eaux usées, peuvent être récupérés et réutilisés, car ils sont pratiquement insolubles dans l'eau. Etant très répandus dans les sols, ils peuvent également être utilisés pour la décontamination in-situ des sols et des eaux souterraines en injectant H_2O_2 (Kanel et coll., 2004 ; Yeh et coll., 2008). De plus, certaines études ont montré que ces catalyseurs étaient actifs dans une gamme plus étendue de pH qu'en procédé Fenton homogène (Andreozzi et coll., 2002a).

L'efficacité catalytique des minerais de fer dans la réaction de Fenton est influencée par plusieurs paramètres, tels que la concentration de peroxyde d'hydrogène, le type et la surface spécifique du minerai, le pH de la solution et les caractéristiques des polluants (Matta et coll., 2007 ; Yeh et coll., 2008).

Pour l'oxydation Fenton du diméthylsulfoxyde catalysée par la goethite, Wu et coll. (2006) ont ainsi observé une valeur optimale de *concentration de H_2O_2,* vers 10 $g.L^{-1}$. L'inhibition de la réaction à plus forte concentration est attribuée au piégeage des radicaux

hydroxyles par H_2O_2 qui entraîne la formation de radicaux hydroperoxyles, beaucoup moins réactifs. C'est donc un phénomène très semblable à celui observé en Fenton homogène.

En ce qui concerne *le type de minéraux*, les minerais de Fe(III) apparaissent aussi comme des catalyseurs moins actifs que ceux incorporant du Fe(II) (Kwan et Voelker, 2003 ; Matta et coll., 2007). Matta et coll. (2007) ont ainsi constaté que l'hématite (Fe_2O_3), la goethite (α-FeOOH), la lepidocrocite (γ-FeOOH) et la ferrihydrite ($Fe_2(OH)_6$) sont bien moins efficaces que la magnétite (Fe_3O_4, mélange de Fe(II) et Fe(III)) et la pyrite (FeS_2) pour la dégradation du 2,4,6-trinitrotoluène : les premiers conduisent à moins de 10% de conversion du polluant en 24 h, alors qu'une conversion totale est assurée par les seconds en 12 h à pH = 3. Le rapport Fe(II)/Fe(III) est aussi un paramètre important. Dans l'étude précédente, la pyrite est associée à une constante de réaction par unité de surface k_{surf} = 0,177 $L.min^{-1}.m^{-2}$ à pH = 3 et la magnétite à k_{surf} =1,47×10^{-3} $L.min^{-1}.m^{-2}$. Xue et coll. (2009) ont utilisé deux types de magnétite (nano et microstructurée) pour l'oxydation de la rhodamine B à pH neutre. Ils ont constaté que les vitesses de décomposition de H_2O_2 et du polluant par unité de surface étaient plus élevées pour la magnétite microstructurée qui présentait une cristallinité et un rapport Fe(II)/Fe(III) plus élevés. Rusevova et coll. (2012) ont modulé la teneur en Fe(II) d'oxydes mixtes (type magnétite) par traitement avec $NaBH_4$: s'ils ont obtenu une meilleure décomposition de H_2O_2 avec les solides les plus riches en Fe(II), elle ne s'est pas traduite par une amélioration de la dégradation du polluant (ici le phénol), au contraire : la décomposition accélérée de H_2O_2 n'a pas conduit à des radicaux OH• supplémentaires ou bien ces derniers ont réagi avec la surface des oxydes.

La surface spécifique des minerais de fer est bien sûr également un facteur important pour la dégradation des polluants organiques par la réaction de type Fenton, voire plus important que le paramètre précédent. Hanna et coll. (2008) ont observé que l'efficacité d'oxydes mixtes de fer et de silicium à dégrader le rouge de méthyle à pH 5 diminue dans l'ordre suivant : quartz-goethite (Q4) > quartz-oxyde amorphe de Fe(III) (Q1) > quartz-maghémite (Q2) > quartz-magnétite (Q3). Cela correspond en fait à l'ordre de classement de leur surface spécifique : Q4 (148 $m^2.g^{-1}$) > Q1 (121 $m^2.g^{-1}$) > Q2 (11,5 $m^2.g^{-1}$) > Q3 (8,6 $m^2.g^{-1}$). Par contre, Xue et coll. ont obtenu une meilleure performance de la magnétite microstructurée (2,4 $m^2.g^{-1}$) par rapport à la magnétite nanostructurée (40 $m^2.g^{-1}$) pour l'oxydation du colorant, non seulement sur la base de la surface de l'oxyde (voir ci-dessus) mais aussi de sa masse.

La catalyse par les oxydes de fer est aussi influencée par d'autres facteurs, tels le *pH de la solution et les propriétés chimiques du polluant*. A pH acide, la dissolution des minerais de fer dans l'eau, conduisant à la promotion de la réaction de Fenton homogène, doit être prise en compte. Liou et Lu (2008) ont étudié la dégradation du 2,4,6-trinitrophénol et du picrate d'ammonium par oxydation Fenton à pH 2,8 en utilisant la goethite comme catalyseur. Le mécanisme principal que les auteurs mettent en avant correspond à une catalyse homogène par les ions ferreux générés par la dissolution de l'hydroxyde. Pour l'oxydation de l'atrazine catalysée par la ferrihydrite, Barreiro et coll. (2007) ont constaté que la vitesse de dégradation du polluant dépend beaucoup du pH, variant d'un facteur 10 entre pH 3 et 8. Le taux de dégradation le plus élevé est observé à valeurs de pH entre 3 et 4, lorsque la dissolution de la ferrihydrite est maximale. L'augmentation de la vitesse d'oxydation à faible pH est donc attribuée à la meilleure solubilité des espèces Fe(III) à pH acide, conduisant à des réactions de type Fenton homogène. Dans ces conditions, la vitesse d'oxydation ne dépend quasiment pas de la quantité de catalyseur. En s'approchant d'un pH neutre, la solubilité du minerai de fer diminue beaucoup et la dégradation du composé organique n'implique que des réactions hétérogènes, conduisant surtout ici à une décomposition non contributive de H_2O_2. Dans ces conditions, les interactions électrostatiques entre la surface du catalyseur et les composés organiques deviennent importantes. Kwan et Voelker (2004) ont étudié l'effet de l'interaction électrostatique entre la surface de catalyseur (goethite) et plusieurs molécules (acide formique, nitrobenzène et 2-chlorophénol) sur leur oxydation par H_2O_2. A pH 4, seul l'acide formique (pKa = 3,7) est partiellement dissocié et interagit avec la surface de l'oxyde de fer chargée positivement où les radicaux OH• sont générés. Le rapport entre la constante de vitesse de dégradation et la constante de vitesse de réaction avec OH• est alors 50 fois supérieur pour l'acide formique par rapport aux deux autres molécules. Cette observation confirme l'hypothèse que les composés organiques adsorbés à la surface du catalyseur sont facilement accessibles aux radicaux OH•.

3.3.2.1.2. Zéolithes incorporant du fer

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés avec une structure en forme de cage. Leurs surfaces internes et externes peuvent aller jusqu'à quelques centaines de mètres carrés par gramme, alors que leurs capacités d'échange de cations vont jusqu'à plusieurs milliéquivalents par kilogramme. Au moins 41 types de zéolithes naturelles ont été identifiés,

et de nombreux autres ont été synthétisés. Les zéolithes ont une structure poreuse ouverte capable de recevoir un grand nombre de cations échangeables, y compris le fer (Kušić et coll., 2006 ; Tekbas et coll., 2008).

Les zéolithes, contrairement aux supports microporeux aléatoires, sont des catalyseurs idéaux, car la dimension de leurs pores est similaire à celle des molécules réactives. Les zéolithes contenant des métaux de transition (le plus souvent du fer) ont démontré leur capacité à catalyser de façon efficace l'oxydation d'une vaste gamme de polluants organiques par le peroxyde d'hydrogène. Le tableau I.7 recense différentes études dans lesquelles elles ont été appliquées.

Elles concernent essentiellement l'élimination de colorants. Comme vu pour le système homogène, l'irradiation UV/Vis améliore de façon significative la minéralisation du polluant. La comparaison avec le système homogène n'a été réalisée que dans deux études (à iso-quantité de Fe) et montre des résultats contradictoires.

Tableau I.7 – Application de zéolithes incorporant du fer pour la dégradation de composés organiques par oxydation de type Fenton ($X_{poll.}$ désigne le taux de conversion du polluant et X_{COT} celui du carbone organique total).

Composé	***Procédé***	***Catalyseur /support***	***Observations***	***Référence***
Colorant azoïque Porcion Marine H-EXL	Fenton	Fe-Y-zéolithe (1,69% de Fe en masse)	Conditions optimales : T = 50 °C, pH = 5,0, $[H_2O_2]_0$ = 20 mM, $[cat]_0$ = 1,0 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 100 $mg.L^{-1}$ → $X_{poll.}$ = 96%, X_{DCO} = 76% et X_{COT} = 37% après 30 min. de réaction.	Neamtu et coll., 2004b
Acid Blue 74	Photo-Fenton (lampe 254 nm)	Fe-ZSM-5 par synthèse hydrothermale (4,4% de Fe_2O_3 en masse)	Conditions optimales : T = 25-30°C, pH = 5,0, $[H_2O_2]_0$ = 21,4 mM, $[cat.]_0$ = 0,5 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = $8,56.10^{-5}$ M → X_{COT} = 57% après 120 min. de réaction.	Kasiri et coll., 2008
Reactive orange 16	Fenton et photo-Fenton (UVA)	zéolithe naturelle échangée avec Fe(III) (2,8% de Fe en masse)	Conditions optimales : T = 35 °C, pH = 5,2, $[H_2O_2]_0$ = 15 mM, $[cat]_0$ =1 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 50 $mg.L^{-1}$→ $X_{poll.}$ = 25% (sans irradiation UV) et 95% (avec irradiation UV) après 60 min. de réaction, X_{COT} = 30% (sous irradiation UV) Activité catalytique plus faible que le système homogène à même quantité de Fe^{3+} (X_{COT}> 75% après 60 min.)	Tekbas et coll., 2008
Reactive Blue 137	Fenton et photo-Fenton (lampe à mercure)	ZSM-5 échangée avec Fe (3,8% de Fe en masse).	Conditions optimales : T = 25 °C, pH = 6,0, $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mM, $[cat.]_0$ = 1,49 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 20 $mg.L^{-1}$ → X_{COT} = 58% (sans irradiation UV) et 81,1% (avec irradiation UV) après 60 min. de réaction.	Aleksić et coll., 2010
Acid Orange 7	Fenton et photo-Fenton (lampe à moyenne P de mercure)	Fe-ZSM-5 commercial (FE-SH-27, 4,8% de Fe en masse)	Conditions optimales : T = 53 °C, pH = 5,2, $[H_2O_2]_0$ = 6 mM, $[cat.]_0$ = 0,20 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 0,1 mM → X_{COT} = 26% (sans irradiation UV) et 91% (avec irradiation UV) après 24 h de réaction.	Duarte et Madeira, 2010
Acid Red 1	Fenton	zéolithe Y échangée avec Fe(II) (0,2-1,0% de Fe en	Conditions optimales : T = 30 °C, pH = 2,5, $[H_2O_2]_0$ = 16,0 mM, $[cat]_0$ = 2,5 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 50 $mg.L^{-1}$ → $X_{poll.}$ =	Hassan et Hameed, 2011

		masse)	99% après 60 min. de réaction.	
Acid Red 14	Fenton	zéolithe Y échangée avec Fe(II) (0,55% de Fe en masse)	Conditions optimales : T = 80 °C, pH = 6,0, $[H_2O_2]_0$ = 8,7 mM, $[cat]_0$ = 15 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 50 $mg.L^{-1}$ $\rightarrow$ $X_{poll.}$ = 99% et X_{COT} = 85% après 6 min. de réaction.	Idel-aouad et coll., 2011
Bleu de méthylène	Fenton et photo-Fenton (> 420 nm)	zéolithe Y dopée avec complexe de Fe(II) (0,01% de Fe en masse)	pH = 6,5, $[H_2O_2]_0$ = 6,6 mM, $[cat]_0$ = 40 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 11,5 $mg.L^{-1}$ $\rightarrow$ $X_{poll.}$= 29,3% (sans irradiation) et 77,3% (avec irradiation)	Zhang et coll., 2011
Reactive Red 141	Fenton	ZSM-5 échangée avec Fe (5,0% et 14,4% de Fe en masse) Fe-ZSM-5 par synthèse hydrothermale HT (2,4% et 5,5% de Fe en masse)	Meilleur résultat avec Fe-ZSM-5 HT à 5,5% de Fe et pour T = 50 °C, pH = 3,5, $[H_2O_2]_0$ = 0,267 M, $[cat]_0$ = 1,0 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 0,1 $g.L^{-1}$ $\rightarrow$ X_{COT} = 99,1% après 120 min. de réaction	Yaman et coll., 2012
Acid Red 88	photo-Fenton (UVC)	zéolithe échangée avec Fe(III) (0,6 mM de Fe^{3+} /g)	Conditions optimales : T = 20 °C, pH = 5,5, $[H_2O_2]_0$ = 17,6 mM, $[cat]_0$ = 0,3 $g.L^{-1}$, $[poll.]_0$ = 0,12 $mmol.L^{-1}$ $\rightarrow$ X_{COT} = 90 % après 120 min. de réaction sous irradiation UV. Activité catalytique plus élevée que le système homogène à quantité similaire de Fe^{3+} à pH = 3	Ohura et coll., 2013

3.3.3. Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de (ré)générer l'oxydant ou le catalyseur de la réaction de Fenton ou les deux. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode, H_2O_2 peut être électro-généré par la réduction de l'oxygène dissous ou Fe(III) réduit en Fe(II). A l'anode, Fe(II) peut être produit par l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique (Qiang et coll., 2003).

$$O_2 + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(I-69)}$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \text{(I-70)} \quad \Big\} \text{ cathode}$$
$$Fe_0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad \text{(I-71)} \quad \text{anode}$$

Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire in-situ les réactifs de la réaction de Fenton. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible (Yavuz, 2007).

4. Elimination du paracétamol par oxydation (photo et/ou électro-)Fenton en système homogène ou hétérogène

On trouve dans la littérature quelques exemples d'oxydation du paracétamol par la réaction Fenton, mais essentiellement en système homogène.

L'oxydation d'une solution de paracétamol (157 $mg.L^{-1}$) par un procédé photo-électro-Fenton a été étudiée par Almeida et coll. (2011). L'avantage de coupler ces deux procédés est que l'oxydant n'est par rajouté dans le système, mais électro-généré par la réaction I.56. L'installation utilisée comprend une cellule électrochimique munie d'une cathode à diffusion d'air et d'une anode de Pt, et un réacteur solaire avec collecteur parabolique (intensité d'irradiation UV de 32 $W.m^{-2}$). Les auteurs ont optimisé les paramètres de la réaction grâce à un plan d'expériences : courant de 5A, concentration en Fe^{2+} de 0,40 mM, et pH égal à 3,0. Ils ont ainsi atteint un taux de minéralisation du paracétamol de 75% pour une durée d'électrolyse de 120 min. Les principaux intermédiaires détectés par HPLC/UV sont

l'hydroquinone, la p-benzoquinone, le trihydroxybenzène, les dihydroxy- et tétrahydroxy-p-benzonquinone.

Duran et coll. (2011) ont étudié la dégradation du paracétamol dans un effluent modèle de station municipale par oxydation photo-Fenton homogène (en utilisant simultanément des lampes émettant dans l'UV-A et l'UV-C). Ils ont trouvé que la vitesse de minéralisation obéit à une loi cinétique de pseudo-premier ordre par rapport à la concentration de COT. Les constantes cinétiques expérimentales ont été identifiées à l'aide de réseaux de neurones. Dans les conditions optimales - débit de H_2O_2, alimenté en continu = 50 $mL.h^{-1}$ (pour un réacteur de 28 L), $[Fe^{2+}]$ = 2 ppm, pH = 2,5 et température = 40°C -, le taux de conversion des COT, DCO et BDO_5 a atteint respectivement 71,5%, 82,1% et 94,0% après 120 min. de réaction. La photolyse directe et la réaction moléculaire avec H_2O_2 contribuent à eux deux pour moins de 3,5% à ces performances.

Luna et coll. (2013) ont utilisé, sans justification détaillée, un lit fluidisé de billes de verre et de particules de SiO_2 comme réacteur pour l'oxydation du paracétamol par la réaction Fenton homogène. Ils ont observé que le processus réactionnel se déroule en deux étapes : une étape initiale rapide, suivie d'une étape plus lente. Ils ont établi une loi cinétique du second ordre prenant en compte l'effet de $[Fe^{2+}]$ et du rapport $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, qui permet de décrire avec une grande précision la dégradation du paracétamol pendant les 40 premières minutes de réaction. Selon ce modèle, une vitesse initiale rapide peut être obtenue en utilisant une concentration initiale de Fe^{2+} relativement élevée et un faible rapport $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$. Les principaux intermédiaires identifiés par SPME/GC-MS sont : l'hydroquinone, le benzaldéhyde, l'acide benzoïque et quelques acides non aromatiques.

5. Conclusion

En s'appuyant sur l'étude bibliographique effectuée, les procédés d'oxydation avancée, en particulier l'oxydation par le réactif de Fenton, sont bien applicables dans le cas des eaux polluées par des produits pharmaceutiques.

Le paracétamol est le médicament anti-inflammatoire le plus consommé dans le monde et malgré sa bonne biodégradabilité il est détecté dans les eaux en concentrations élevées par rapport aux autres polluants pharmaceutiques, d'où la nécessité de développer des techniques de traitement plus puissantes pour l'éliminer.

L'oxydation de ce composé par le réactif de Fenton a déjà été étudiée par plusieurs équipes de recherche qui ont obtenu des résultats encourageants, mais essentiellement en système homogène. L'oxydation Fenton hétérogène apparaît alors comme une alternative très intéressante pour le traitement des eaux polluées avec du paracétamol, permettant d'éviter (ou de limiter) la perte du métal catalytique et éventuellement de travailler à pH neutre. Pour mieux comprendre et quantifier l'efficacité du procédé hétérogène, la comparaison détaillée avec le système homogène est indispensable. Après la description des matériels et méthodes utilisés dans ce travail, la réaction homogène sera donc d'abord optimisée, puis deux types de catalyseurs hétérogènes seront étudiés successivement : des oxydes de fer et des zéolithes incorporant du fer.

Chapitre II
Moyens expérimentaux mis en œuvre

Ce chapitre décrit les techniques analytiques utilisées à la fois pour caractériser les mélanges réactionnels et les catalyseurs, ainsi que les propriétés de ces derniers.

1. Techniques analytiques

1.1. Méthodes d'analyse des solutions liquides

1.1.1. Chromatographie liquidehaute performance

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC en anglais) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Elle est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile.

Dans cette technique, un solvant ou un mélange de solvants (*phase mobile* ou *éluant*) parcourt une colonne contenant des particules poreuses (colonne remplie). Cette phase solide est appelée *phase stationnaire*. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange ou *solutés* sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé dans le temps appelé chromatogramme. En présence du fluide porteur seul, le signal est constant, constituant la *ligne de base* ; au passage de chaque soluté séparé, le signal enregistré par le détecteur approprié prend la forme d'un pic. Dans des conditions chromatographiques données, le *temps de rétention* (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté après une procédure de calibration.

1.1.1.1. Dosage du paracétamol

Des analyses HPLC/UV (figure II.1) ont été effectuées en routine pour évaluer la conversion du paracétamol.

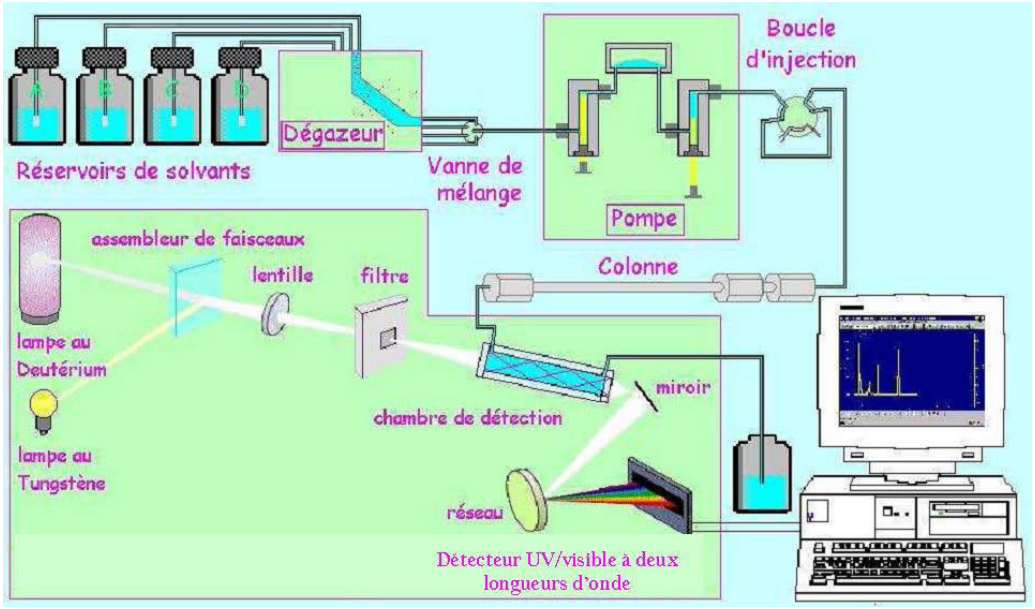


Figure II.1 - Schéma de principe de la chromatographie liquide avec détection UV/visible.

Nous avons utilisé une chaîne chromatographique Thermo Finnigan composée des éléments suivants :

- Dégazeur : SpectraSystem SCM1000
- Pompe d'injection : pompe quaternaire haute pression SpectraSystem P1000XR. Elle est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler :
    - *en mode isocratique*, c'est-à-dire avec un éluant de composition constante tout au long de l'analyse ; à l'aide d'une chaine chromatographique équipée d'une barrette de diodes disponible au début de l'étude, nous avons vérifié qu'une méthode isocratique permettait de séparer le paracétamol des intermédiaires d'oxydation (pas de co-élution pour ce pic) ;
    - *en mode gradient*, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants.

- Colonne chromatographique : ProntoSIL C18, AQ de dimensions 250 mm × 4 mm. Cette colonne, thermostatée à 30°C dans un four, est constituée de microparticules sphériques (5 µm) de silice greffées avec des chaînes alkyles à 18 carbones.
- Injecteur et passeur automatique d'échantillons : injecteur à boucle d'échantillonnage SpectraSystem AS3000. Ce système permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative en calibration externe. Pour les analyses, une boucle de 20 µL a été utilisée.
- Détecteur : détecteur UV/visible SpectraSystem UV2000 qui permet d'enregistrer l'absorbance à deux longueurs d'onde simultanément. La lampe deutérium est utilisée pour des longueurs d'ondes variant de 190-350 nm. Pour que ce type de détecteur soit utilisable, il faut que :
    - le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil : la figure II.2 montre le spectre d'absorbance du paracétamol avec un maximum autour de 250 nm ;
    - la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur ; c'est bien le cas pour l'éluant choisi, un mélange d'eau et d'acétonitrile.

L'acquisition et le traitement des chromatogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel CHROMQUEST 4.2.

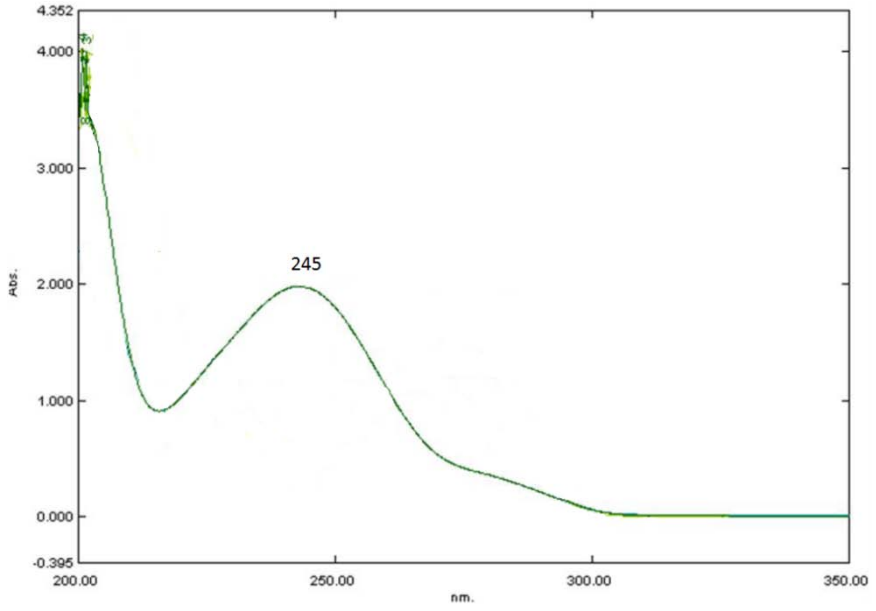


Figure II.2 – Spectre d'absorbance du paracétamol (Kondawar et coll., 2011).

Les analyses ont été conduites dans les conditions rassemblées dans le tableau II.1. La phase mobile utilisée est de l'eau, dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile. L'eau ultra pure est acidifiée pour avoir un pH de l'ordre de 2, afin d'éviter l'ionisation des nombreux groupes hydroxyles des composés phénoliques pendant l'analyse, ce qui améliore à la fois la résolution et la reproductibilité.

Phase mobile (Aqueux/Organique)	Eau ultra pure acidifiée par H_3PO_4 (pH=2,2) / Acétonitrile
Méthode d'élution utilisée	Isocratique
Composition volumique (Aqueux/Organique)	90/10
Débit d'éluant	1 $mL.min^{-1}$
Température de la colonne	30°C
Longueur d'onde utilisée pour la détection du paracétamol	254 nm
Durée de la méthode	10 min
Temps de rétention du paracétamol	7,4 min

Tableau II.1 - Méthode de séparation HPLC pour le suivi du paracétamol.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un étalonnage externe (une courbe de calibration caractéristique du paracétamol est présentée dans l'annexe A). La courbe de calibration est renouvelée avant chaque analyse des échantillons prélevés dans le réacteur. L'erreur relative de détermination de la concentration de paracétamol est inférieure à 1% pour des concentrations de paracétamol dans la gamme de concentrations de la droite de calibration. L'appareil est capable de détecter des concentrations de paracétamol de quelques dizaines de $\mu g.L^{-1}$.

1.1.1.2. Evaluation des intermédiaires réactionnels

Pour quelques essais particuliers avec différents catalyseurs, nous avons aussi essayé de déterminer et dans certains cas quantifier les intermédiaires formés lors de l'oxydation (photo-)Fenton hétérogène, par analyse HPLC/UV/MS.

Les analyses ont été réalisées sur une chaîne HPLC Accela 600 (Thermo Fisher), constituée d'une pompe à gradient quaternaire, d'un injecteur automatique thermostaté et d'un détecteur à barrettes de diodes avec cellule light pipe de 5 cm (figure II.3).



Figure II.3 – Chaîne HPLC/UV/MS Thermo Fisher.

Les séparations ont été effectuées à 40°C sur une colonne Luna PFP 2 (150 × 2 mm, 3 µm) obtenue auprès de la société Phenomenex.

La phase mobile, délivrée à 200 $\mu L.min^{-1}$, a consisté en un mélange d'eau (0,1% V/V d'acide formique) (éluant A) et d'acétonitrile (0,1% V/V d'acide formique) (éluant B) selon le gradient suivant : 0-10 min, 3% de B ; 10-30 min, 3-80% de B ; 30-35 min, 80% de B ; 35-36 min, 80-3% de B ; 36-42 min, 3% de B.

Grâce au dispositif à barrettes de diodes, plusieurs longueurs d'ondes (200-600 nm) ont pu être utilisées pour quantifier les composés non ionisables ou pour bénéficier d'une réponse linéaire (en l'absence de coélution).

Les analyses MS ont été réalisées en mode positif et négatif sur un spectromètre de masse de type Exactive (Thermo Fisher). Ce spectromètre comprend une source électrospray (ESI), une cellule de collision HCD et un analyseur Orbitrap à transformée de Fourier.

Les paramètres principaux étaient :

- Tension du cône : 3,00 KV (mode positif) ; - 3,00 KV (mode négatif)
- Température du capillaire d'entrée : 350°C
- Débit du gaz principal de désolvatation : 50 (unités arbitraires)
- Débit du gaz auxiliaire de désolvatation : 20 (unités arbitraires)
- Gamme de masses : 50 à 600 m/z
- Résolution : 100 000 (à la masse m/z 200)

- Fréquence d'acquisition : 1 Hz
- Temps de remplissage maximum de la trappe : 100 ms
- Nombre maximum d'ions dans la trappe : 3.106 ions

Les spectres de masses ont été acquis et traités (prévision des formules brutes) à l'aide du logiciel Xcalibur (version 2.0, Thermo Fisher) et du logiciel MetAlign (version 041011, Arjen Lommen) pour l'élimination du bruit et l'extraction des ions.

Ces analyses ont été effectuées par David Riboul au LGC.

1.1.2. Mesure du carbone organique total (COT)

Cette mesure permet de déterminer la pollution organique résiduelle présente en solution après le traitement oxydatif. Le carbone total (TC) est analysé par combustion catalytique à haute température de l'échantillon, produisant du CO_2 quantifié par spectrométrie infrarouge.

L'échantillon aqueux contenant aussi du carbone inorganique (IC) sous la forme de carbonate (CO_3^{2-}), d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et de dihydrogénocarbonate (H_2CO_3), il est nécessaire soit d'en mesurer séparément la quantité (principe de la mesure TC-IC utilisée ici), soit d'éliminer ce carbone inorganique avant la mesure de TC par acidification préalable et dégazage sous balayage d'azote (principe de la mesure NPOC pour *Non Purgeable Organic Carbon* qui a pour inconvénient d'éliminer aussi les composés organiques volatils). Dans notre cas (le premier), le carbone organique total (COT) est obtenu par différence entre TC et IC.

L'équipement utilisé pour ces mesures (analyseur TOC-L Shimadzu) est représenté sur la figure II.4.



Figure II.4 - Analyseur de carbone TOC-L Shimadzu.

Le principe des mesures TC-IC est décrit ci-dessous, chaque échantillon subissant donc deux analyses séparées :

Mesure du carbone total – TC :

L'échantillon est oxydé en totalité en CO_2 par combustion à 680°C grâce à un catalyseur à base de platine. Ce catalyseur est balayé en permanence par de l'air synthétique de grande pureté (qualité instrument 5.0), qui entraine le CO_2 provenant de l'échantillon vers le détecteur infrarouge (après déshumidification du gaz).

Mesure du carbone inorganique – IC :

Dans la seringue contenant l'échantillon est ajouté de l'acide HCl 2N qui transforme les ions carbonates et bicarbonates en dioxyde de carbone. La seringue est purgée avec l'air synthétique et le gaz contenant le CO_2 libéré est envoyé vers un déshumidificateur, puis vers le détecteur infra-rouge.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un étalonnage externe. Des gammes étalons de paracétamol d'une part (1,3-31,4 $mg.L^{-1}$ correspondant à des valeurs de COT de 0,8-19,9 $mg.L^{-1}$) et de carbonate et bicarbonate de sodium d'autre part (0,25-2,0 $mg.L^{-1}$) ont été utilisées pour les calibrations en carbone total et carbone inorganique (annexe B).

En configuration standard, chaque mesure est effectuée jusqu'à trois fois par l'appareil si le coefficient de variation entre deux mesures est supérieur à 2% et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches.

Les limites de détection de l'appareil indiquées par le fournisseur sont : pour la mesure de TC - 50 $\mu g.L^{-1}$ et pour la mesure de l'IC - 4 $\mu g.L^{-1}$. Dans le cas du paracétamol, les concentrations de TC les plus faibles quantifiées sont de l'ordre de 0,53 $mg.L^{-1}$ avec un pourcentage d'erreur entre deux mesures successives de 0,7 %.

1.1.3. Consommation de H_2O_2 par titration colorimétrique

La concentration de H_2O_2 en milieu aqueux peut être déterminée par titration avec du permanganate de potassium en présence d'acide sulfurique (la standardisation de la solution de permanganate de potassium est indiquée dans l'annexe C). Cette réaction rapide suit l'équation II.1.

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \qquad \text{(II.1)}$$

L'ion permanganate MnO_4^- a une couleur violette prononcée, tandis que l'ion manganèse Mn^{2+} est incolore. Par conséquent, le moindre changement de couleur indique que le permanganate a été ajouté en excès. A partir du volume de MnO_4^- ajouté jusqu'à la coloration, on obtient le nombre de moles de H_2O_2 résiduel selon l'équation II.2.

$$n_{H_2O_2} = \frac{5}{2} \cdot C_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-} \qquad \text{(II.2)}$$

On peut donc en déduire la consommation de H_2O_2 au cours de la réaction.

La répétabilité des analyses (sur trois échantillons) donne une déviation standard de moins de 2%. Cette technique permet de mesurer des concentrations de H_2O_2 supérieures à 1 mmol.L^{-1}.

1.1.4. Teneur en métaux par analyse ICP-AES

Au cours des expériences avec les catalyseurs solides, en particulier à pH acide, une partie du fer passe en solution et pourrait catalyser la réaction homogène. Cette concentration de fer lixivié peut être mesurée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ou ICP-AES de l'anglais *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*).

Le principe de mesure est le suivant : l'échantillon liquide est transformé en aérosol (composé de gouttelettes microniques) par un nébuliseur. Cet aérosol est ensuite envoyé dans une torche à plasma d'argon à une température de l'ordre de 6000 à 10000°C. Cette dernière doit être suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, l'intensité lumineuse étant directement proportionnelle à la quantité de l'élément présent dans l'échantillon, ce qui permet une analyse quantitative. Une calibration doit donc être réalisée.

Cette analyse a également été utilisée pour vérifier la teneur en fer des catalyseurs supportés sur zéolithes. Dans ce cas, il a fallu procéder à une mise en solution préalable du fer, obtenue par lixiviation acide et à chaud (120°C) de 0,15 g d'échantillon de Fe/zéolithe dans 5 mL de HNO_3 à 15 mol.L^{-1} jusqu'à décoloration complète du résidu (96 heures).

Les analyses ont été réalisées par Marie-Line De Solan Bethmale sur un spectromètre Ultima2 (HORIBA Jobin Yvon) au Service Analyse et Procédés du LGC.

La limite de détection de la méthode utilisée pour doser le fer est < 1 µg.L^{-1}. La limite de quantification est de 10 µg.L^{-1}.

1.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs solides

1.2.1. Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallins (mono- ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des cristallites.

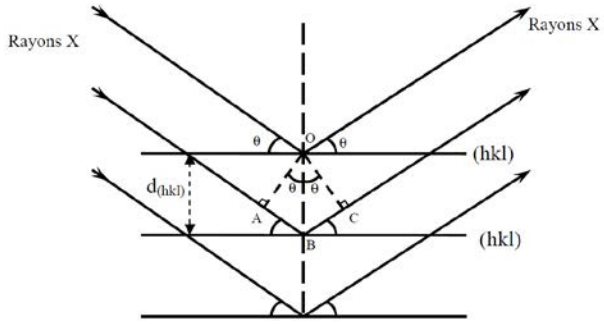


Figure II-5. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (cf. figure II-5). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \qquad \text{(II.3)}$$

où $d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance séparant les plans d'indice (hkl), θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n est l'ordre de la réfraction et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ pour lesquelles le matériau diffracte.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indices (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (cartes *ICDD* pour *International Centre for Diffraction Data*).

Le calcul de la taille des cristallites a pu se faire grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'évaluation de l'élargissement des pics de diffraction :

$$L_{(hkl)} = k \cdot \lambda / (\beta_e \cdot cos\Theta_{(hkl)}) \qquad \text{(II.4)}$$

où $L_{(hkl)}$ est le diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl), k est un facteur de forme (il vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope), λ est la longueur d'onde des rayons X, β_e est la largeur de la raie (hkl) considérée, et $\Theta_{(hkl)}$ est l'angle de diffraction de la raie (hkl).

La diffractométrie de rayons X (DRX) a été utilisée pour vérifier la présence d'impuretés cristallines dans les catalyseurs solides et calculer la taille des cristallites par la méthode de Scherrer. Les poudres ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre thêta/thêta Pro MPD (PANalytical) équipé d'un détecteur rapide X'Celerator. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle 2Θ 5 -70° avec un pas de 0,017°.

Ces analyses ont été effectuées par Laure Vendier au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC Toulouse).

1.2.2. Porosimétrie multi-gaz

La mesure de la surface spécifique des catalyseurs solides a été réalisée avec un porosimètre multi-gaz ASAP 2010 M commercialisé par la société Micromeritics. La mesure est basée sur l'application de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) qui repose sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de

la pression du système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide (77 K). Le traitement de cette isotherme d'adsorption permet de déterminer la quantité de gaz adsorbée en monocouche, puis de calculer l'aire de cette monocouche et donc la surface spécifique du solide.

Pour le cas des solides poreux comme les zéolithes, la porosimétrie à gaz permet aussi de caractériser cette porosité dans les domaines micro- et mésoporeux, c'est-à-dire pour des diamètres de pore inférieurs à 2 nm et compris entre 2 et 50 nm, respectivement.

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à $p/p_0 = 0,98$. Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro- et mésoporeux. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda) et le volume microporeux d'après le modèle de Horvath-Kawazoe.

Ces mesures ont été réalisées par Gwenaëlle Raimbeaux au SAP-LGC.

1.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDX)

1.2.3.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du μm^3, dépend de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisé. L'analyse chimique par EDX (*Energy Dispersive X-ray*) consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de

réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre de raies (en réalité une succession de pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est en théorie quantitative. Cependant interviennent des facteurs de correction qui dépendent des paramètres expérimentaux (énergie du faisceau incident, angle d'échappement...), de la composition et de la structure (porosité) de l'échantillon, et qu'il est donc difficile de calculer. C'est pourquoi on parle plus souvent d'analyse semi-quantitative.

La limite de détection se situe aux alentours de 0,1% à 1% de concentration (pour les éléments à poids atomique moyens ou légers et sauf superposition malheureuse de pics caractéristiques). Les détecteurs actuels permettent de détecter les éléments légers (C, O, N,...)

1.2.3.2. Préparation des échantillons et protocole d'analyse

On disperse la poudre de catalyseur sur une pastille adhésive de carbone placée sur un support d'échantillon. Les conditions de travail pour l'analyse EDX sont les suivantes : tension d'accélération de 20 kV, distance de travail fixée à 19 mm. On vérifie que le temps mort (durée pendant laquelle le détecteur traite une impulsion et ne peut pas accepter de nouveau photon) est compris entre 15 et 30% du temps total.

La composition de chaque échantillon est mesurée 2 fois au minimum en sélectionnant différents points ou surfaces, présents dans la poudre.

Comme indiqué plus haut, ces analyses restent cependant semi-quantitatives car pour une étude quantitative, il faudrait avoir un échantillon plan, poli et massif (non poreux).

Les images MEB ont été réalisées par Marie-Line de Solan Bethmale (SAP-LGC) sur un MEB Léo 435 VP muni d'un détecteur EDX (Système INCA, Oxford Instrument).

1.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET) et microanalyse (EDX)

Pour obtenir des informations supplémentaires et des résolutions d'image plus élevées, la technique d'imagerie électronique à transmission a aussi été utilisée. Elle consiste à observer un échantillon suffisamment fin (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) pour pouvoir être traversé par un faisceau d'électrons. Tout comme pour le MEB, cette

méthode peut être aussi couplée avec la microanalyse EDX, mais avec une meilleure résolution car on analyse dans ce cas une épaisseur d'échantillon très faible.

Une micro-coupe des particules de catalyseurs a été effectuée après inclusion dans une résine au Centre de Microscopie Électronique Appliquée à la Biologie (Toulouse). Les images MET de ces coupes ont été réalisées par Laurent Weingarten (TEMSCAN-UPS Toulouse) sur un MET JEOL Jsm 2100F équipé d'un canon à émission de champ à 200 kV et muni d'un détecteur SDD Brucker pour l'analyse X.

1.2.5. Granulométrie laser

Cette technique permet de mesurer la distribution de taille des particules d'une poudre ou d'une suspension par diffraction laser.

1.2.5.1. Principe

Le principe de la mesure repose sur la capacité des particules à diffracter, réfracter, réfléchir, absorber et transmettre la lumière. La détection de l'interaction entre une suspension de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau (cf. figure II.6). Ensuite, le spectre des angles de diffraction est traité grâce à des algorithmes de traitement du signal qui permettent de le convertir en distribution granulométrique.

La théorie qui sous-tend ce traitement est la théorie de Mie. Elle part du postulat que, plus la taille des particules est grande, plus l'intensité du rayon diffusé aux petits angles est importante et inversement. De ce fait, elle implique la connaissance de l'indice de réfraction des particules et de la phase continue ainsi que de leur indice d'absorption.

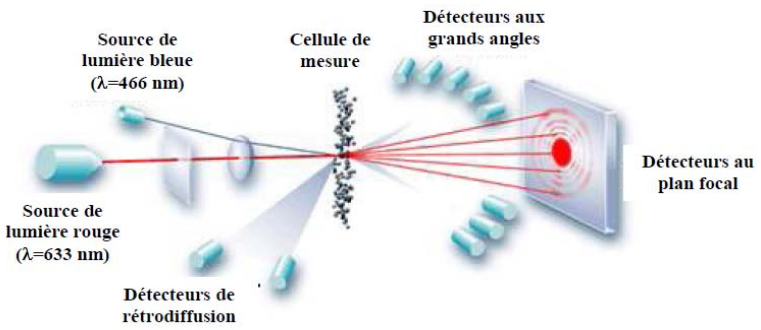


Figure II.6 - Principe de mesure granulométrique par diffraction laser.

1.2.5.2. Protocole de mesure

Le granulomètre laser utilisé est un Mastersizer 2000 de la société Malvern Instruments, dont la plage de mesure s'étend de 0,02 µm à 2 mm. Les analyses ont été effectuées par Christine Rey Rouch (SAP-LGC).

Les particules sont mises en suspension dans l'eau à l'aide du répartiteur Hydro 2000S. La vitesse de mise en circulation est de 1750 tr/min. Les indices de réfraction et d'absorption utilisés pour les zéolithes sont respectivement 1,503 et 0,1, et pour les oxydes de fer 2,94 et 1.

1.2.6. Méthode de mesure du pH au point de charge nulle

Le pH au point de charge nulle d'un solide (pH_{PZC} ou *pH at the point of zero charge* en anglais) se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique de la surface du solide et de connaître selon le pH de la solution quelle charge de surface nette il va présenter (cette propriété pouvant influencer par exemple l'adsorption d'une molécule sur le solide si elle se présente sous forme ionique). La mesure de pH_{PZC} a été réalisée pour les oxydes de fer de type magnétite et maghémite.

La méthode utilisée est inspirée des travaux de Noh and Schwarz (Noh and Schwarz, 1989). Quatre solutions à différentes concentrations de solide, comprises entre 4 et 10 $g.L^{-1}$, ont d'abord été préparées. On fait barboter de l'azote dans les suspensions, ensuite laissées 24 heures sous agitation à température ambiante. Chaque échantillon est alors filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon à 0,2 µm et une mesure du pH est effectuée. Au-delà d'une certaine concentration de solide, le pH ainsi obtenu tend vers une valeur unique, qui correspond au pH au point de charge nulle.

1.2.7. Chimisorption de CO

Pour déterminer la dispersion du fer à la surface des catalyseurs zéolithiques et la taille des cristallites associées, la chimisorption de monoxyde de carbone a été utilisée. Contrairement à la physisorption utilisée pour déterminer les propriétés texturales des solides (voir § 1.2.2.), la chimisorption implique qu'une liaison chimique se forme entre l'espèce

adsorbée et un ou plusieurs atomes superficiels du solide. Elle est donc le plus souvent irréversible. Une large gamme de métaux adsorbe le CO en formant des liaisons mono- ou bi-atomiques. Connaissant la stœchiométrie de la réaction, le nombre de molécules de CO chimisorbées par gramme de catalyseur fournit la concentration métallique d'atomes de surface et la dispersion, définie comme le pourcentage d'atomes métalliques présents en surface (donc accessibles). Le métal doit être préalablement réduit pour réagir avec CO.

La procédure adoptée pour la mesure de la dispersion du fer est adaptée de Moreno-Castilla et coll. (1995) et Park et coll. (2010). Après dégazage à 200°C puis 400°C pendant respectivement 30 min et 1 h, le catalyseur (0,4-0,5 g) est réduit sous H_2 à 450°C pendant 12 h (rampe de 5°C.min^{-1}), puis remis sous vide 1 h à 400°C avant refroidissement à 35°C. La chimisorption est réalisée à cette température : une première isotherme est réalisée, puis répétée après évacuation à la température d'analyse pour éliminer les espèces faiblement adsorbées (physisorbées). La différence entre les deux isothermes représente la quantité de gaz chimisorbée. Enfin l'échantillon est dégazé et ré-oxydé à 450°C sous O_2 pour déterminer la quantité de métal préalablement réduite.

En faisant l'hypothèse d'une stœchiométrie Fe:CO = 2:1, la dispersion du métal peut être calculée selon :

$$D = \frac{1{,}117 \cdot X}{W \cdot f} \qquad \text{(II.5)}$$

où D est la dispersion du métal (%), X est la quantité de CO chimisorbée (µmol.g^{-1}), W est le pourcentage massique de Fe dans le solide, f est la fraction de fer réduite déterminée par titration à l'oxygène.

Le diamètre des cristallites (d_c) supposées sphériques et de diamètre uniforme est calculée selon :

$$d_c = \frac{96}{D} \qquad \text{(II.6)}$$

avec d_c en nm et D en %.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil ASAP 2010 C (Micromeritics) par Pascale Mascunan (IRCELyon).

1.2.8. Analyses de carbone

En complément de la phase liquide, des analyses de carbone ont été également effectuées sur les catalyseurs supportés sur matériau adsorbant, de façon à calculer un taux de minéralisation global.

Une combustion totale du prélèvement analytique (20-200 mg) est réalisée à 1350°C sous courant d'oxygène dans un four horizontal. Le carbone est transformé en CO_2, quantifié par un analyseur infrarouge. La gamme de dosage s'étend de 50 ppm à 10% et l'erreur relative de mesure est de 10%.

Ces mesures ont été réalisées sur un analyseur LECO SC144 par Patrick Jame (Service Central d'Analyse du CNRS, Institut des Sciences Analytiques).

2. Polluant, catalyseurs et oxydant étudiés

2.1. Polluant pharmaceutique : le paracétamol

Rappelons que le paracétamol, encore connu sous le nom d'acétaminophène, est la substance active de nombreux médicaments, seule ou en combinaison, pour le soulagement de la fièvre, des maux de tête et de certaines douleurs mineures. En France, c'est la molécule la plus utilisée, avec une consommation annuelle dépassant 3300 tonnes par an (Besse et Garric, 2008). Bien qu'elle soit facilement biodégradable, elle est retrouvée dans les fleuves et les rivières, le plus souvenant autour de la centaine de $ng.L^{-1}$, mais des concentrations allant jusqu'à 250 $\mu g.L^{-1}$ ont été détectées en France (Coetsier, 2009), jusqu'à 6 $\mu g.L^{-1}$ dans les effluents des stations de traitement des eaux usées en Europe (Ternes, 1998), jusqu'à 10 $\mu g.L^{-1}$ dans les eaux naturelles aux Etats-Unis (Kolpin et coll., 1999-2000), et jusqu'à 670 $\mu g.L^{-1}$ dans une station d'épuration du Michigan (Gao et coll., 2012). Si l'on considère un facteur de sûreté de 1000, sa concentration prédite sans effets (PNEC) est de 1 $\mu g.L^{-1}$ (Lardy-Fontan, 2008).

Dans les différentes études décrites dans ce manuscrit, des solutions à 100 $mg.L^{-1}$ de paracétamol dans l'eau osmosée ont été utilisées. Cette concentration, très supérieure au niveau de pollution usuel, a été choisie pour des raisons de facilité analytique car nous ne disposons pas des techniques permettant de suivre les produits organiques à l'état de traces. Il

est clair qu'après la sélection du procédé basé sur nos résultats il faudrait pour le valider reprendre quelques essais à très faible concentration.

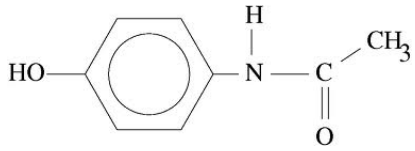
Structure chimique		Référence
	$C_8H_9NO_2$	
Dimensions	8,4Å × 4,1 Å × 1,5 Å	Mestre et coll., 2011
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	151,16	
Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$)	14 (à 20°C)	Jones et coll., 2002
Log Kow	0,49	Granberg et Rasmuson, 1999
pKa	9,5	Jones et coll., 2002

Tableau II.2 - Propriétés physico-chimiques du paracétamol. Ka : constante de dissociation acide, Kow : coefficient de partage octanol/eau.

2.2. Catalyseurs solubles

Pour effectuer les expériences d'oxydation (photo-) Fenton en système homogène, deux sels de fer ont été utilisés : $FeSO_4.7H_2O$ (Sigma ≥ 99 %) comme source d'ions Fe^{2+} et $FeCl_3.6H_2O$ (Sigma ≥ 99 %) comme source d'ions Fe^{3+}.

2.3. Catalyseurs solides

Au cours des expériences d'oxydation (photo-)Fenton hétérogène, différents catalyseurs solides ont été étudiés : minerais d'oxyde de fer et zéolithes incorporant du fer.

2.3.1. Minerais d'oxyde de fer

Cinq poudres de catalyseur ont été étudiées : MGN1 (particules de Fe_3O_4< 50 nm, pureté ≥ 98%, Sigma-Aldrich), MGN2 (particules de Fe_3O_4 < 5 µm, pureté de 95%, Sigma-Aldrich), MGM (particules de γ-Fe_2O_3< 50 nm, Sigma-Aldrich), HEM1 (particules de α-Fe_2O_3 20-60 nm, pureté ≥ 98%, Alfa Aesar) et HEM2 (particules de α-Fe_2O_3< 5 µm, pureté ≥ 99%, Sigma-Aldrich).

Les diffractogrammes X de ces oxydes de fer sont présentés dans la figure II.7. Leur identification montre que les poudres de Fe_3O_4 correspondent à de la magnétite sans autre impureté cristalline (cartes ICDD 00-001-1111 et 01-085-1436, respectivement). Pour la poudre de γ-Fe_2O_3 nanostructurée, on retrouve uniquement une phase maghémite (carte ICDD 00-039-1346) et pour les poudres de α-Fe_2O_3 une phase hématite (cartes ICDD 01-089-0598 et 00-024-0072). Il faut cependant noter que magnétite et maghémite ne peuvent pas être facilement différenciées par l'analyse DRX car elles ont la même structure cubique et leurs paramètres de maille sont presque identiques.

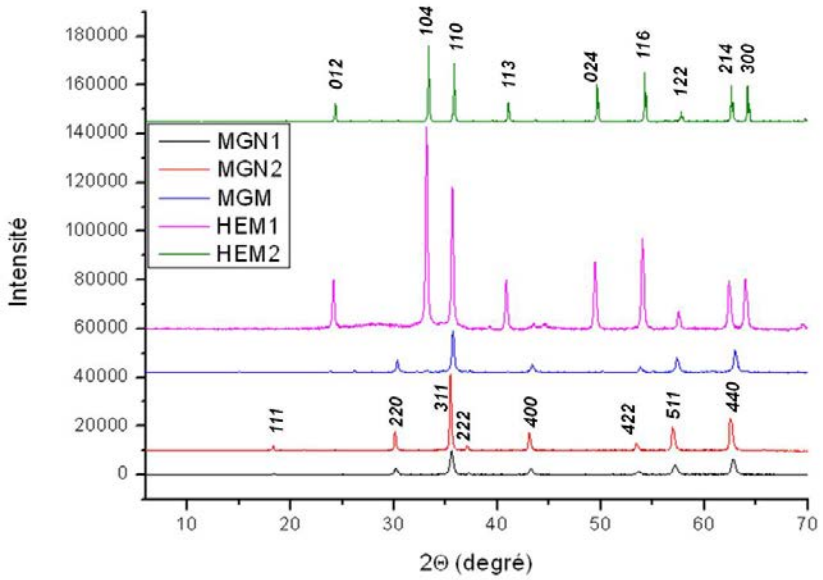


Figure II.7 - Diffractogrammes X des catalyseurs d'oxydes de fer.

Les pics de diffraction de MGN1 sont plus larges et avec une intensité plus faible par rapport à MGN2, ce qui confirme que ses cristallites sont plus petits. Leur taille moyenne (d_c) a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de plus forte intensité en utilisant

l'équation de Scherrer, ce qui conduit à un rapport d'environ 2 entre les deux poudres de magnétite.

Le diamètre élémentaire des particules (d_{ep}) peut être également calculé à partir de la surface spécifique BET (S_{BET}) en supposant une forme sphérique : $d_{ep} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho}$ où ρ représente la densité de l'oxyde. Toutes ces propriétés sont indiquées dans le tableau II.3. Pour MGN1, MGM, HEM1 et HEM2 les mesures de taille de cristallites (DRX) et de particules élémentaires (BET) sont en bon accord, confirmant que ces dernières sont sous forme de cristallites individuelles. Inversement, on peut conclure que MGN2 est composé de grains polycristallins submicroniques.

Oxyde	***Formule chimique***	$d_{c,RX}$ ***[nm]***[a]	S_{BET} ***[m²/g]***	d_{ep} ***[nm]***[b]	d_{43} ***[µm]***[c]	***%Fe [%wt]***[d]	pH_{pzc}[e]
MGN1	Fe_3O_4	29	39,6 (+/- 0,3)	29	93,8	67,5	6,2 (+/- 0,1)
MGN2	Fe_3O_4	67	5,84 (+/- 0,07)	208	10,7	69,7	7,4 (+/- 0,1)
MGM	γ-Fe_2O_3	48	35,2 (+/- 0,3)	35	4,2	69,2	4,6 (+/- 0,1)
HEM1	α-Fe_2O_3	47	25,4 (+/- 0,06)	45	52,0	69,2	-
HEM2	α-Fe_2O_3	225	4,94 (+/- 0,01)	231	12,3	69,7	-

[a]diamètre moyen des cristallites, calculé d'après le diagramme de diffraction X en utilisant l'équation de Scherrer

[b]diamètre moyen des grains élémentaires, calculé à partir de S_{BET} en supposant une forme sphérique

[c]diamètre moyen en volume des agglomérats en solution, mesuré par diffraction laser

[d] données établies par le fournisseur (par titration avec $Na_2S_2O_3$) - valeurs théoriques pour la magnétite et pour les hématite et maghémite : respectivement, 72,4% et 69,9%

[e] pH au point de charge nulle, obtenu par méthode de titration à masse de solide croissante.

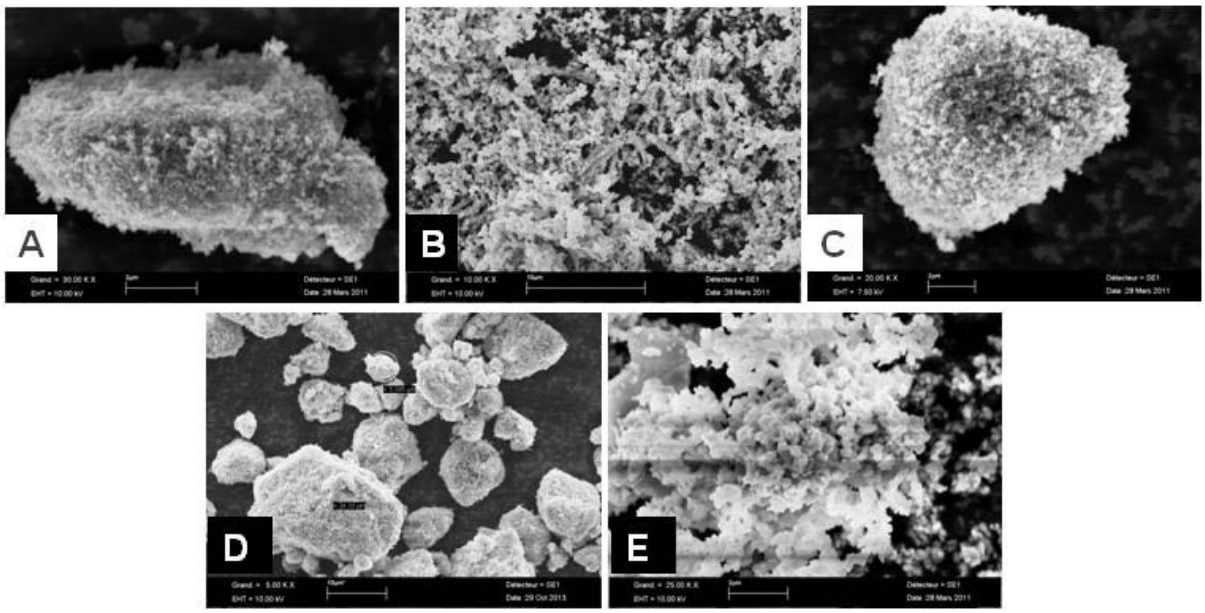
Tableau II.3 – propriétés physico-chimiques des catalyseurs d'oxyde de fer.

Les observations au MEB confirment que MGN2 et HEM2 sont des poudres homogènes, formées de petits grains arrondis de diamètres respectifs 200 nm et 300 nm environ (figure II.8B et II.8E). MGN1, MGM et HEM1 (figure II.8A, IV.8C et II.8D) sont des poudres polydispersées, constituées d'agglomérats poreux, allant jusqu'à 100, 50 et 25 µm, respectivement.

L'analyse granulométrique de la suspension de MGN1 dans l'eau osmosée montre une large distribution monomodale (2-300 µm), tandis que pour MGN2 et MGM on observe deux modes distincts mais de contributions très différentes, la plupart des agglomérats étant

compris entre 1 et 10 µm. Pour les poudres HEM1 et HEM2, la contribution du 2e mode est plus marquée (et une 3e classe apparaît), mais la majorité des agglomérats sont aussi autour de la dizaine de microns. La mise en suspension de MGM1 ne permet donc pas de casser les agglomérats observés au MEB.

Le diamètre moyen en volume (d_{43}) est également donné dans le tableau II.3 et les distributions granulométriques sont présentées dans l'Annexe D.



Figures II.8 – Images MEB de (A) MGN1, (B) MGN2, (C), MGM, (D) HEM1 et (E) HEM2.

2.3.2. Zéolithes incorporant du fer

Deux zéolithes « dopées » au fer ont aussi été étudiées comme catalyseurs de la réaction Fenton hétérogène : la première de type ZSM-5 (Fe/MFI) et la seconde de type bêta (Fe/BEA).

Le réseau poreux de la zéolithe ZSM-5 est tridimensionnel et composé de deux groupes de canaux (figure II.9A) : des canaux droits et des canaux sinusoïdaux interconnectés. Les canaux rectilignes ont une section de 5,4 Å × 5,6 Å et sont reliés par un faisceau perpendiculaire de canaux sinusoïdaux de section d'ouverture 5,1 Å × 5,5 Å et de 4,6 Å de long.

La zéolithe bêta présente un réseau de canaux tridimensionnels très complexe, formé par l'interconnexion de canaux rectilignes orthogonaux de section d'ouverture 7,7 Å × 6,6 Å et de canaux tortueux (5,6 Å × 5,6 Å) perpendiculaires aux deux autres (figure II.9B).

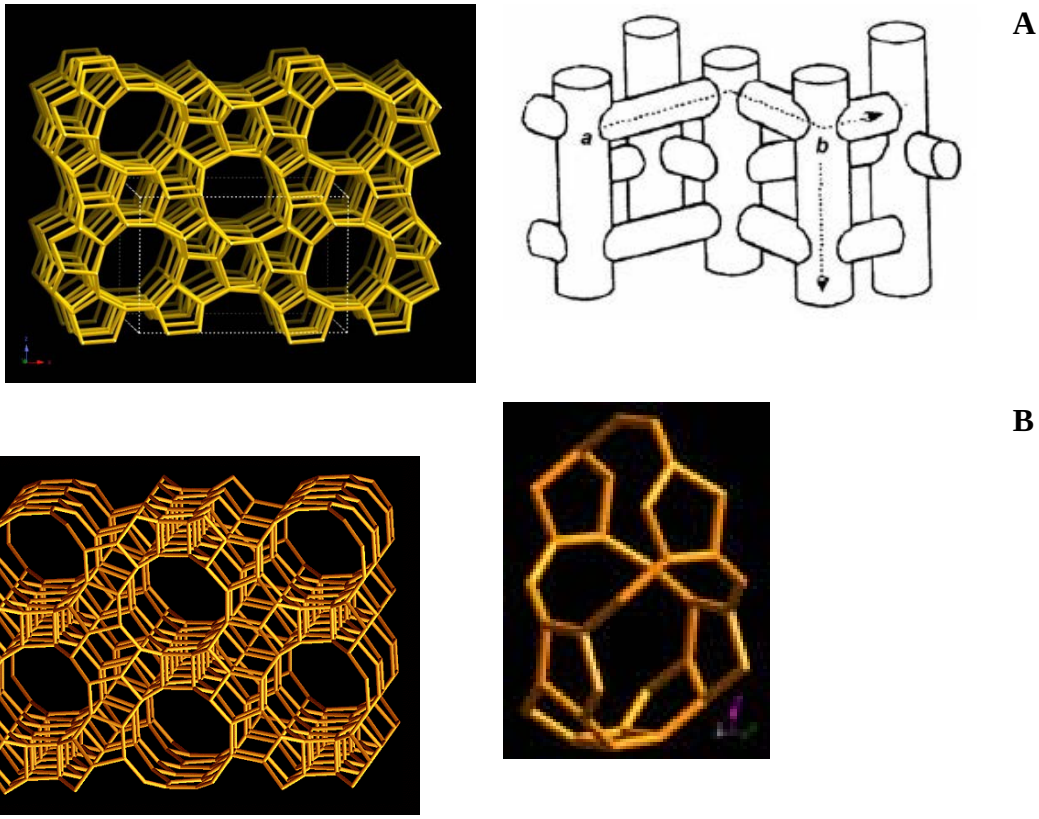
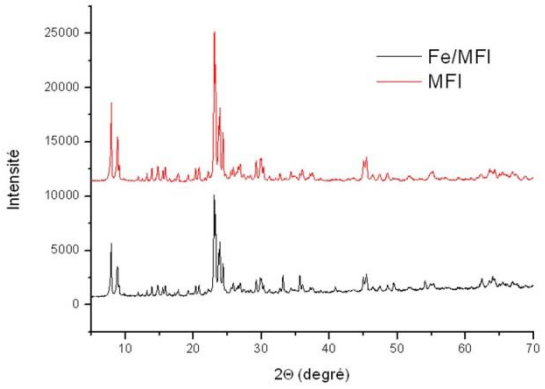


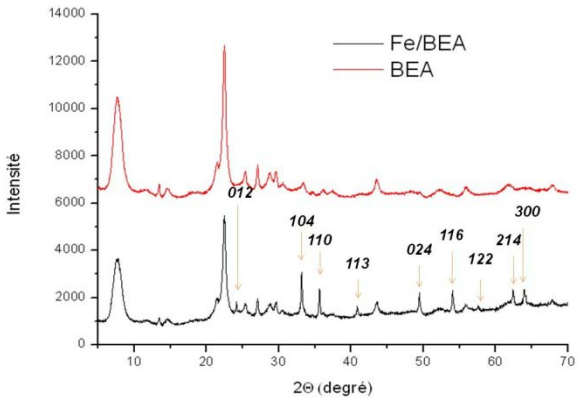
Figure II.9 – Structure des zéolithes (A) ZSM-5 et (B) bêta (http://www.iza-structure.org/databases/).

Les catalyseurs, fournis par la société Süd-Chemie, contiennent chacun des quantités de fer équivalentes à 5% en masse d'oxyde Fe_2O_3. Selon la méthode d'incorporation (imprégnation, échange ionique, synthèse directe …), le fer peut se situer soit dans la charpente de la zéolithe, soit sous forme de cations sur les sites d'échange dans les canaux, soit encore sous forme de microparticules d'oxydes (Fechete et coll., 2012). Les diffractogrammes X des deux catalyseurs au fer, ainsi que ceux des supports correspondants (MFI et BEA), sont représentés figure II.10. Pour Fe/BEA, on retrouve en plus de la signature du support zéolithique les pics caractéristiques de l'hématite (carte ICDD 01-086-2368). L'application de l'équation de Scherrer conduit à un diamètre moyen des cristallites déposées (d_c) de 60 nm environ. Par contre, le diffractogramme de Fe/MFI ne se distingue pas de celui

du support non dopé, ce qui pourrait s'expliquer soit par une incorporation intime du fer dans/sur la structure, soit par une taille bien plus faible des cristallites d'oxyde.



A



B

Figure II.10 - Diffractogrammes X des zéolithes avec et sans fer : (A) ZSM-5, (B) bêta (sur la seconde les pics caractéristiques de l'hématite sont mis en évidence).

Pour le confirmer, des analyses complémentaires ont été réalisées : observation au MET/EDX des particules (figure II.11) et chimisorption de CO réalisée à 195 K après réduction du catalyseur sous hydrogène (à 450°C, conduisant à la réduction de 65% des espèces). Pour cette dernière analyse (voir §1.2.7), on a admis une chimisorption biatomique de CO sur les atomes de fer, soit un rapport CO:Fe = 1:2, pour calculer la dispersion du métal et la taille des cristallites correspondants (Moreno-Castilla et coll., 1995 ; Park et coll., 2010).

L'observation au MET de Fe/BEA montre de larges particules de Fe_2O_3, de plusieurs centaines de nanomètres, bien distinctes des grains de zéolithe. Pour Fe/MFI, on retrouve aussi quelques agglomérats riches en fer, mais de quelques dizaines de nanomètres seulement.

La chimisorption de CO confirme encore ces différences, avec un rapport de taille proche de 50 entre les cristallites métalliques des deux catalyseurs (cf. tableau II.4).

Concernant les propriétés texturales, la ZSM-5 est essentiellement microporeuse, mais on retrouve une mésoporosité élevée pour la zéolithe bêta. L'ajout de fer à 5% d'équivalent oxyde réduit ce volume poreux de 12% environ pour chacune.

Label	***Support***	***%Fe*[a]**	***$d_{c,\,RX}$ [nm]*[b]**	***$d_{c,\,CO}$ [nm]*[c]**	***S_{BET} [m^2/g]*[d]**	***$V_{méso}$ [cm^3/g]*[d]**	***V_{micro} [cm^3/g]*[d]**	***V_{total} [cm^3/g]*[d]**	***d_{43} [µm]*[e]**
Fe/MFI *(Fe-SH-27)	ZSM-5 SiO_2/Al_2O_3 = 27	3,4 (3,6)	phase Fe_2O_3 non visible	4	329	0,05	0,13	0,18	7,9
Fe/BEA *(Fe-BEA-25)	bêta SiO_2/Al_2O_3 = 25	3,4 (3,1)	62	173	486	0,3	0,19	0,58	20,4
MFI *(H-MFI-27)	ZSM-5 SiO_2/Al_2O_3 = 27	-	-	-	377	0,04	0,15	0,19	21,9
BEA *(H-BEA-25)	bêta SiO_2/Al_2O_3 = 25	-	-	-	554	0,34	0,22	0,67	21,9

*nom commercial

[a] estimé à partir de l'analyse de lixiviats acides par ICP-AES (entre parenthèses, valeur du fournisseur calculée à partir de la quantité équivalente d'oxyde Fe_2O_3)

[b] diamètre moyen des cristallites de Fe_2O_3 calculé d'après le diagramme de diffraction X en utilisant l'équation de Scherrer

[c] diamètre moyen des cristallites métalliques calculé d'après la chimisorption de CO

[d] surface spécifique, volumes mésoporeux (méthode BJH), microporeux (méthode HK) et total (valeur à p/p_0 = 0,99) mesurés par porosimétrie à gaz (N_2)

[e] diamètre moyen en volume des particules en suspension, mesuré par diffraction laser

Tableau II.4 – Propriétés physico-chimiques des zéolithes avec et sans fer.

La suspension de (Fe/)MFI dans l'eau osmosée présente une distribution avec un mode principal, centrée sur 4 à 10 µm et s'étendant de 0,5 à 30 µm, mais aussi quelques agglomérats (moins de 10% en volume) jusqu'à plusieurs centaines de µm. La distribution de la zéolithe (Fe/)BEA présente essentiellement deux modes différents (pics à 4-5 µm et 30-40 µm) avec un diamètre de particules compris entre 1 et 100 µm. Le diamètre moyen en volume (d_{43}) de ces suspensions est également indiqué dans le tableau II.4 et les distributions granulométriques sont fournies dans l'annexe E.

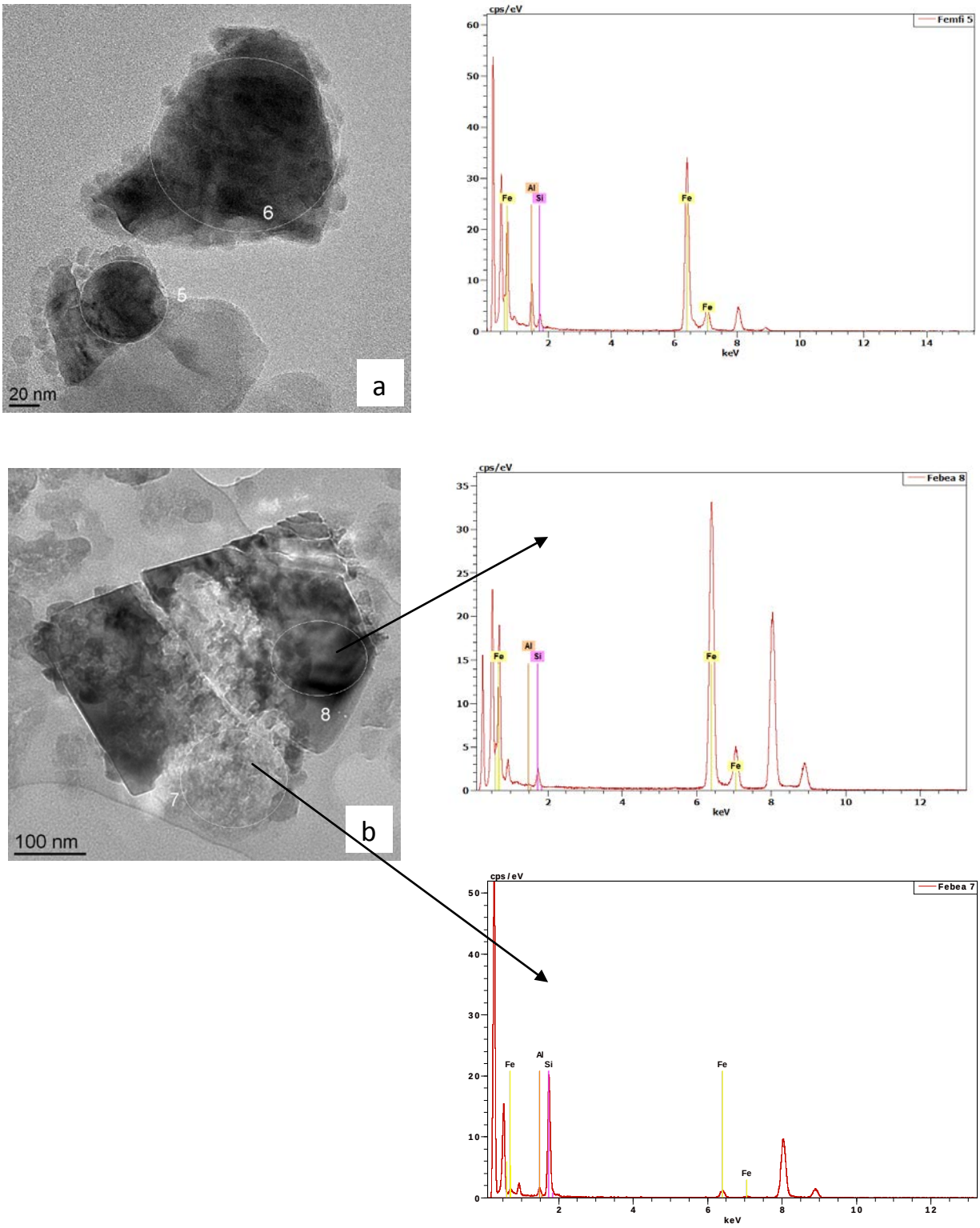


Figure II.11 – Images MET de phases riches en fer sur les zéolithes dopées (avec spectre EDX correspondant) : (a) Fe/MFI, (b) Fe/BEA.

2.4. Oxydant : le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant de la réaction Fenton. Les propriétés de la solution utilisée (fournie par Fluka/Sigma Aldrich) sont présentées dans le tableau II.5.

Qualité	Ph Eur (grade pharmaceutique)
Titre	30% en masse dans H_2O
Masse volumique	1,1 $kg.L^{-1}$
Tension de vapeur	23,3 mmHg (30°C)
Température de stockage	2 – 8 °C

Tableau II.5 – Propriétés de la solution de peroxyde d'hydrogène utilisée.

La quantité stœchiométrique de H_2O_2 nécessaire pour la minéralisation du paracétamol a été calculée par l'équation suivante:

$$C_8H_9NO_2 + 21H_2O_2 = 8CO_2 + HNO_3 + 25H_2O \quad \text{(II.7)}$$

3. Etude expérimentale de l'oxydation (photo-)Fenton

3.1. Equipement utilisé

3.1.1. Réacteurs d'oxydation Fenton

Deux réacteurs en pyrex (de volumes 0,5 L et 1 L - figure II.12) ont été utilisés pour la réalisation des expériences d'oxydation Fenton (en système homogène et hétérogène). Ils sont équipés d'une double-enveloppe à température contrôlée (polystat 71, Fisher Scientific) pour maintenir la température constante au cours de l'essai. Les réacteurs sont munis d'agitateurs mécaniques et de chicanes pour assurer un bon mélange et une dispersion homogène. La vitesse d'agitation mécanique a été réglée à environ 350 $tr.min^{-1}$.



Figure II.12 - Réacteur agité thermostaté utilisé pour la réalisation des expériences en oxydation Fenton homogène et hétérogène.

3.1.2. Réacteurs d'oxydation photo-Fenton

Pour la réalisation des expériences en oxydation photo-Fenton, deux réacteurs en verre sont utilisés simultanément : un réacteur photochimique enfermé dans une armoire de protection et un réacteur auxiliaire de prélèvement (figure II.13). Une pompe péristaltique (modèle 7528-10, Cole-Parmer – Masterflex) avec une double tête assure la circulation à fort débit (autour de 100 $mL.min^{-1}$) de la solution ou de la suspension entre les deux réacteurs qui peuvent donc être considérés comme parfaitement mélangés. Ils sont tous deux équipés d'une double-enveloppe reliée à un cryothermostat (polystat 37, Fisher Scientific).

Le réacteur photochimique de 0,5 L est muni d'une porte-lampe en pyrex à double-enveloppe (reliée au cryothermostat) dans lequel est introduite la lampe à vapeur de mercure moyenne pression (lampe à immersion Hannovia de 450W, PC451.050). Il est équipé également d'une sonde de température et d'un agitateur magnétique. Une circulation d'air à faible débit assure une bonne homogénéité de la suspension et une concentration homogène du solide entre les 2 réacteurs qui a été validée par pesée du solide dans les deux réacteurs. La quantite de peroxyde d'hydrogène utilisée dans notre étude étant toujours supérieure ou

égale à la quantité stoechiomètrique nécessaire, l'influence de ce bullage d'air sur le taux de minéralisation doit rester faible (cf. Chapitre I, §3.3.1.3.5.). Du fait des risques oculaires liés au rayonnement UV, de la puissance de la lampe et de sa technologie, différents systèmes de sécurité ont été mis en place, qui assurent l'arrêt de l'irradiation en cas d'ouverture de l'armoire, de température supérieure à 60°C au niveau du porte-lampe (sonde placée contre la paroi externe) ou d'arrêt de la circulation du cryostat.

Le réacteur auxiliaire de 1 L, équipé de chicanes, est agité mécaniquement à 350 $tr.min^{-1}$.



Figure II.13 - Réacteurs utilisés les expériences en oxydation photo-Fenton homogène et hétérogène : a) réacteur d'échantillonnage et b) réacteur photochimique.

La lampe à vapeur de mercure est constituée d'un tube de quartz scellé contenant une petite quantité de mercure et rempli d'un gaz d'amorçage. Une tension appliquée entre les électrodes crée une ionisation du gaz qui en s'échauffant évapore le mercure, conduisant à

l'émission d'un rayonnement dont une partie se situe dans l'UV : pour la lampe utilisée, la puissance d'irradiation est de 176 W, dont 48% dans l'ultraviolet, 43% dans le visible, et le reste dans l'infrarouge (figure II.14). La nature de l'émission et son intensité dépendent de la qualité du quartz, de la pression de la vapeur de mercure et de la température de travail. Le porte-lampe a aussi un effet significatif : celui utilisé, en pyrex, coupe entièrement les longueurs d'onde inférieures à 280 nm, environ 50% de l'émission à 310 nm et à partir de 355 nm la transmittance est complète.

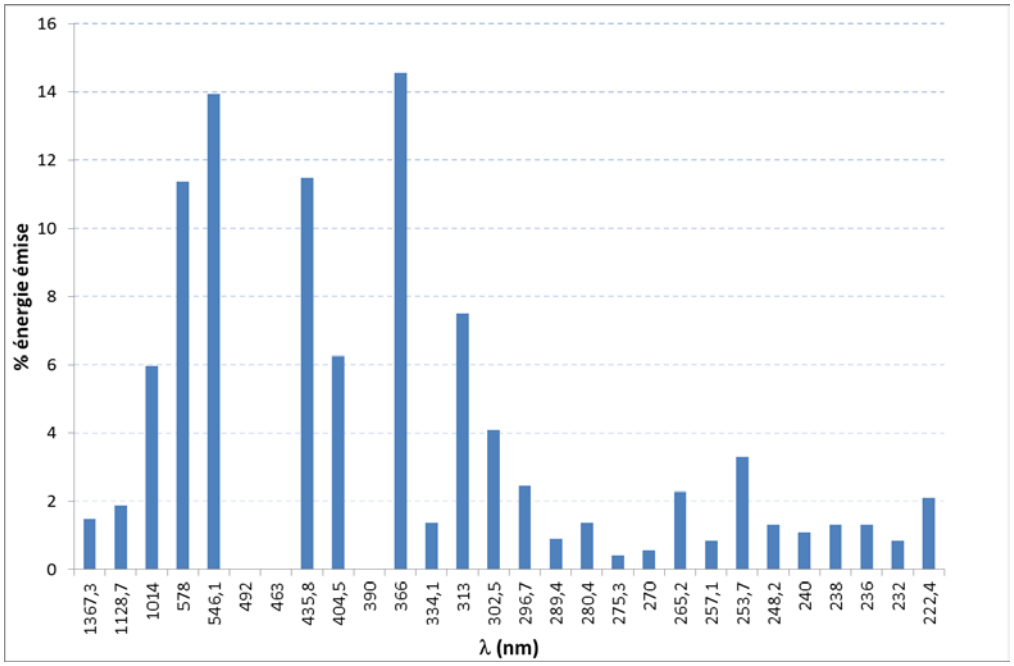


Figure II.14 – Spectre d'émission de la lampe Hannovia PC451.050 nue.

Dans la gamme de pH de l'étude (2,5-5,5), le fer (III) dissous se présente essentiellement sous la forme $Fe(OH)^{2+}$ en l'absence d'agent chélatant. Cette espèce a son maximum d'adsorption à 297 nm et le rendement quantique de formation de Fe(II) associé varie entre 0,14 à 313 nm à 0,017 à 360 nm. Les complexes formés avec les acides carboxyliques ont un rendement quantique bien plus élevé (jusqu'à 1,2 pour l'acide oxalique), et ce pour une large plage de longueurs d'onde incluant le domaine visible (cf. chapitre I, § 3.3.1.). Pour notre système photochimique (lampe et porte lampe pyrex), il est probable que la photo-réduction des espèces ferriques chélatées contribue majoritairement à la formation de Fe(II) en solution. Par ailleurs, la photolyse du paracétamol (qui a son max d'absorbance autour de 250 nm) doit être limitée, comme nous le vérifierons plus loin.

3.1.3. Banc d'oxydation Fenton homogène utilisé pour les lixiviats

Ce système a été utilisé pour tester l'activité des lixiviats obtenus lors des essais Fenton hétérogène (essentiellement lixiviats de fin d'oxydation) et évaluer ainsi la contribution de la réaction homogène. Le système expérimental consiste en un banc d'agitation multipostes thermostaté, sur lequel sont disposés des erlenmeyers de 500 mL contenant les solutions.

3.2. Protocole expérimental

3.2.1. Oxydation Fenton en milieu homogène

Une solution de paracétamol de concentration 100 $mg.L^{-1}$ est préparée dans une fiole jaugée, et agitée par un agitateur magnétique pendant 30 minutes pour assurer la dissolution complète du polluant (initialement sous forme de poudre). Le thermostat associé au réacteur est allumé et la température de consigne est ajustée à la valeur désirée. Le pH de la solution de paracétamol est amené à 2,6 avec quelques gouttes de H_2SO_4 à 10% (le pH optimal de la réaction Fenton homogène se situant autour de cette valeur) et la quantité nécessaire de $FeSO_4.7H_2O$ est dissoute dans la solution qui est versée dans le réacteur. Une fois la température du réacteur stabilisée, un premier prélèvement est effectué – correspondant au temps zéro – et la quantité calculée de peroxyde à 30% est rajoutée pour initier le processus d'oxydation. Des prélèvements réguliers sont effectués pour suivre la conversion du paracétamol par analyse chromatographique et son taux de minéralisation par détermination du carbone organique total résiduel. L'oxydation est poursuivie pendant 5 heures durant lesquelles des échantillons de solution (8 mL environ) sont prélevés à des intervalles de temps donnés (après 5, 10, 60, 180 et 300 min d'oxydation), traités avec la solution de neutralisation, filtrés et analysés (cf. § 3.2.5.). A la fin de chaque expérience, la quantité d'oxydant consommée est mesurée.

3.2.2. Oxydation Fenton en milieu hétérogène

Le protocole expérimental est presque identique au précédent. Une des différences réside dans l'ajustement initial du pH de la solution à 2,6 qui n'est pas systématiquement

effectué, car contrairement à la réaction homogène le système hétérogène n'est théoriquement pas limité à ces faibles valeurs de pH (le pH de la solution de paracétamol à 100 $mg.L^{-1}$ étant de 5,5). Par ailleurs, l'adsorption du paracétamol pouvant être significative sur les catalyseurs solides, en particulier les matrices zéolithiques poreuses, la réaction n'est pas démarrée juste après leur addition à la solution. Avant d'ajouter le peroxyde on laisse en contact la solution de paracétamol et les particules solides, à la température souhaitée, un temps suffisant pour ne plus constater de variations de concentrations liées à l'adsorption. Cette phase d'adsorption dure 90 minutes avec les oxydes de fer, et 180 minutes dans le cas des zéolithes du fait de leur cinétique d'adsorption particulière (cf. chapitre V, § 2.1). Quelques prélèvements sont aussi effectués durant cette phase et analysés par HPLC : à 30, 60 et 90 min après l'ajout de catalyseur dans le premier cas ; à 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 et 180 min dans le second.

A la fin de la réaction la suspension est filtrée. Le système de filtration comporte un filtre en verre, une membrane filtrante en nitrate de cellulose de 0,22 µm de diamètre de pores et une pompe à vide (ILMVAC - 4000282). Le catalyseur solide est ensuite séché pendant 2 jours à 70°C dans une étuve ventilée (HERAEUS, Thermo Scientific), alors que le filtrat est conservé à 4°C. Le filtrat est analysé par titration colorimétrique pour connaitre la quantité de H_2O_2 restant et par ICP-AES pour déterminer la quantité du fer lixiviée au cours de l'expérience. Les solides poreux sont analysés en carbone total au SCA-ISA (cf. § 1.2.8).

3.2.3. Oxydation photo–Fenton en système homogène et hétérogène

Les procédures adoptées sont tout à fait similaires aux deux précédentes. On introduit exactement les mêmes proportions de réactifs et catalyseurs dans les deux réacteurs, photochimique et d'échantillonnage. La pompe péristaltique qui fait circuler la solution entre ces deux réacteurs est allumée une fois que la solution de paracétamol et le catalyseur ont été introduits. En système hétérogène, la phase d'adsorption est réalisée en l'absence d'irradiation. La lampe UV est allumée 10 min avant l'ajout d'oxydant pour qu'elle atteigne son régime de fonctionnement nominal (photolyse négligeable durant cette période comme nous le vérifierons au chapitre suivant).

3.2.4. Expériences avec les lixiviats

Avant d'effectuer les expériences avec les lixiviats, on détermine les quantités de paracétamol et d'oxydant non consommées lors de l'oxydation Fenton précédente, de façon à les réajuster aux valeurs initiales. 350 g de ces solutions sont utilisées pour tester l'activité du fer lixivié. Le démarrage de la réaction, ou plus exactement le réajustement aux conditions initiales, constitue ici un point délicat puisque les solutions contiennent pour la plupart du peroxyde résiduel. C'est donc une solution concentrée de paracétamol qui est ajoutée au lixiviat, plutôt que de la poudre, de façon à assurer une concentration homogène quasi-instantanément (le premier échantillon étant prélevé 30 s après), puis le complément d'oxydant est additionné. Comme dans les autres cas l'oxydation est poursuivie 5 heures, mais seuls 5 échantillons au total sont prélevés et analysés.

3.2.5. Traitement des échantillons

Pour pouvoir suivre de façon précise la cinétique de la réaction homogène en utilisant des techniques d'analyse qui ne sont pas instantanées (HPLC et COT), il est nécessaire de bloquer la réaction au moment du prélèvement de l'échantillon. Cela reste vrai pour la réaction effectuée en présence de catalyseurs solides puisqu'une partie peut s'effectuer en solution du fait de la dissolution partielle du fer. Par ailleurs dans ce dernier cas, c'est la suspension entière qui est prélevée (sans décantation préalable), de façon à ne pas modifier le rapport liquide/solide au cours des échantillonnages successifs. Cet arrêt de la réaction est provoqué en réduisant l'agent oxydant et en précipitant les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}. Les réactifs et la procédure utilisés sont inspirés des travaux de Haddou (2010). Selon le type d'analyse à effectuer (HPLC ou COT), on utilise soit simplement le tampon phosphate qui permet de précipiter le fer quasi-instantanément (pour l'analyse HPLC), soit une solution associant agents réducteurs et tampon appelée « inhibiteur » (pour l'analyse COT). La composition de ces solutions est détaillée dans le tableau II.6. Nous avons exclu le sulfite de sodium et l'iodure de potassium dans les échantillons analysés par HPLC/UV, car ils forment de larges pics sur le chromatogramme, et peuvent modifier le partage des solutés entre les phases mobile et stationnaire limitant la qualité de la séparation.

Nom	***Produit chimique***	***Concentration [mol.L^{-1}]***
Solution tampon	KH_2PO_4	0,05
	Na_2HPO_4, $2H_2O$	0,05
Inhibiteur	KI	0,1
	Na_2SO_3	0,1
	KH_2PO_4	0,05
	Na_2HPO_4, $2H_2O$	0,05

Tableau II.6 - Composition de la solution tampon et de l'inhibiteur.

Les iodures (I^-) sont responsables de la réduction de H_2O_2 (équation II.8) et de l'accélération de sa dismutation (équation II.9) :

$$2H^+ + 2I^- + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2\,H_2O \quad \text{(II.8)}$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{KI} H_2O + 1/2O_2 \quad \text{(II.9)}$$

Les ions I^- réduisent aussi les radicaux peroxyles ($RO_2\bullet$) et hydroperoxyles ($HO_2\bullet$) en eau et alcool (équation II.10) :

$$R\text{-}OOH + 2\,H^+ + 2\,I^- \rightarrow I_2 + H_2O + R\text{-}OH \quad \text{(II.10)}$$

Na_2SO_3 réduit H_2O_2 mais aussi l'iode formé selon les équations II.11 et II.12.

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad \text{(II.11)}$$

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,HI \quad \text{(II.12)}$$

Les phosphates sont responsables de la précipitation de Fe(III) : $FePO_4$ ($K \approx 5 \cdot 10^{10}$ mol L^{-1}) est très peu soluble dans l'eau et est éliminé par filtration (filtre nylon 0,20 µm).

Au cours de l'oxydation, les 8 mL d'échantillon prélevés à différents instants sont préalablement filtrés sur membrane nylon 0,2 µm s'il s'agit d'une suspension (Fenton hétérogène) et distribués dans deux seringues : l'une contient 0,6 mL de solution tampon et l'autre 2 mL de solution d'inhibiteur, les 2 seringues ayant été pesées chacune à vide et une fois remplie sur une balance de précision (New Classic MS, ± 0,1 mg, Mettler Toledo).

La première seringue est complétée avec l'échantillon jusqu'à 2 mL, agitée et repesée. Après la précipitation du fer la solution est à nouveau filtrée. Le filtrat est ensuite analysé directement par chromatographie.

La deuxième seringue est complétée avec l'échantillon jusqu'à 8 mL environ, agitée et repesée. Après filtration, la solution est diluée avec de l'eau ultra pure jusqu'à 24 mL, quantité nécessaire pour effectuer les analyses COT. La dilution est encore effectuée par pesée sur la balance de précision.



Après la présentation des outils expérimentaux et la caractérisation des catalyseurs, et avant d'aborder l'étude du procédé d'oxydation Fenton en milieu hétérogène, il est essentiel d'obtenir des informations sur la réaction homogène. Celle-ci servira de référence pour quantifier les performances des solides étudiés et pour aider à la compréhension des mécanismes impliqués dans ces systèmes réactionnels encore plus complexes.

Chapitre III

Système homogène

Avant d'aborder l'étude de l'oxydation du paracétamol en Fenton et photo-Fenton hétérogène nous avons voulu obtenir des informations sur le système homogène de référence qui utilise le fer dissous.

1. Etudes préliminaires

1.1. Stabilité du paracétamol et de H_2O_2 en l'absence du catalyseur

Deux informations préliminaires ont été obtenues à la température maximale de l'étude (60°C) pour vérifier qu'aucune réaction d'oxydation ne se produit en l'absence de catalyseur. Rappelons que dans tous ces travaux nous utiliserons une concentration constante de 100 $mg.L^{-1}$ qui est plus élevée que dans les effluents normaux mais facilite beaucoup l'analytique.

L'évolution des concentrations de H_2O_2 seul et de paracétamol en présence de H_2O_2 (à 11 fois la quantité stœchiométrique nécessaire pour la minéralisation du polluant) a été suivie durant les 300 minutes correspondant à la durée standard de réaction (figure III.1).

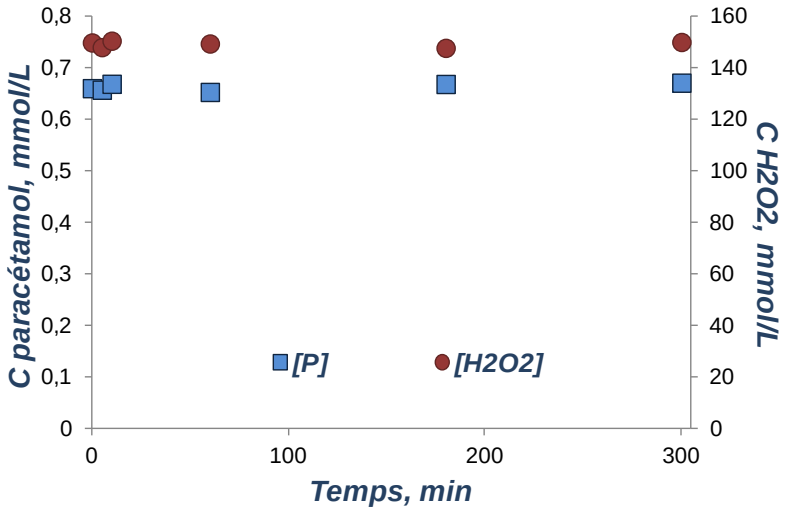


Figure III.1 - Evolution des concentrations de H_2O_2 (sans polluant) et de paracétamol ($[P]_0$= 100 $mg.L^{-1}$) en l'absence de catalyseur.

Conditions opératoires : concentration initiale de peroxyde d'hydrogène, $[H_2O_2]_0$ = 153 $mmol.L^{-1}$; pH initial, pH_0 = 2,6 ; température, T = 60°C.

Les résultats obtenus montrent que H_2O_2 seul ne dégrade quasiment pas le paracétamol durant le temps de réaction (moins de 1% de conversion en 300 min.). D'un autre côté, les conditions opératoires choisies ne conduisent pas à une dégradation perceptible de H_2O_2.

1.2. Influence de la nature du catalyseur homogène

Les catalyseurs solides que nous allons étudier contiennent soit du Fe(III), soit un mélange de Fe(II) et Fe(III). Nous avons donc voulu examiner l'influence de l'état d'oxydation du fer dans nos conditions opératoires. La source de Fe(II) utilisée est $FeSO_4.7H_2O$ et celle de Fe(III) est $FeCl_3.6H_2O$. Un mélange de ces deux ions de fer, dans le rapport Fe^{3+}/ Fe^{2+} = 1/2, est aussi examiné, car il correspond à celui présent dans la magnétite étudiée au chapitre IV. Les expériences sont conduites à 45°C, à un pH initial fixé à 2,6 (par ajout de H_2SO_4), avec 28 mmol.L^{-1} d'oxydant et 0,6 mmol.L^{-1} de catalyseur. Les évolutions des concentrations de paracétamol et COT sont présentées sur la figure III-2.

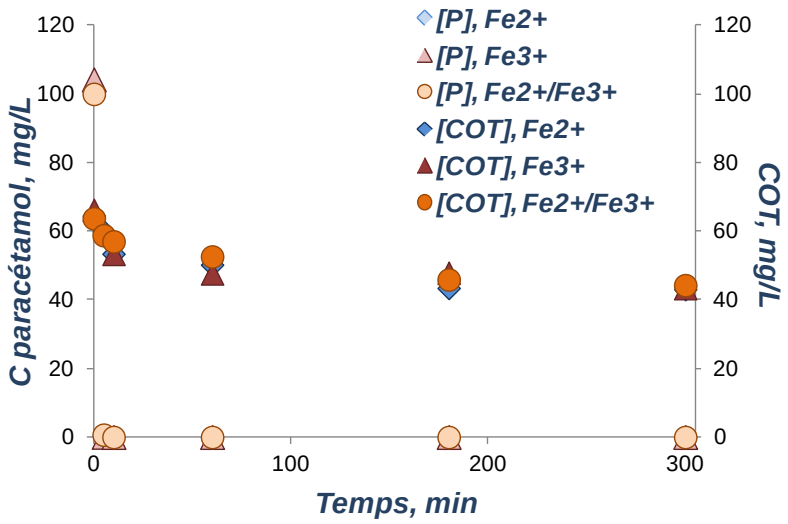


Figure III.2 - Influence du type de catalyseur homogène sur l'évolution des concentrations de paracétamol [P] et de COT.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [catalyseur] = 0.6 mmol.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 45°C.

Comme on peut l'observer, les trois expériences coïncident : le paracétamol disparait quasiment dès le premier prélèvement. Le COT décroit beaucoup plus progressivement pour se stabiliser à la même valeur. Ce phénomène est déjà décrit par Üstün et coll. (2010). Une différence dans les cinétiques (plus rapide avec Fe^{2+}) ne peut être observée que dans les 5 premières minutes de la réaction, avant que la grande partie de Fe^{2+} soit oxydée en Fe^{3+}. Après les 5 premières minutes de réaction, l'oxydation peut être considérée comme une série de réactions de type « Fenton-like » car Fe^{3+} est prédominant pour les deux systèmes

(Pignatello, 1992 ; Doong et Chang, 1998). La plupart des expériences homogènes ont été effectuées par la suite avec $FeSO_4.7H_2O$, sauf indication contraire (chapitre IV).

1.3. Influence du rayonnement UV/visible

Pour mieux évaluer la contribution des différents mécanismes impliqués en oxydation photo-Fenton, la photolyse du paracétamol a d'abord été effectuée seule à pH initial de 2,6, puis en présence de H_2O_2.

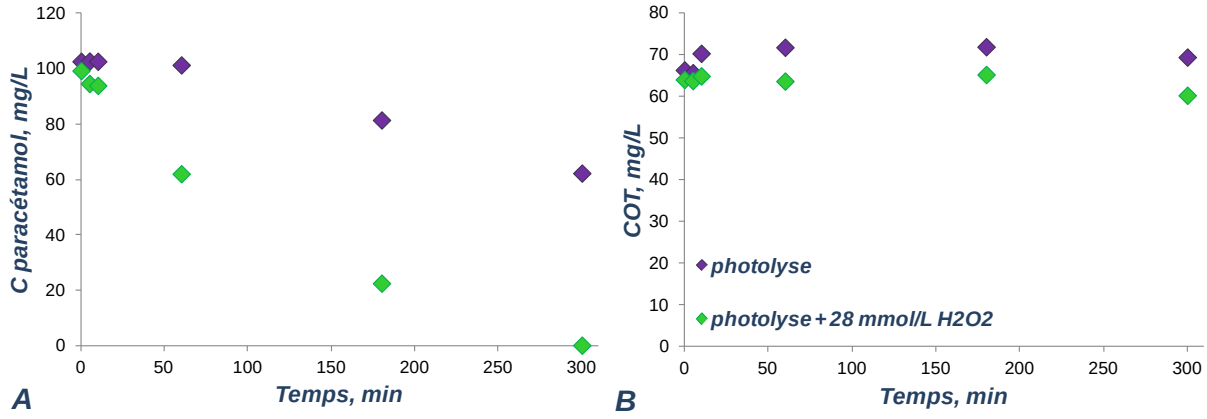


Figure III.3 Photolyse du paracétamol, seule et en présence de H_2O_2 : évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 30°C.

La figure III.3A montre que sans oxydant ni catalyseur, la photolyse à pH acide conduit à un taux de conversion du paracétamol de 35% en 5 heures, sans réduire significativement le COT (figure III.3B). L'irradiation UV seule décompose les molécules organiques par rupture de liaisons et production de radicaux libres, mais en général la vitesse de cette réaction est très lente (Goi et coll., 2005). De plus, comme mentionné au chapitre II, le paracétamol absorbe la lumière jusqu'à 310 nm avec un maximum à 245 nm (figure II.2), tandis que le porte-lampe en pyrex coupe les longueurs d'onde inférieures à 280 nm et ne transmet que 50% de l'irradiation de la lampe à 310 nm. Il y a donc peu de rayonnement efficace pour la photolyse transmis au milieu.

Par contre, l'irradiation UV combinée à H_2O_2 permet d'éliminer complètement le paracétamol durant la même période, ce qui indique donc que l'irradiation UV est capable de générer des radicaux à partir de l'oxydant par la réaction III.1 (Pignatello et coll., 1999) :

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet \ (\lambda < 360 \text{ nm}) \qquad \text{(III.1)}$$

(rappelons que H_2O_2, même à concentration 5 fois plus élevée, ne dégradait quasiment pas le paracétamol en 5 heures).
En ce qui concerne le taux de minéralisation, il reste faible dans tous les cas, ne dépassant pas 6%.

2. Etude de l'effet des variables par la méthodologie des plans d'expériences

2.1. Présentation du plan d'expériences

L'objectif principal d'un plan d'expériences est de déterminer, avec un minimum d'expériences et pour une gamme donnée, les effets de différents paramètres ou *facteurs* X_i et de leurs interactions sur une grandeur d'intérêt du procédé Y, appelée *réponse*. Dans notre cas l'objectif étant de réduire le COT, nous choisirons XCOT son taux de conversion comme réponse (Y). Les trois paramètres sélectionnés sont la température (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2) et la concentration de fer (X_3). L'information obtenue permet de savoir quels facteurs et/ou combinaisons de facteurs sont statistiquement significatifs. Le modèle retenu doit aussi permettre une bonne description des évolutions de la grandeur sélectionnée (ici XCOT). La validation du modèle passe donc par des techniques statistiques, dont l'analyse de variance ANOVA (Barker, 1994).

Nous avons suivi la démarche généralement retenue utilisant l'exploitation du modèle postulé par les surfaces de réponse, où les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions jugés influents.

Elle est basée sur l'utilisation d'un modèle polynomial pouvant tenir compte d'effets linéaires, quadratiques et croisés de l'ensemble des paramètres, comme présenté dans l'équation III-2.

$$Y_i = c + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j \qquad \text{(III.2)}$$

Le nombre d'inconnues de ce modèle du second degré est donné par la formule suivante :

$$p = \frac{(k+2)!}{k!\,2!} = \frac{(k+2)(k+1)}{2} \qquad \text{(III-3)}$$

Dans notre cas le nombre maximum d'inconnues du modèle à identifier est de 10.

Il sera nécessaire de réaliser un nombre d'expériences supérieur ou égal au nombre ***p*** d'inconnues pour les estimer, donc au minimum 10 ici.

Pour sélectionner les conditions des expériences à réaliser il est recommandé d'utiliser un plan composite centré qui est défini par :

- un plan factoriel complet 2^k (dans notre cas les 8 expériences correspondant aux extrémités du domaine étudié)
- *n* répétitions au centre du domaine expérimental pour l'analyse statistique : vérification de la reproductibilité et évaluation des erreurs ($n \geq 2$)
- deux points en étoile par paramètre, positionnés sur les axes de chacun à une distance α du centre du domaine. Ces points améliorent l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial.

La figure III.4 est la représentation d'un plan composite à deux facteurs, incluant des points axiaux en étoile.

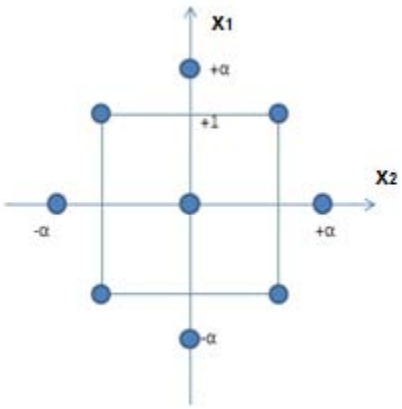


Figure III.4 – Plan composite à 2 facteurs.

Pour notre cas d'un plan à 3 paramètres, le tableau III.1 fournit le détail du plan composite centré à 17 expériences : 8 correspondent au plan factoriel complet 2^3 (A1-A8), 3 aux répétitions au centre du domaine cubique (A9-A11), et 6 aux points hors du domaine (E1-E6).

Pour effectuer les calculs statistiques, les variables (X_i) sont converties en valeurs codées sans dimension (x_i) pour permettre la comparaison de facteurs de nature et dimension différentes :

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \qquad \text{(III.4)}$$

Où X_0 représente la valeur de la variable *i* au centre du domaine d'étude et ΔX correspond à la différence entre le niveau maximal de la variable et sa valeur au centre du domaine.

Dans le tableau III.1, les valeurs codées -1 et +1 représentent donc respectivement les valeurs minimales et maximales de chaque variable dans le domaine étudié, tandis que les valeurs centrales sont représentées par le code 0. Les points axiaux externes sont ici situés à une distance α égale à 1,682 du centre du domai ne. Cette valeur optimale de α est donnée par : $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$ (Louvet et Delplanque, 2005).

№ exp.	x_1	x_2	x_3
A1	**-1**	**-1**	**-1**
A2	**1**	**-1**	**-1**
A3	**-1**	**1**	**-1**
A4	**1**	**1**	**-1**
A5	**-1**	**-1**	**1**
A6	**1**	**-1**	**1**
A7	**-1**	**1**	**1**
A8	**1**	**1**	**1**
A9	**0**	**0**	**0**
A10	**0**	**0**	**0**
A11	**0**	**0**	**0**
E1	**1,682**	**0**	**0**
E2	**-1,682**	**0**	**0**
E3	**0**	**-1,682**	**0**
E4	**0**	**1,682**	**0**
E5	**0**	**0**	**-1,682**
E6	**0**	**0**	**1,682**

Tableau III.1 - Matrice d'expériences (en variables codées) pour le plan factoriel à trois paramètres, d'après l'algorithme de Yates.

A cet ensemble statistique classique, nous avons rajouté 4 essais (voir tableau III-2) qui ont été réalisés pour comparaison avec les oxydations photo-Fenton et Fenton hétérogène (cf. Chapitre IV, §3.3.).

Rappelons que le modèle polynomial du second degré le plus classique dans le cas de trois paramètres pour le traitement du plan d'expériences s'écrit de la façon suivante :

$$Y = \beta'_0 + \beta'_1 x_1 + \beta'_2 x_2 + \beta'_3 x_3 + \beta'_{11} x_1^2 + \beta'_{22} x_2^2 + \beta'_{33} x_3^2 + \beta'_{12} x_1 x_2 + \beta'_{13} x_1 x_3 + \beta'_{23} x_2 x_3 \quad \text{(III.5)}$$

L'optimisation des paramètres β'_i, β'_{ii} et β'_{ij} est réalisée à partir des données expérimentales en utilisant la méthode des moindres carrés (comme effectué par exemple par le logiciel commercial Design Expert que nous avons utilisé).

Une fois le modèle optimisé, des analyses statistiques sont effectuées et divers critères sont explicités. Nous avons retenu comme critère principal celui basé sur l'intervalle de confiance à 95% de chaque coefficient β'. Si la valeur 0 est dans l'intervalle de confiance, alors l'introduction du paramètre ou de l'interaction n'apporte aucun pouvoir explicatif sur la réponse.

D'autres critères statistiques peuvent également être utilisés pour évaluer la signification du modèle avec le même niveau de confiance. On peut citer en particulier le critère *Prob>F* qui doit être inférieur à 0,05 pour que le paramètre respectif ou l'interaction de deux paramètres ait une signification statistique et doive être inclus dans le modèle (cela signifie que l'on prend un risque de 5% en concluant que la variable explicative apporte une quantité d'information significative au modèle).

Quant à l'adéquation du modèle optimisé, elle utilise généralement le coefficient de détermination R^2 et le coefficient ajusté R^2_{aj} qui consiste à pénaliser R^2 par le nombre de paramètres utilisés.

2.2. Application à l'oxydation Fenton homogène

2.2.1. Domaine expérimental étudié

Dans cette étude, un plan d'expériences composite centré a donc été appliqué pour optimiser les paramètres de la réaction, en utilisant comme réponse caractéristique du système (Y) le taux de dégradation du COT après 5 heures d'oxydation. Les résultats de 4 essais complémentaires y ont été adjoints. Il est à noter que la même démarche appliquée à des résultats obtenus après 1 heure de réaction conduit à une très mauvaise représentation (R^2 = 0,5494), suggérant que les effets cinétiques ne peuvent pas être appréhendés par ce modèle statistique contrairement aux résultats à 5 heures qui représentent tous une fin de réaction (toutes les courbes de COT finissant en plateau). En fin de réaction (5 h) les effets de la

température (X_1), des concentrations initiales de H_2O_2 (X_2) et Fe^{2+} (X_3) ont ainsi été évalués, en appliquant la méthode résumée au paragraphe précédent avec 17+4 expériences réalisées, dont les conditions sont indiquées dans le tableau III-2.

№ exp.	X_1	X_2	X_3	Y_{exp}
	T (°C)	**[H_2O_2] (mmol.L^{-1})**	**[Fe^{2+}] (mmol.L^{-1})**	**XCOT (%)**
1	60,0 (1)	41,7 (1)	0,3 (-1)	69,7
2	60,0 (1)	41,7 (1)	0,9 (1)	74,9
3	60,0 (1)	13,9 (-1)	0,3 (-1)	63,5
4	60,0 (1)	13,9 (-1)	0,9 (1)	53,8
5	30,0 (-1)	41,7 (1)	0,3 (-1)	12,7
6	30,0 (-1)	41,7 (1)	0,9 (1)	67,8
7	30,0 (-1)	13,9 (-1)	0,3 (-1)	74,3
8	30,0 (-1)	13,9 (-1)	0,9(1)	70,6
9	45,0 (0)	27,8 (0)	0,6 (0)	37,2
10	45,0 (0)	27,8 (0)	0,6 (0)	33,2
11	45,0 (0)	27,8 (0)	0,6 (0)	30,5
12	45,0 (0)	27,8 (0)	1,1 (+1,682)	77,8
13	45,0 (0)	51,2 (+1,682)	0,6 (0)	73,6
14	70,2 (+1,682)	27,8 (0)	0,6 (0)	63,5
15	45,0 (0)	27,8 (0)	0,1 (-1,682)	33,2
16	45,0 (0)	4,4 (-1,682)	0,6 (0)	63,4
17	19,8 (-1,682)	27,8 (0)	0,6 (0)	31,0
18	60,0 (1)	27,8 (0)	0,6 (0)	44,0
19	45,0 (0)	13,9 (-1)	0,6 (0)	28,5
20	30,0 (-1)	13,9 (-1)	0,6 (0)	21,6
21	30,0 (-1)	27,8 (0)	0,6 (0)	27,8

Tableau III.2 - Plan d'expérimentation suivi avec les conditions opératoires en termes de grandeurs réelles (et de variables codées).

Ces gammes de variation des variables ont été fixées d'après des études antérieures (Durán et coll., 2011) : température de 30 à 60°C, concentration de H_2O_2 de 4,4 à 51,2 mmol.L^{-1} et concentration de Fe^{2+} de 0,1 à 1,0 mmol.L^{-1}. Une référence de la concentration de H_2O_2 étant la quantité stœchiométrique nécessaire pour la minéralisation complète de paracétamol (équation II.7), les bornes du domaine étudié correspondent à 1 et 3 fois la stœchiométrie. Les quantités de Fe^{2+} sont généralement déterminées par rapport aux quantités de H_2O_2. Des rapports H_2O_2/Fe^{2+} de 1 à 40 sont considérés comme optimaux pour la réaction de Fenton (Péres et coll., 2002). L'analyse des données expérimentales a été réalisée en

utilisant le logiciel Design Expert 6 et la validation statistique du modèle a été effectuée par le test ANOVA pour obtenir les paramètres « β' » avec un niveau de confiance de 95%.

2.2.2. Modèle de dégradation du COT et validation statistique

Les résultats des expériences d'oxydation Fenton homogène sont reportés dans le tableau III-2. Comme déjà mentionné, l'essai correspondant aux conditions au centre du domaine a été répété (essais 10 et 11). Le taux de dégradation de COT après 5 heures de réaction varie entre 30,5% et 37,2%, ce qui correspond à un coefficient de variation de 8%, acceptable compte-tenu en particulier de l'erreur sur la mesure même du COT.

Une première analyse utilisant l'ensemble des 21 expériences et le modèle le plus complexe est effectuée par le test ANOVA. Les résultats montrent une grande dispersion des données et un mauvais ajustement du modèle (R^2 = 0,789), malgré sa grande flexibilité (R^2_{aj} = 0,616) et peu de signification : peu de paramètres β' significatifs et de très larges intervalles de confiance comme reporté en Annexe F1. De plus, un point aberrant est mis en évidence au vu des 20 autres, ainsi que des termes totalement non significatifs dans le modèle complet comme les termes croisés température-[H_2O_2] et [H_2O_2]-[Fe^{2+}].

Une deuxième étape consiste donc à réduire le modèle et enlever l'expérience aberrante. Les résultats fournis en Annexe F2 montrent une nette amélioration de la représentation des données après suppression de cette expérience, même avec un modèle simplifié, puisque R^2 = 0,931 et R^2_{aj} = 0,891. C'est surtout l'augmentation très significative du critère ajusté qu'il faut retenir car il est basé sur le nombre de paramètres ajustables effectivement conservé dans le modèle retenu et en donne une meilleure représentation de sa signification statistique. Cette amélioration bien sûr se retrouve sur les autres critères, en particulier la réduction des intervalles de confiance et des valeurs de la fonction Prob>F, qui sont toutes nettement inférieures à la valeur limite 0,05 au-dessus de laquelle le paramètre considéré n'a pas de raison statistique d'être conservé dans le modèle. Au vu de ces résultats, la question se pose donc sur le terme carré de température avec Prob>F = 0,505. Des nouveaux essais de traitement sans ce terme de température au carré confirment que le modèle reste très correct tout en perdant de la précision au niveau de la corrélation : R^2 = 0,904 et R^2_{aj} = 0,860.

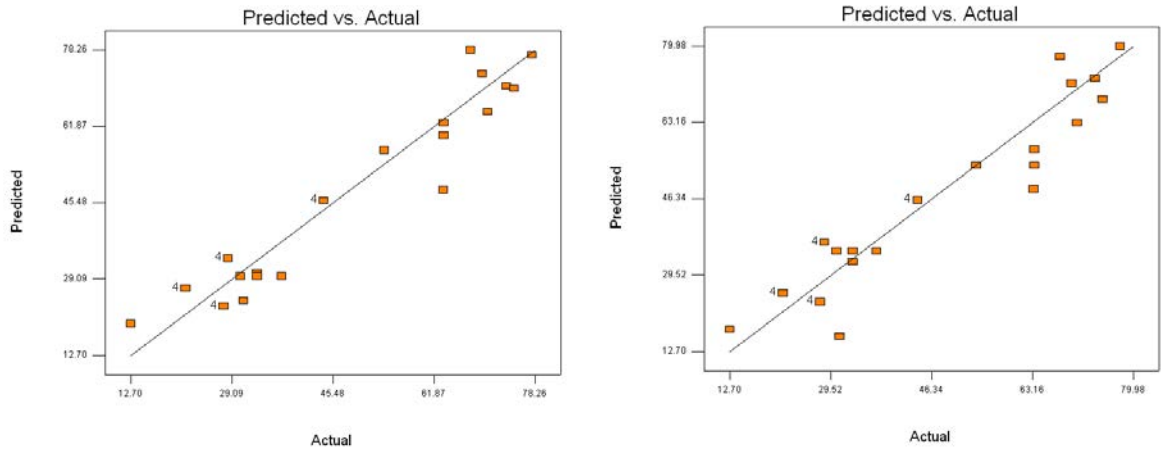
Les 17 expériences du plan composite centré initial ayant été réalisées avec des moyens analytiques beaucoup moins sûrs (mesure externe du COT, délais de traitement, changement de manipulateur ...) que toutes les autres expériences de ce travail nous accordons

beaucoup plus de confiance aux 4 dernières qui ont été rajoutées pour comparaison avec les essais photo-Fenton et Fenton hétérogène.

Nous avons donc cherché à connaître la fiabilité des 17 mesures préliminaires par rapport à ces 4 mesures additionnelles. Pour cela nous avons multiplié par 4 le poids des 4 dernières expériences et avons repris l'analyse (tout en éliminant le point aberrant mis en évidence précédemment et qui se signalait également dans ce nouveau jeu de données).

Les résultats ANOVA de l'ensemble des 32 données donnent des résultats très similaires à ceux des 20 précédentes, avec le modèle simplifié par l'élimination des deux termes croisés (température-[H_2O_2] et [H_2O_2]-[Fe^{2+}]) ou encore plus simplifié en enlevant le carré de la température. Nous concluons de cette comparaison statistique que les 16 expériences préliminaires constituent une base de données parfaitement acceptable et compatible avec les 4 expériences plus certifiées.

La seule petite modification qui apparait avec ce nouvel ensemble de données pondérées vient du terme carré de température qui semble maintenant plus significatif, puisque Prob>F est descendu à 0,0073 au lieu de 0,505, cependant les valeurs du coefficient correspondant β'_{11} restent très semblables (4,92 contre 4,33). La différence de qualité des deux modèles (avec ou sans carré de température) est donnée par les coefficients de corrélation respectivement de 0,920 et 0,931 avec le terme en T^2, et 0,892 et 0,904 sans, et se voit aussi sur les diagrammes de parité (figure III.5)



A B

Figure III.5 – Diagrammes de parité : avec le terme en T^2 (A) et sans (B) (ensemble de 32 données considéré, correspondant au point aberrant supprimé et aux 4 dernières expériences surpondérées).

Il est important de noter que toutes les analyses basées sur des paramètres β' significatifs donnent les mêmes tendances, quelle que soit la simplification du modèle (en supprimant les termes les moins influents). C'est surtout les indices de confiance et le coefficient de corrélation qui varient selon la complexité du modèle.

En conservant tous les termes significatifs, la modélisation des résultats des 20 expériences retenues conduit aux prévisions indiquées dans le tableau III-3, tandis que le tableau III-4 indique le niveau de signification des paramètres ou interactions.

Les équations III.6 et III.7 donnent l'estimation de XCOT (Y) en fonction respectivement des variables réduites et des variables réelles :

$$Y = 31,2 + 11,6x_1 + 4,6x_2 + 13,7x_3 + 4,3x_1^2 + 11,2x_2^2 + 7,8x_3^2 - 15,1x_1x_3 \quad \text{(III.6)}$$

$$Y = -15,69 + 1,05\cdot T - 2,90\cdot[H_2O_2] + 92,89\cdot[Fe^{2+}] + 0,02\cdot T^2 + 0,06\cdot[H_2O_2]^2 + 86,21\cdot[Fe^{2+}]^2 - 3,35\cdot T\cdot[Fe^{2+}] \quad \text{(III.7)}$$

№ exp.	X_1 T (°C)	X_2 $[H_2O_2]$ (mmol.L^{-1})	X_3 $[Fe^{2+}]$ (mmol.L^{-1})	Y_{exp} XCOT (%)	$Y_{préd}$ XCOT (%)
1	60,0 (1)	41,7 (1)	0,3 (-1)	69,7	72,1
2	60,0 (1)	41,7 (1)	0,9 (1)	74,9	69,3
3	60,0 (1)	13,9 (-1)	0,3 (-1)	63,5	62,9
4	60,0 (1)	13,9 (-1)	0,9 (1)	53,8	60,0
5	30,0 (-1)	41,7 (1)	0,3 (-1)	12,7	18,8
6	30,0 (-1)	41,7 (1)	0,9 (1)	67,8	76,3
7'	30,0 (-1)	13,9 (-1)	0,9 (1)	70,6	67,1
8'	45,0 (0)	27,8 (0)	0,6 (0)	37,2	31,2
9'	45,0 (0)	27,8 (0)	0,6 (0)	33,2	31,2
10'	45,0 (0)	27,8 (0)	0,6 (0)	30,5	31,2
11'	45,0 (0)	27,8 (0)	1,1 (+1,682)	77,8	76,1
12'	45,0 (0)	51,2 (+1,682)	0,6 (0)	73,6	70,7
13'	70,2 (+1,682)	27,8 (0)	0,6 (0)	63,5	62,9
14'	45,0 (0)	27,8 (0)	0,1 (-1,682)	33,2	30,2
15'	45,0 (0)	4,4 (-1,682)	0,6 (0)	63,4	55,1
16'	19,8 (-1,682)	27,8 (0)	0,6 (0)	31,0	24,0
17'	60,0 (1)	27,8 (0)	0,6 (0)	44,0	47,1
18'	45,0 (0)	13,9 (-1)	0,6 (0)	28,5	37,8
19'	30,0 (-1)	13,9 (-1)	0,6 (0)	21,6	30,6
20'	30,0 (-1)	27,8 (0)	0,6 (0)	27,8	24,0

Tableau III.3 – Plan d'expériences avec les réponses expérimentales (Y_{exp}) et prédites ($Y_{pred.}$) par le modèle optimisé (expérience (-1, -1, -1) exclue).

Terme	*Valeur calculée*	*Prob>F*
β'_0	31,2 (±7,3)	< 0,0001
β'_1 (T)	11,6 (±3,8)	< 0,0001
β'_2 ($[H_2O_2]$)	4,6 (±4,0)	0,0272
β'_3 ($[Fe^{2+}]$)	13,7 (±4,3)	< 0,0001
β'_{11} (T^2)	4,3 (±4,3)	0,0505
β'_{22} ($[H_2O_2]^2$)	11,2 (±4,2)	< 0,0001
β'_{33} ($[Fe^{2+}]^2$)	7,8 (±4,1)	0,0014
β'_{13} (T×$[Fe^{2+}]$)	-15,1 (±5,8)	0,0001

Tableau III.4 – Valeurs des paramètres identifiés (avec intervalles de confiance à 95%) et critères Prob>F.

Le diagramme de parité est montré figure III.6. Il indique une assez bonne représentation des points expérimentaux mais aussi une relative faiblesse du modèle qui avec 7 paramètres ajustables conserve des erreurs bien supérieures à l'incertitude des mesures (estimée à 8%). Il est clair que ce modèle statistique sans support chimique n'est pas idéal pour représenter des phénomènes réactionnels aussi nombreux et complexes.

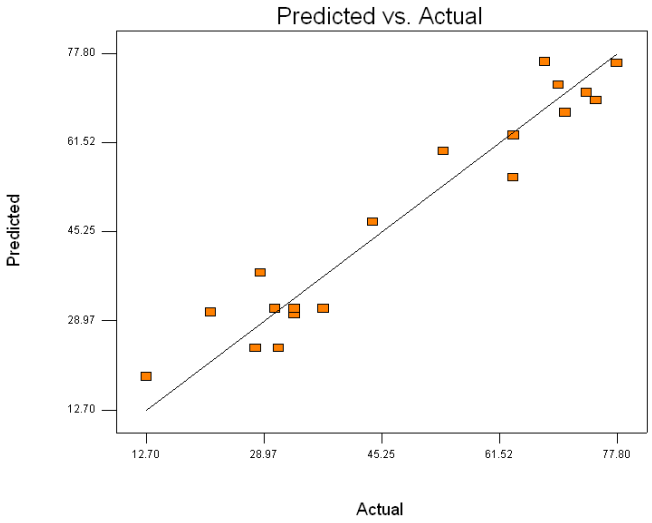


Figure III.6 – Diagramme de parité des valeurs Y_{exp} et $Y_{préd}$ du tableau III.3.

Parmi les nombreuses informations fournies par l'analyse statistique, nous retiendrons que les paramètres les plus influents sont dans l'ordre : l'interaction température-$[Fe^{2+}]$, $[Fe^{2+}]$ et la température, alors que $[H_2O_2]$ intervient surtout par son carré (tableau

III.4), ce qui semble indiquer un minimum sur cette variable, compte-tenu du signe positif associé (voir figure III.7). Ce comportement est singulier, mais peu significatif car obtenu sûrement dans un domaine de variations de $[H_2O_2]$ trop restreint.

Cette représentation relativement complexe n'est pas surprenante d'après le chapitre I.

La forme de l'équation finale avec des termes carrés positifs suggère qu'il n'y a pas de maximum à l'intérieur du domaine envisagé, ce que confirment les figures III.8A, III.8B et III.8C. Le seul effet croisé très clair, l'interaction T-$[Fe^{2+}]$, est bien visualisé sur les courbes de niveau correspondantes, en particulier aux deux plus faibles concentrations de H_2O_2.

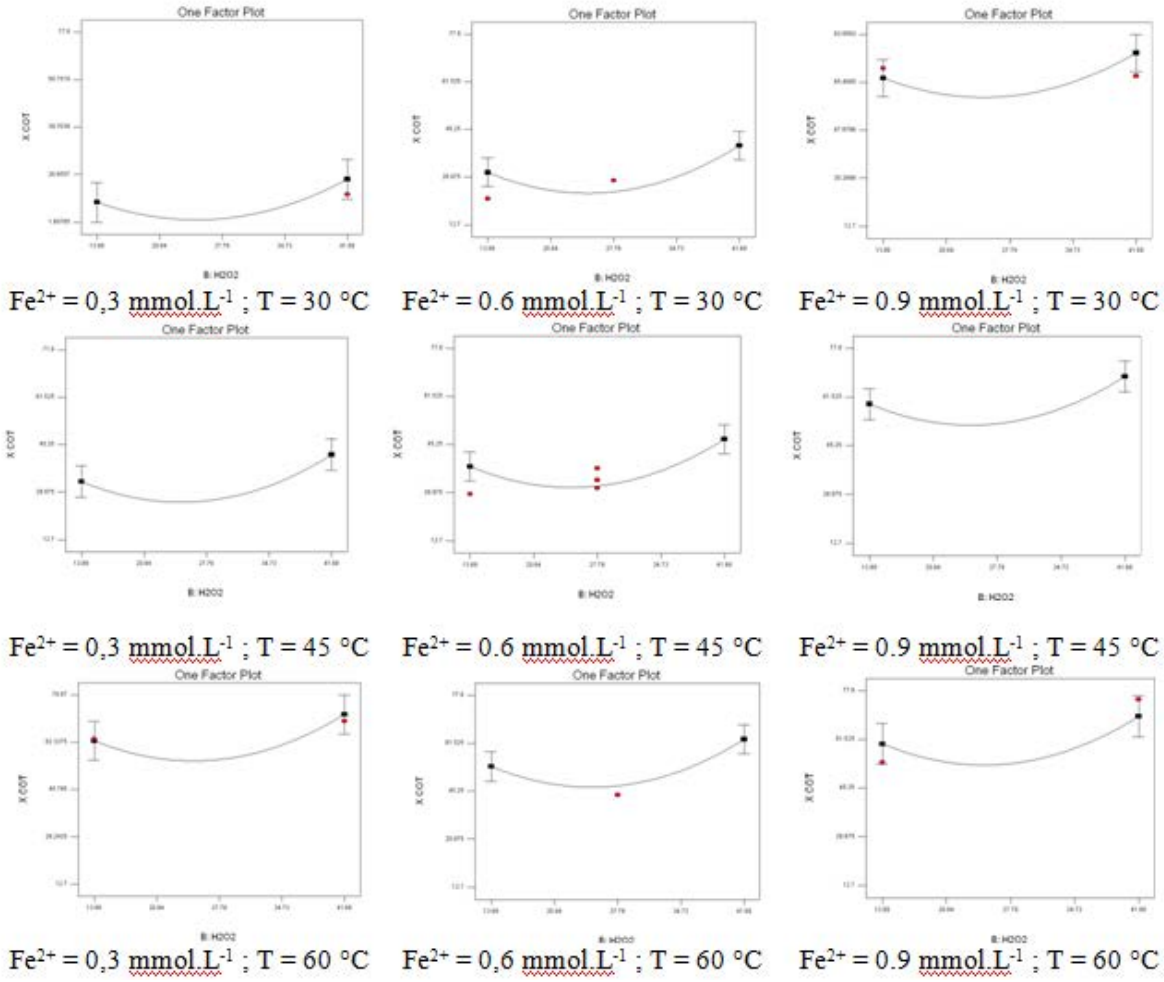
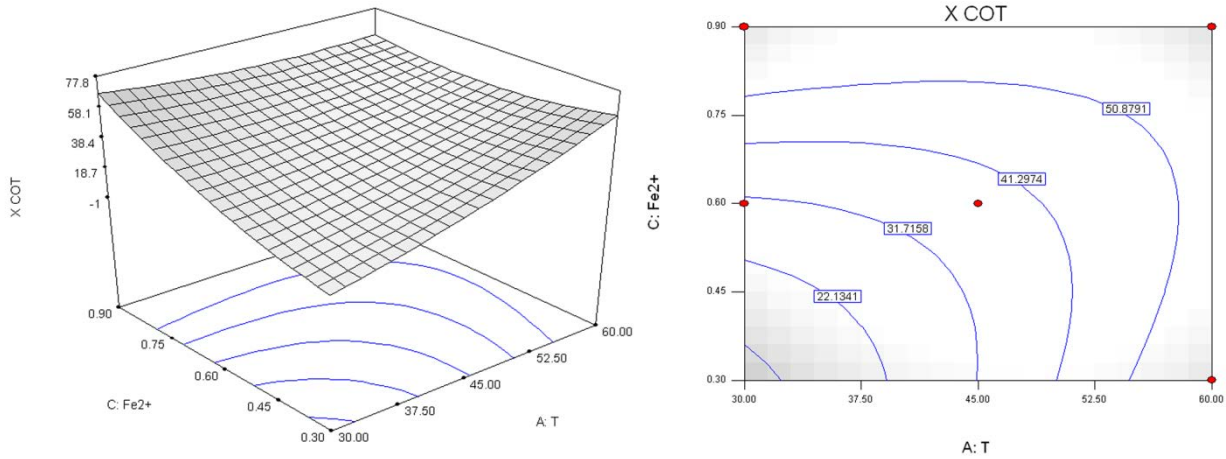
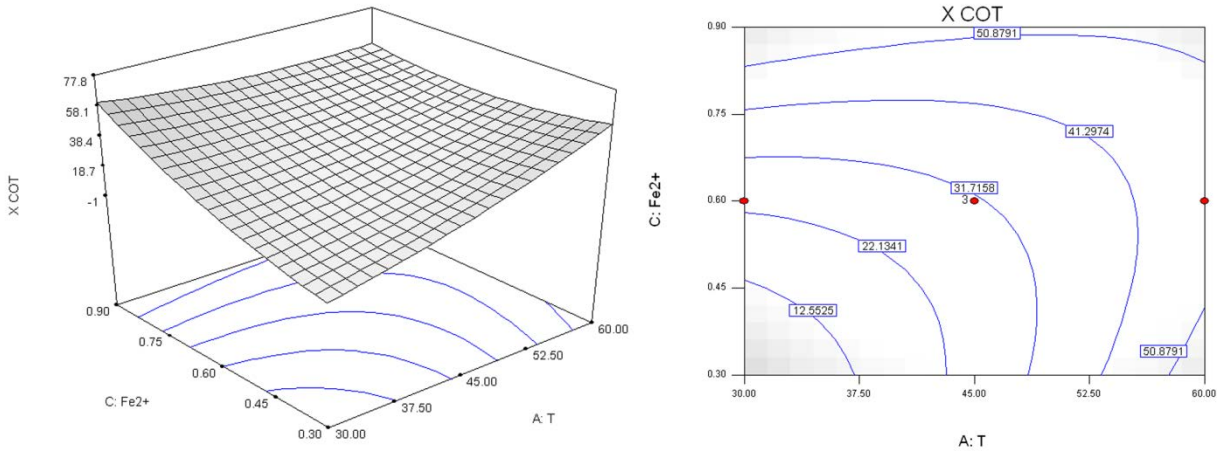


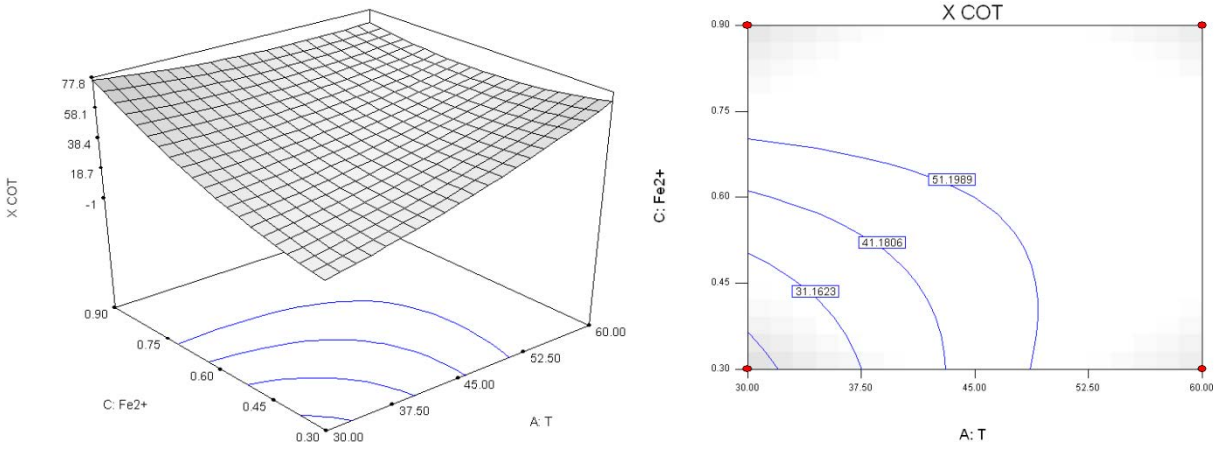
Figure III.7 – Courbes XCOT = f($[H_2O_2]$) à différents niveaux des 2 autres facteurs.



A



B



C

Figure III.8 – Diagrammes de surface et tracés des contours du taux de dégradation du COT après 5 heures de réaction en fonction de la température et de la concentration initiale de Fe^{2+} ($[P]_0$= 100 mg L^{-1}, pH_0 = 2 ,6) : (A) $[H_2O_2]$ = 13,9 mmol.L^{-1}, (B) $[H_2O_2]$ = 27,8 mmol.L^{-1}, (C) $[H_2O_2]$ = 41,7 mmol.L^{-1}.

Nous devons donc constater que nous n'avons pas exploré un domaine suffisamment large pour y détecter clairement un optimum : les meilleures conversions expérimentales du COT sont obtenues au plus fort taux de fer (exp. 11') et à la plus haute température (exp. 2). De même les valeurs minimales sont obtenues à la plus basse température et à la plus basse teneur en fer (ce qui est conforme au fait qu'il pourrait être intéressant d'élargir ce domaine par la suite).

3. Oxydation photo-Fenton en milieu homogène

3.1. Influence du rayonnement UV/visible et comparaison avec l'oxydation Fenton

La figure III.9 compare les performances de l'oxydation photo-Fenton avec celles de l'oxydation Fenton sans irradiation UV/vis. Pour cette comparaison, l'expérience choisie correspond au centre du domaine étudié par le plan d'expériences précédent, concentrations respectives de Fe^{2+} et H_2O_2 de 0,6 mmol.L^{-1} et 28 mmol.L^{-1} et température de 45°C.

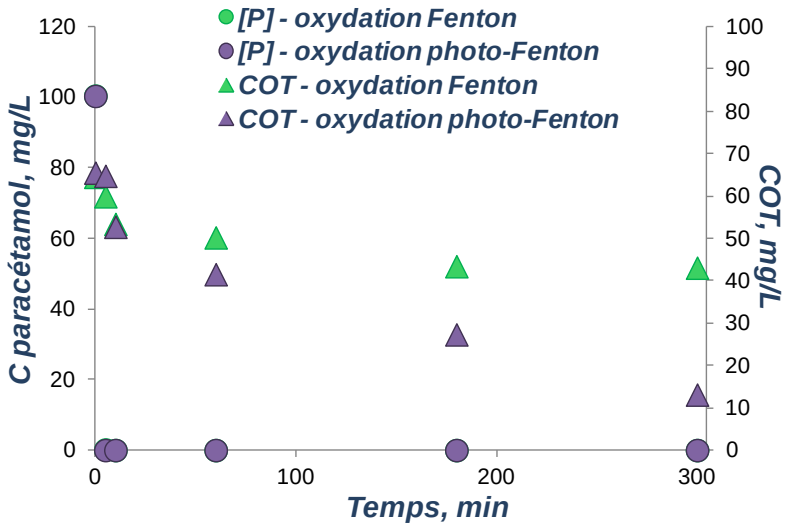


Figure III.9 – Comparaison des résultats des oxydations Fenton et photo-Fenton : évolution des concentrations de paracétamol - [P] et COT - [COT].

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[Fe^{2+}]_0$ = 0,6 mmol.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 45°C.

La dégradation du paracétamol s'effectue dans les deux cas pendant les toutes premières minutes de la réaction et les résultats ne peuvent être distingués. Une grande

différence, par contre, est observée concernant le taux de minéralisation, après une phase initiale d'oxydation rapide. Si pour l'oxydation Fenton on n'arrive à minéraliser que 33% du COT en 5 heures, la réaction sous irradiation UV/vis permet d'obtenir un taux de minéralisation du COT de 80% sans ralentissement visible.

L'oxydation Fenton classique procède selon trois phases distinctes :

- une première phase au cours de laquelle les radicaux hydroxyles sont produits par réaction de H_2O_2 sur Fe^{2+} (équation I.1) - nous venons de voir par la comparaison Fe^{2+}/Fe^{3+} qu'elle est très rapide (< 5 minutes),
- une seconde qui apparaît lorsque tout Fe^{2+} initial a été consommé par la réaction précédente, la réduction de Fe^{3+} à Fe^{2+} (équation I.4) étant bien plus lente,
- et enfin une dernière correspondant à la formation de complexes stables entre le fer et les acides carboxyliques produits (équation I.32) qui conduit à un plateau de minéralisation, observé ici à partir de 180 minutes.

Dans le cas de l'oxydation photo-Fenton, la réduction de Fe^{3+} est aussi assurée par les équations I.40 et I.41 qui s'accompagnent par la formation de radicaux supplémentaires (dont OH•) et conduisent donc à des performances bien supérieures. Par ailleurs, les complexes organiques du fer possédant des propriétés d'absorbance dans le domaine du spectre UV/visible, ils se décomposent sous l'irradiation avec formation de Fe^{2+}, CO_2 et radicaux organiques selon les équations I.43 et I.44 qui possèdent un rendement quantique particulièrement élevé. On vérifie en effet que les trois dernières valeurs correspondent à une cinétique accélérée par rapport à l'ordre 1.

3.2. Influence de la température et des concentrations d'oxydant et de catalyseur en réaction photo-Fenton

Les valeurs de concentrations initiales que nous avons choisies pour évaluer l'influence de H_2O_2 et Fe^{2+} correspondent aux bornes du plan factoriel étudié précédemment en oxydation Fenton. Les résultats pour la dégradation de COT sont présentés sur la figure III.10. Bien que des rapports H_2O_2/Fe^{2+} très différents soient utilisés (16, 47 et 140), on ne peut observer que de faibles différences de cinétique. Pour les quatre essais à 30°C le taux de dégradation du COT reste en effet compris dans l'intervalle 80-85%.

Des points supplémentaires effectués à 45°C permettent d'obtenir des résultats améliorés, jusqu'à 98% d'abattement du COT à la plus faible concentration de peroxyde

d'hydrogène (14 mmol.L^{-1}). Ce résultat est en accord avec l'effet négatif des hautes concentrations d'oxydant, maintes fois rappelé.

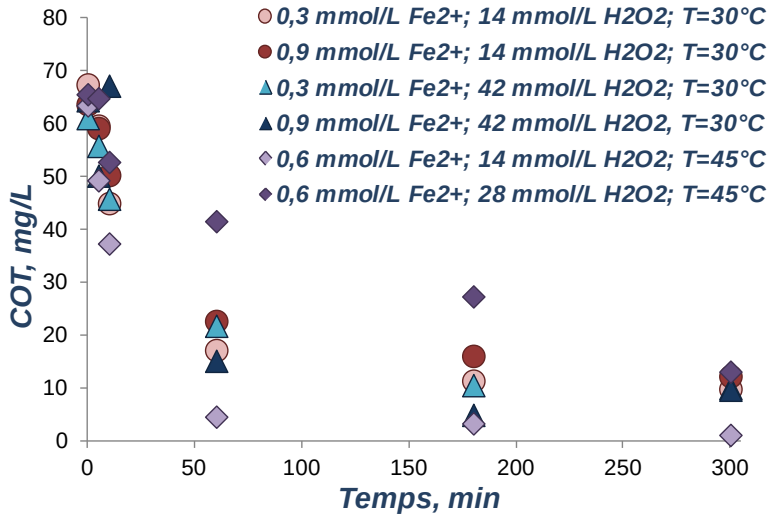


Figure III.10 – Influence des concentrations de Fe^{2+} et H_2O_2 à 30°C et de la température sur l'évolution du COT en oxydation photo-Fenton.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 30°C.

En conclusion de cette étude préliminaire en photo-Fenton, nous confirmons le rôle très positif de l'irradiation UV/vis sur la dégradation du COT : 98% de minéralisation obtenus contre 78% en Fenton classique. Les effets des principaux paramètres apparaissent encore ici très complexes et demanderaient un effort expérimental supplémentaire.

4. Conclusion

Un plan composite centré à trois paramètres a été utilisé pour optimiser la réaction Fenton homogène. Le taux de dégradation du COT après 5 heures d'oxydation a été choisi comme fonction objectif du procédé et il a pu être modélisé par un polynôme du second ordre avec une bonne précision. Le modèle mathématique obtenu montre que les facteurs principaux qui influencent l'efficacité du procédé sont dans l'ordre : le produit d'interaction température-[Fe^{2+}], [Fe^{2+}] et la température, alors que [H_2O_2] intervient surtout par son carré.

L'irradiation UV/vis améliore fortement ce taux de minéralisation, qui atteint jusqu'à 98% en 5 heures à la plus faible concentration de H_2O_2 (14 mmol.L^{-1}) et la température la plus élevée admissible par la lampe (45°C).

Pour optimiser le procédé de façon globale, il faudrait aussi prendre en compte un critère énergétique (en évaluant la dépense liée à l'augmentation de température et à la lampe – très probablement remplacée par un collecteur solaire – vis-à-vis du gain observé) et de consommation efficace de l'oxydant (en comparant la consommation totale de H_2O_2 par rapport à la quantité effectivement utilisée pour abattre le COT). Dans les études suivantes sur l'oxydation Fenton hétérogène, l'efficacité de la consommation de H_2O_2 sera aussi évaluée.

Chapitre IV
Système hétérogène – oxydes de fer

1. Rappel sur les oxydes de fer étudiés

Un bref rappel sur les oxydes de fer utilisés pour la réalisation des expériences en Fenton hétérogène est fourni dans le tableau IV.1. Cinq poudres d'oxydes de fer, se différenciant soit par le degré d'oxydation du fer ou la phase, soit par la taille des particules élémentaires, ont ainsi été testées.

Oxyde de fer (état d'oxydation du Fe)	**Structure élémentaire**	**Maille cristalline**	**Rapport $S_{BETnano}/S_{BETmicro}$**
MGN1 (Fe(II) et Fe(III))	Nano-structuré	Cubique	6,8
MGN2 (Fe(II) et Fe(III))	Submicro-structuré	Cubique	
MGM (Fe(III))	Nano-structuré	Cubique	-
HEM1 (Fe(III))	Nano-structuré	Rhomboédrique	5,1
HEM2 (Fe(III))	Submicro-structuré	Rhomboédrique	

Tableau IV.1 – Catalyseurs d'oxyde de fer.

Une caractérisation complète des propriétés physico-chimiques de ces particules est présentée au chapitre II, § 2.3.1.

2. Sélection des oxydes de fer comme catalyseurs de l'oxydation Fenton

2.1. Effet du type d'oxyde de fer et de sa concentration sur la dégradation de paracétamol

Avant de démarrer l'oxydation en ajoutant H_2O_2, l'équilibre d'adsorption est réalisé en laissant en contact sous agitation le catalyseur et la solution de paracétamol (éventuellement acidifiée) pendant 90 minutes. Durant cette phase, aucune adsorption significative de paracétamol n'a été pas observée sur les oxydes de fer (la concentration du paracétamol en solution a été réduite de moins de 10% pour la concentration de catalyseur la plus élevée, 6 $g.L^{-1}$).

L'effet de la concentration d'oxyde de fer sur l'évolution des concentrations de paracétamol et de COT est représenté sur les figures IV.1 à IV.5. Les autres conditions

opératoires sont les suivantes : température de 60°C, concentration de H_2O_2 égale à 153 mmol.L^{-1} (soit 11 fois la quantité stœchiométrique nécessaire pour minéraliser le polluant), et pH initial de 2,6. Les expériences avec 6 g.L^{-1} de chaque catalyseur ont été dupliquées et montrent des écarts moyens inférieurs à 10% pour les concentrations de paracétamol et de COT. Rappelons qu'en l'absence de catalyseur, le paracétamol n'est quasiment pas oxydé par H_2O_2 dans l'intervalle de temps choisi pour la réaction (moins de 1% de conversion après 5 heures, cf. figure III.1).

Les poudres d'hématite ne présentent pas d'activité catalytique satisfaisante, quelque soit leur surface : avec 6 g.L^{-1} de HEM1 et HEM2 (figures IV.4 et IV.5) seulement 25% et 35% respectivement du paracétamol sont dégradés et le taux de réduction du COT ne dépasse pas 15% au cours des 5 heures d'oxydation. Suite à la faible performance de ces deux catalyseurs, ils ont été abandonnés par la suite, pour l'optimisation du procédé d'oxydation Fenton hétérogène.

Par contre, en utilisant 6 g.L^{-1} de MGN1, MGN2 ou MGM (figures IV.1, IV.2 et IV.3), une dégradation complète du paracétamol est obtenue au bout de 5 heures d'oxydation, tandis que les taux de minéralisation respectifs atteignent 43%, 34% et 39%. L'activité de la maghémite, tout à fait comparable à celles des magnétites, peut apparaître un peu surprenante car on attendrait une activité supérieure pour les magnétites qui contiennent du Fe(II). Cependant les résultats homogènes avaient déjà montré peu de différence entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans l'intervalle des mesures effectuées.

On note aussi en particulier avec MGN1 et MGN2 que la conversion du COT finit par se stabiliser, ce qui pourrait suggérer une passivation de leur surface ou résulter de la formation de produits intermédiaires d'oxydation particulièrement réfractaires.

Comme attendu, vu sa plus grande surface spécifique, MGN1 montre une meilleure performance que MGN2 à même concentration. Cependant si l'on compare les évolutions de la concentration de paracétamol obtenues avec MGN1 à 1 g.L^{-1} et MGN2 à 6 g.L^{-1} (voir figure IV.2'), MGN1 semble être moins active à même surface exposée. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'un agent tensioactif en surface de l'oxyde nanostructuré qui réduirait son activité (du carbone étant détecté par l'analyse EDX), ou par des limitations diffusionnelles puisque les agglomérats de MGN1 en solution sont beaucoup plus gros que ceux de MGN2. Les vitesses de réaction étant relativement faibles, cette seconde hypothèse apparaît moins probable. La première hypothèse par contre a bien été confirmée. Le

fournisseur des oxydes MGN1 et MGM (Sigma) indique en effet l'utilisation du surfactant polyvinyl pyrrolidone (PVP) au cours de la préparation de ces deux oxydes, suivant la méthode proposée par Peng et Sun (2009). Par ailleurs, du carbone excédentaire a été détecté en solution pour la dispersion de MGN1 (entre 2 et 4 $mg.L^{-1}$ après 5 heures en présence de H_2O_2 et d'irradiation UV, à pH acide).

Comme attendu, une augmentation de la concentration de catalyseur améliore les résultats, car elle assure un plus grand nombre de sites actifs qui décomposent H_2O_2, mais également une plus grande vitesse de lixiviation, favorisant la réaction de Fenton homogène. Cependant, pour les poudres nanostructurées MGN1 et MGM, l'effet positif de la teneur en catalyseur a tendance à disparaître au-delà de 3 $g.L^{-1}$ (cf. figures IV.1 et IV.3, respectivement). Une telle limitation, voire même une inhibition de la réaction aux concentrations élevées d'oxyde de fer, a déjà été rapportée (Xue et coll., 2009 ; Rusevova et coll., 2012) et attribuée au piégeage des radicaux hydroxyles par la surface de l'oxyde (équation (I.64)).

Pour approfondir ces résultats, nous avons aussi mesuré la décomposition de H_2O_2 en l'absence de polluant sur les trois oxydes efficaces (magnétites MGN1 et MGN2, maghémite MGM).

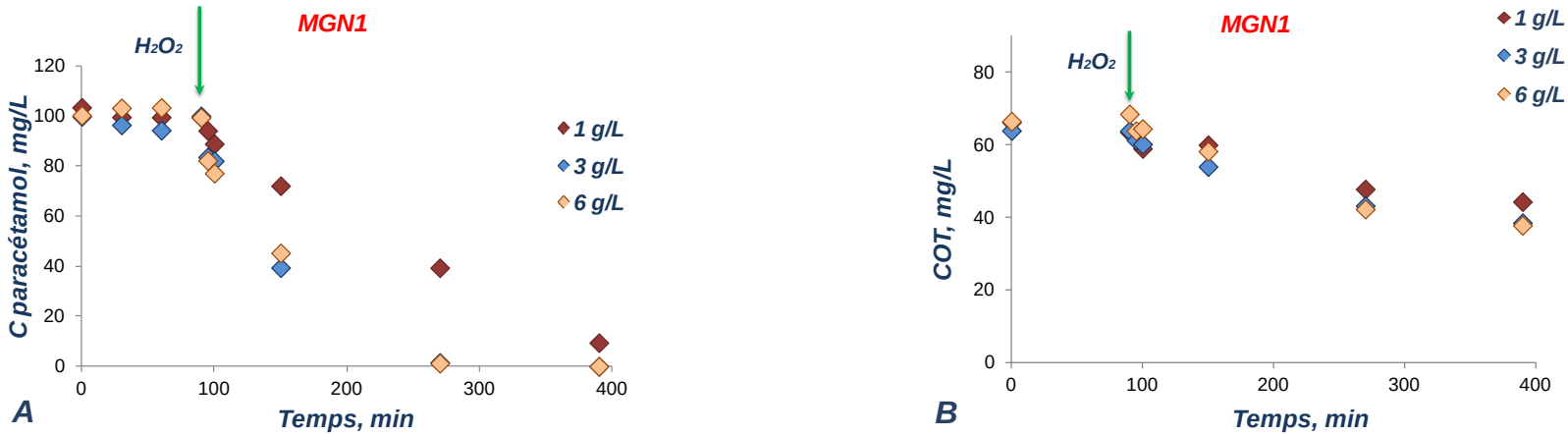


*Figure IV.1 - Effet de la concentration de MGN1 sur l'évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.**

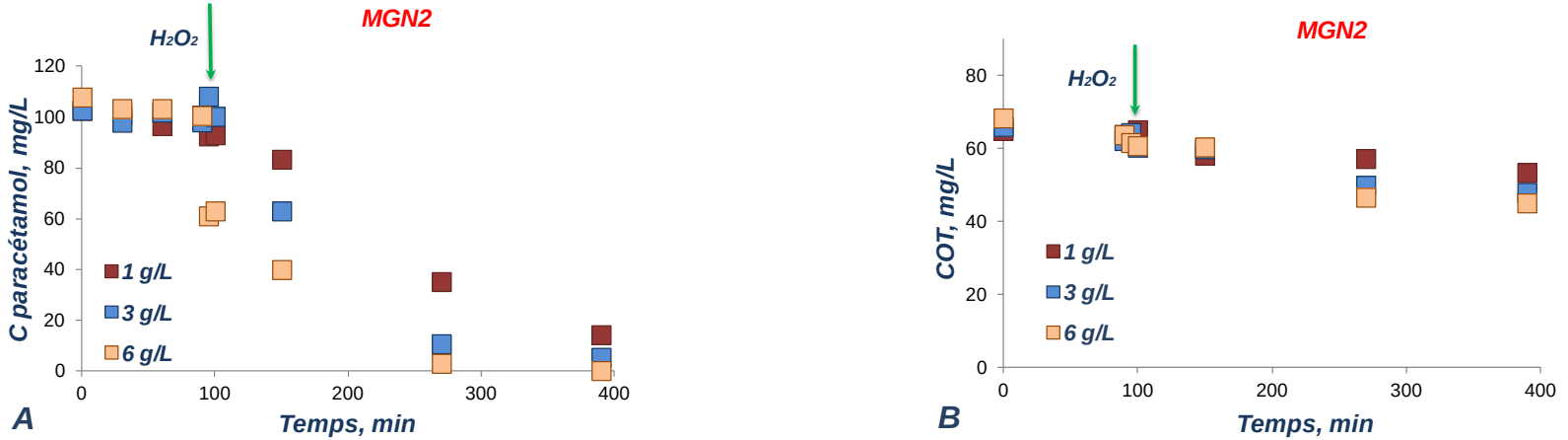


*Figure IV.2 - Effet de la concentration de MGN2 sur l'évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.**

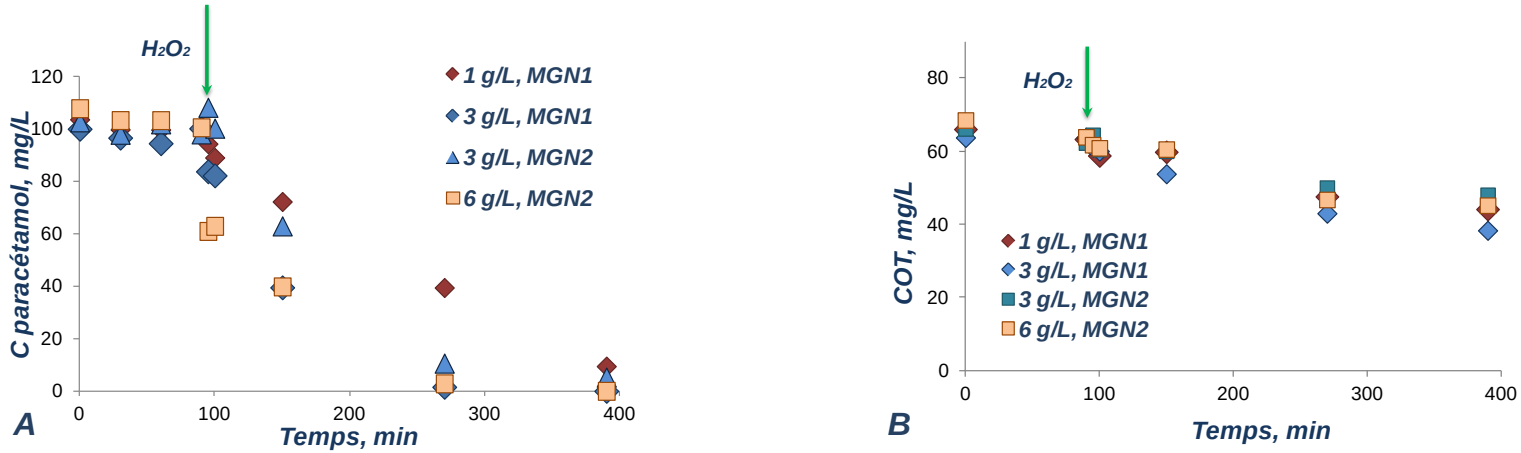


*Figure IV.2' - Comparaison des performances de MGN1 et MGN2. Evolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.**

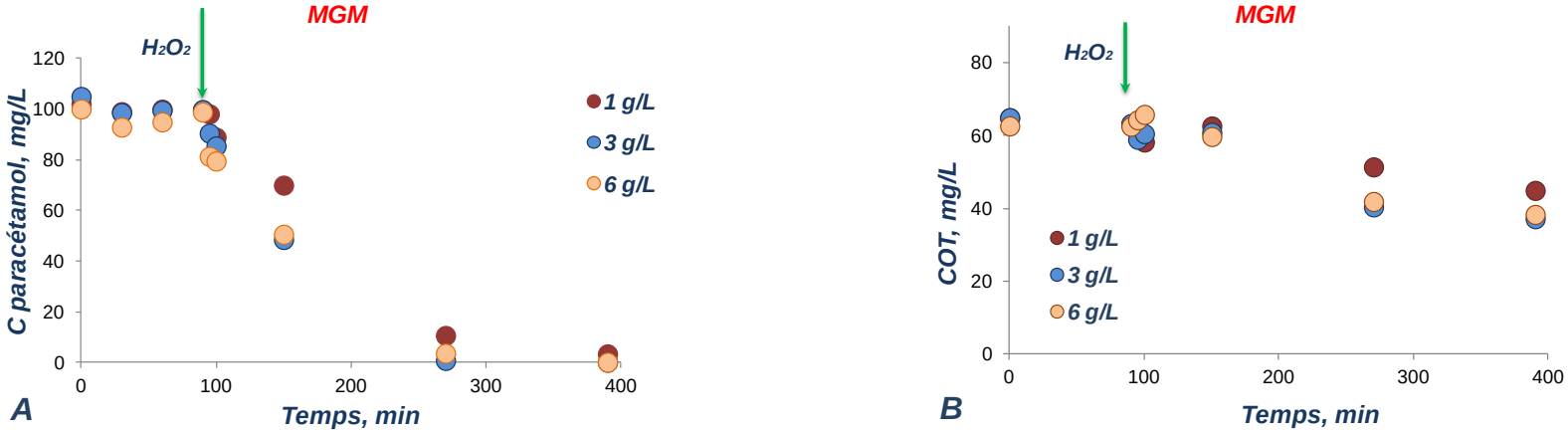


*Figure IV.3 - Effet de la concentration de MGM sur l'évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.**

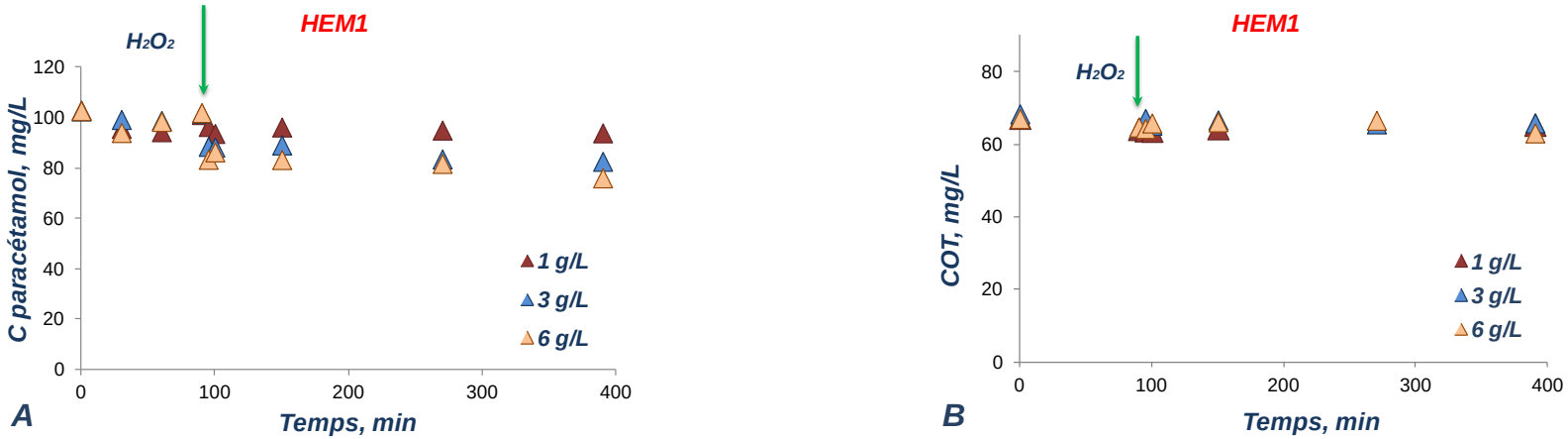


*Figure IV.4 - Effet de la concentration de HEM1 sur l'évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.**

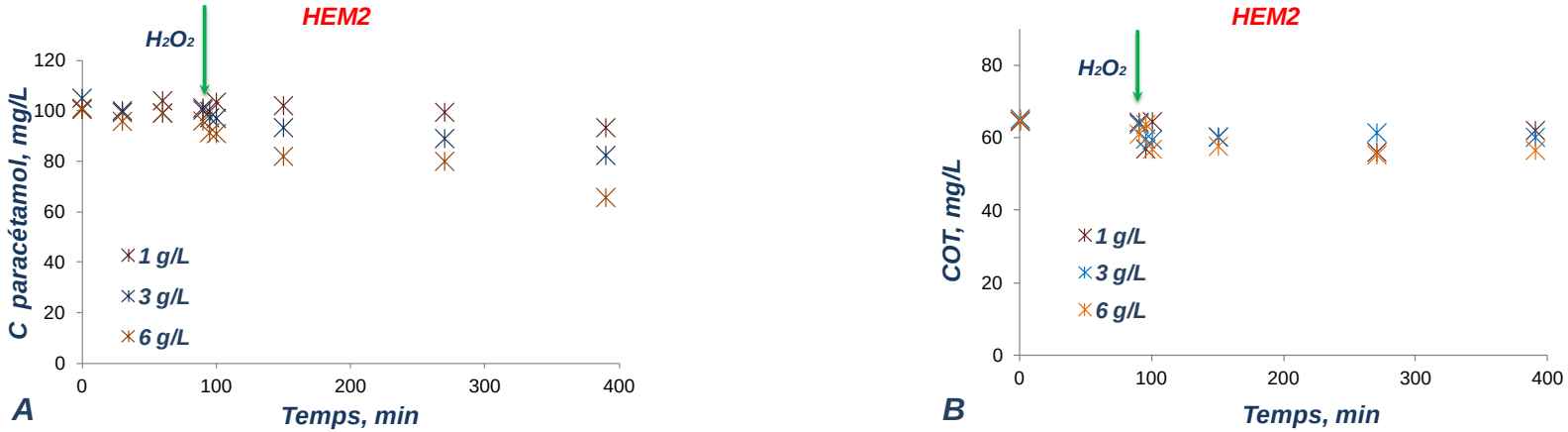


*Figure IV.5 - Effet de la concentration de HEM2 sur l'évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT.**

*Conditions opératoires : concentration initiale de paracétamol, $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1} ; concentration initiale de peroxyde d'hydrogène, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1}, pH initial, pH_0 = 2,6 ; température, T = 60 °C.

2.2. Décomposition du peroxyde d'hydrogène par les oxydes de fer

Ces expériences ont été réalisées à 60°C avec 6 $g.L^{-1}$ de catalyseur et un pH initial ajusté à 2,6. Les résultats correspondants sont présentés sur la figure IV.6.
Rappelons d'abord qu'aucune consommation de H_2O_2 n'est observée en l'absence de catalyseur au pH acide imposé (cf. figure III.1).

Dans le procédé Fenton hétérogène, la réaction entre les ions ferreux ou ferriques et le peroxyde d'hydrogène a lieu à la surface du catalyseur solide et dépend de sa surface spécifique (Garrido-Ramírez et coll., 2010). Comme vu précédemment pour la dégradation du paracétamol, MGN2, qui possède la plus faible S_{BET}, conduit aussi au plus faible taux de décomposition de H_2O_2. De même, les poudres nanostructurées MGN1 et de MGM montrent des activités très similaires, malgré leurs différents états d'oxydation. Une raison pourrait être la conversion rapide de la magnétite en maghémite par oxydation avec H_2O_2 (Rusevova et coll., 2012).

La réaction catalytique suit une loi cinétique de premier ordre par rapport à la concentration de H_2O_2 et le tableau IV.2 donne les constantes cinétiques correspondantes, ramenées soit à la masse de catalyseur, soit à sa surface. Lorsqu'on se réfère à la constante par unité de surface, MGN2 apparaît encore une fois plus active que MGN1. Les différentes tendances observées lors de la dégradation du polluant sont donc ici confirmées par l'étude de l'étape préalable de décomposition de H_2O_2. Les trois oxydes de fer retenus sont donc capables de produire des radicaux à partir de H_2O_2 et probablement selon le même mécanisme (mêmes espèces actives).

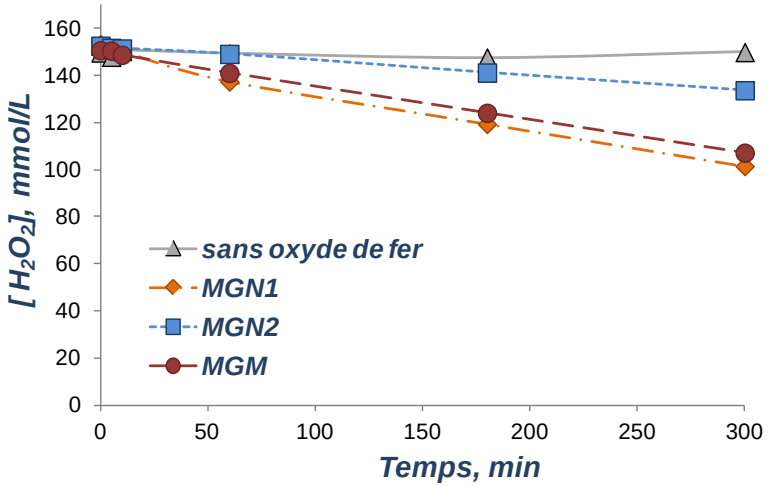


Figure IV.6 – Décomposition du peroxyde d'hydrogène (sans polluant).

Conditions opératoires : concentration en oxyde de fer, [MO] = 6 g.L.$^{-1}$; concentration initiale de peroxyde d'hydrogène, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1} ; pH initial, pH_0 = 2,6 ; température, T = 60°C.

Oxyde	*k (L.g^{-1}.min^{-1})*	*k' (L.m^{-2}.min^{-1})*
MGN1	2,2·10^{-4}	5,7·10^{-6}
MGN2	7,2·10^{-5}	1,2·10^{-5}
MGM	1,9·10^{-4}	5,4·10^{-6}

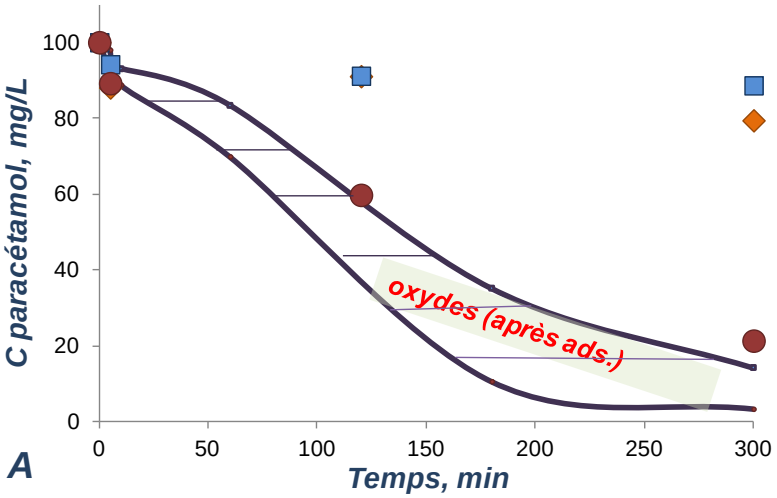
Table IV.2 - Constantes cinétiques du premier ordre pour la décomposition de H_2O_2 par les oxydes de fer (mêmes conditions opératoires que pour la figure IV.6).

2.3. Tests des lixiviats

La lixiviation du fer peut se produire selon deux mécanismes principaux : une dissolution « standard » due à l'action des protons à faible pH et une dissolution accélérée par les agents complexants, tels que l'acide oxalique formé comme produit intermédiaire d'oxydation. Il s'agit alors d'un mécanisme à la surface, dans lequel l'ion oxalate se lie à un ou deux atomes de fer, ce qui affaiblit la liaison Fe-O de manière plus efficace que dans l'eau seule, et augmente la cinétique de dissolution (Blesa et coll., 1987 ; Stumm, 1997). Selon qu'il est libre en solution ou sous la forme d'un complexe, le fer dissous contribuera différemment à l'efficacité du procédé d'oxydation Fenton.

A la fin des expériences d'oxydation Fenton hétérogène, seule la quantité totale de fer passée en solution a été ici mesurée (par ICP/AES), mais des oxydations ont ensuite été réalisées avec les lixiviats permettant d'évaluer la fraction effectivement active du fer dissous. Pour ces essais, les oxydes ont été retenus en filtrant la solution à travers une membrane de taille des pores 0,2 µm. Dans tous les cas, le pH du filtrat est resté pratiquement égal à 2,6 (cf tableau IV.4). Les concentrations de paracétamol et H_2O_2 ont été mesurées et réajustées aux conditions initiales de la réaction hétérogène précédente.

La figure IV.7 compare la conversion de paracétamol observée avec 1 $g.L^{-1}$ d'oxydes et avec les lixiviats filtrés correspondants (contenant 2,9, 1,7 et 5,5 $mg.L^{-1}$ de fer dissous pour MGN1, MGN2 et MGM, respectivement). Les espèces solubilisées à partir des poudres de magnétite ont montré une activité négligeable, soit à cause de leur concentration trop faible pour permettre à la réaction de se dérouler dans un intervalle de temps raisonnable - la concentration minimale de Fe^{2+} ou Fe^{3+} requise pour l'oxydation Fenton se situant dans l'intervalle 3-15 $mg.L^{-1}$ (Koprivanac and Kušić, 2007) -, soit parce qu'elles forment des complexes stables avec les intermédiaires d'oxydation. Par contre, une conversion significative du paracétamol a été observée en utilisant le lixiviat filtré de MGM, alors que la concentration en fer dissous est à peine plus élevée. Par conséquent, la contribution de la réaction homogène ne peut être négligée dans ce cas, ce qui pourrait également expliquer l'activité apparemment élevée de cet oxyde par rapport à la magnétite. D'un autre côté on n'observe de minéralisation avec aucun de ces lixiviats (figure IV.7B).



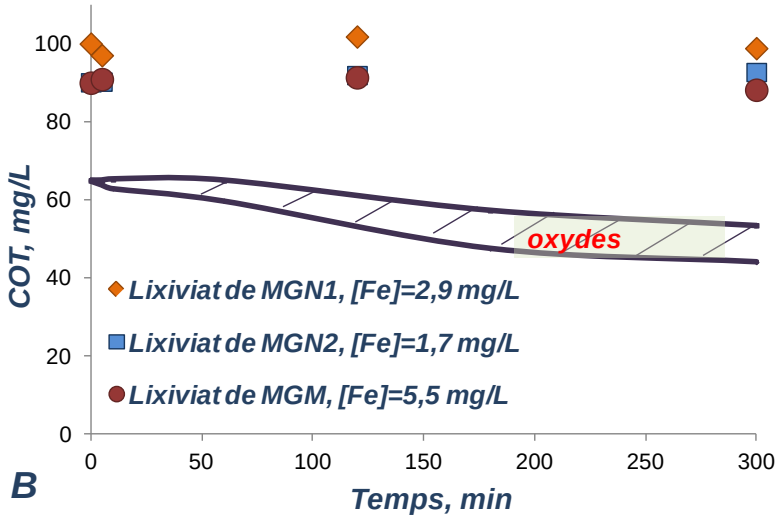


Figure IV.7 - Activité des lixiviats (issus de la réaction Fenton hétérogène avec 1 g.L^{-1} d'oxyde) pour la dégradation du paracétamol : évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT en solution

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 60°C. Le temps zéro correspond ici à l'addition de H_2O_2.

2.4. Stabilité du catalyseur

Des essais de recyclage ont été réalisés afin d'évaluer la stabilité des oxydes de fer au cours des réactions Fenton successives, et ainsi la possibilité de leur utilisation dans un procédé continu avec couplage membranaire. Les catalyseurs des expériences à 6 g.L^{-1} ont été filtrés, lavés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés à 70°C pendant 24 heures. Des pertes étant inévitables lors de la récupération du catalyseur, seule une fraction a été recyclée (équivalente à 3 g.L^{-1}). Les conversions obtenues lors des essais en première utilisation à 3 et 6 g.L^{-1} d'oxyde étant similaires, cela ne devrait pas affecter les tendances observées.

Un seul recyclage a été aussi effectué surtout pour évaluer si la stabilisation de la conversion de COT observée en fin d'expérience pouvait être due à une modification de la surface des oxydes. Pour l'étude de leur stabilité à long terme, l'opération continue doit être privilégiée, ce qui faute de temps ne pourra être mis en œuvre que pour l'une des zéolithes dopées en fer (voir en fin de manuscrit).

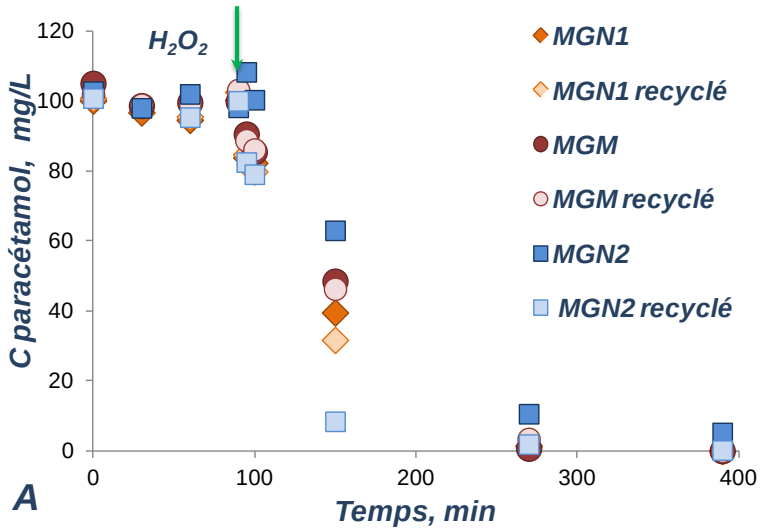
La figure IV.8 compare l'activité des catalyseurs recyclés avec celle des catalyseurs neufs (à iso-concentration). Tous les catalyseurs sélectionnés montrent une bonne activité en recyclage, mais cependant légèrement réduite pour MGM (avec une conversion finale du

COT de 34% contre 43% lors de la première utilisation, figure IV.8B). Cet effet est surprenant car cet oxyde devrait être plus stable chimiquement. Comme le montre le tableau IV.2, une concentration légèrement plus faible de fer a été retrouvée dans la solution à l'issue du recyclage. Cette diminution d'activité au recyclage pourrait donc être le résultat d'une contribution moindre de la réaction de Fenton homogène, qui s'est révélée significative (cf. § 2.3). On peut également conclure que MGN1 et MGN2 ne présentent pas de passivation de leur surface, puisque la vitesse d'oxydation du paracétamol reste inchangée avec l'oxyde recyclé, voire même un peu améliorée (figure IV.8A).

Oxyde de fer	***Concentration totale de fer en solution [mg.L^{-1}] (et fraction de fer des catalyseurs passée en phase aqueuse)***	
	catalyseur neuf	catalyseur recyclé
MGN1	7,4 (0,37 %)	6,8 (0,34 %)
MGN2	3,8 (0,18 %)	5,1 (0,24 %)
MGM	7,6 (0,37 %)	5,5 (0,27 %)

Tableau IV.3 - Quantités de fer passées en solution pour les oxydes MGM, MGN1 et MGN2, neufs et recyclés. Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage de fer lixivié par rapport à la teneur initiale en fer dans l'oxyde.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [MO] = 3 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 60°C.



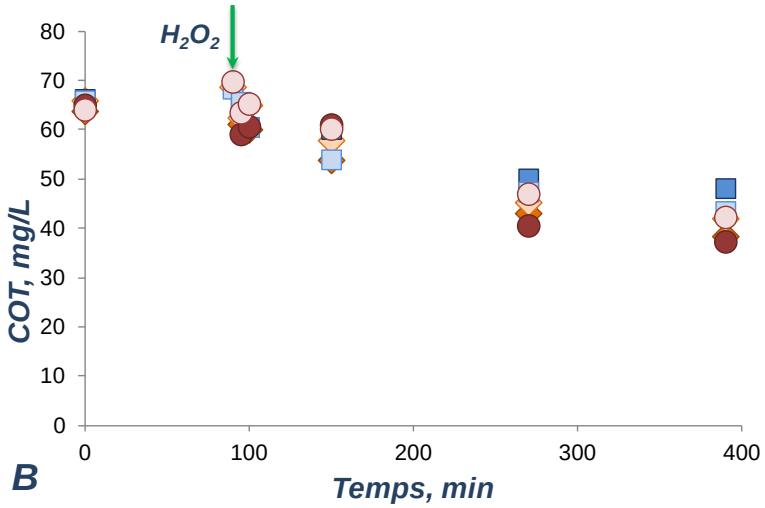


Figure IV.8 - Stabilité des oxydes de fer en recyclage : évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT en solution (mêmes conditions que pour le tableau IV.3).

3. Etude des paramètres opératoires de la réaction Fenton

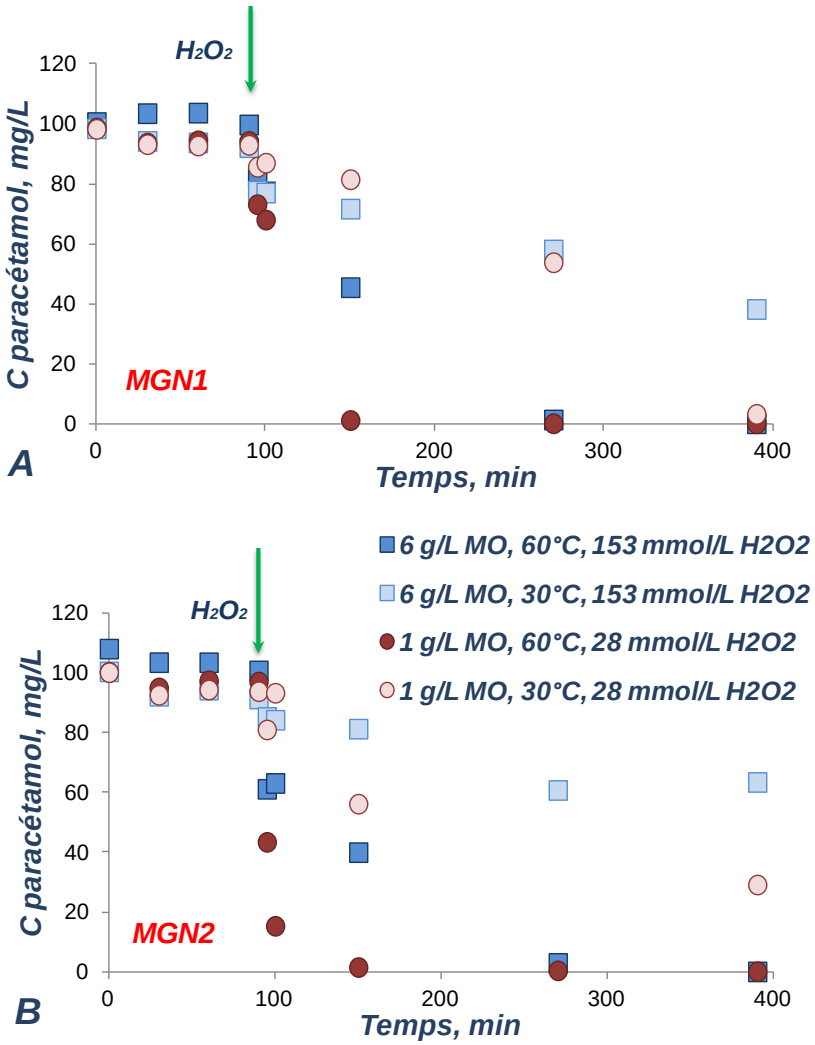
Suite aux résultats précédents montrant une contribution significative de la réaction homogène pour MGM et une légère perte d'activité en recyclage, **la suite de l'étude paramétrique à pH acide a concerné principalement MGN1 et MGN2**. Nous reviendrons cependant sur MGM lors de l'étude de l'effet du pH. Dans le cas du pH acide, les effets de la température, des concentrations de peroxyde [H_2O_2] et de catalyseur [MO] ont été étudiés selon un plan réduit à 6 expériences : l'effet de la température a été étudié en conservant le même rapport [MO]/[H_2O_2]$_0$, puis à la température sélectionnée les effets de [H_2O_2] et [MO] ont été analysés séparément selon un plan complet 2^2. Ces concentrations ont été choisies de façon à obtenir des rapports [$Fe_{accessible}$]/[H_2O_2]$_0$ englobant ceux examinés par le plan d'expériences de la réaction homogène. Cette notion de fer « accessible » sera explicitée plus loin, dans le paragraphe 3.3.

3.1. Effet de la température

L'influence de la température sur la dégradation et la minéralisation du paracétamol est représentée sur la figure IV.9 pour les deux poudres de magnétite. Deux séries d'expériences ont été réalisées pour chaque catalyseur à une température donnée, correspondant à peu près

au même rapport initial catalyseur/H_2O_2. Des travaux antérieurs sur la réaction Fenton homogène ont en effet montré que ce rapport est un paramètre critique pour optimiser l'efficacité du procédé (Gulkaya et coll., 2006 ; Bach et coll., 2010). Deux concentrations initiales de H_2O_2, 28 et 153 mmol.L^{-1}, ont été utilisées à cet effet, qui représentent respectivement 2 et 11 fois la quantité stœchiométrique nécessaire pour la minéralisation complète du polluant.

Rappelons aussi qu'une température plus élevée augmente la vitesse de formation des radicaux OH• selon la loi d'Arrhénius, mais qu'elle favorise également la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, ce qui réduit l'efficacité de son utilisation (Neamtu et coll., 2004a). L'augmentation de la température de 30°C à 60°C montre ici un effet bénéfique pour toutes les conditions étudiées.



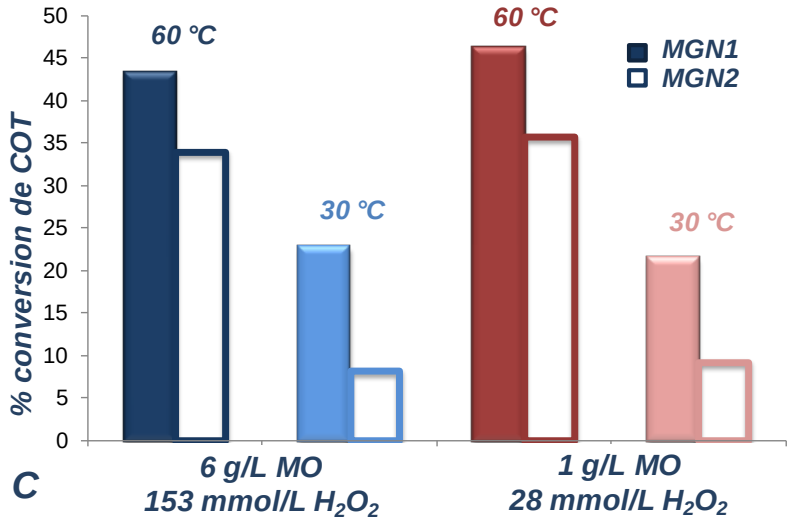


Figure IV.9 - Influence de la température sur la dégradation du paracétamol : évolution de la concentration de paracétamol avec (A) MGN1 et (B) MGN2 ; (C) réduction de COT après 5 heures d'oxydation.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[MO]/[H_2O_2]_0 \approx 1{,}1$ g/g, pH_0 = 2,6.

3.2. Effet de la concentration initiale de H_2O_2

La figure IV.9C confirme qu'à température et pH donnés, le rapport $[MO]/[H_2O_2]_0$ est le paramètre essentiel qui contrôle le taux de la minéralisation, indépendamment de l'excès de H_2O_2 vis-à-vis du polluant. Néanmoins, d'après les figures IV.9A et IV.9B la vitesse initiale de dégradation du paracétamol est meilleure à faibles concentrations de MO et H_2O_2.

La figure IV.10 représente l'effet de la concentration de H_2O_2 (28 ou 153 mmol.L^{-1}) à une concentration donnée de magnétite (1 ou 6 g.L^{-1}) à la température de 60°C. Dans tous les cas, une diminution de la vitesse de dégradation du paracétamol (figures IV.10A et IV.10B) et de la conversion finale du COT (figure IV.10C) est observée en passant de 28 à 153 mmol.L^{-1} de H_2O_2. Cet effet, particulièrement notable à la plus faible concentration d'oxyde de fer, peut s'expliquer par la réaction compétitive entre les radicaux hydroxyles et H_2O_2, équation I.7.
Les radicaux $\bullet HO_2$ produits ont un potentiel d'oxydation nettement inférieur à celui de •OH. Par conséquent, un large excès de H_2O_2 conduit à une dégradation moins efficace. La constante de vitesse de la réaction I.7 est de $2{,}7 \cdot 10^7$ L.mol^{-1}.s^{-1} à température ambiante (Buxton et coll., 1988) tandis que celle de la réaction entre les radicaux hydroxyles et le paracétamol est très supérieure : $1{,}9 \cdot 10^9$ L.mol^{-1}.s^{-1} (d'après Yang et coll., 2009). Cependant, à forte surconcentration de H_2O_2 (153 mmol.L^{-1} contre 0,7 mmol.L^{-1} de paracétamol), le

piégeage des radicaux •OH par H_2O_2 peut devenir prédominant au détriment de l'oxydation du polluant.

Comme attendu, en présence d'un large excès (à 153 mmol.L^{-1}), la consommation relative de l'oxydant est similaire avec ou sans polluant (cf. figures IV.6 et IV.10D). Logiquement, elle augmente lorsque l'on diminue la concentration initiale de H_2O_2 ou que l'on augmente cellede la magnétite. L'efficacité du peroxyde consommé décroît donc à haute concentration d'oxydant dans un intervalle de 36% à 10% pour MGN1 par exemple. A faible teneur en H_2O_2, elle semble améliorée par une forte quantité de fer.

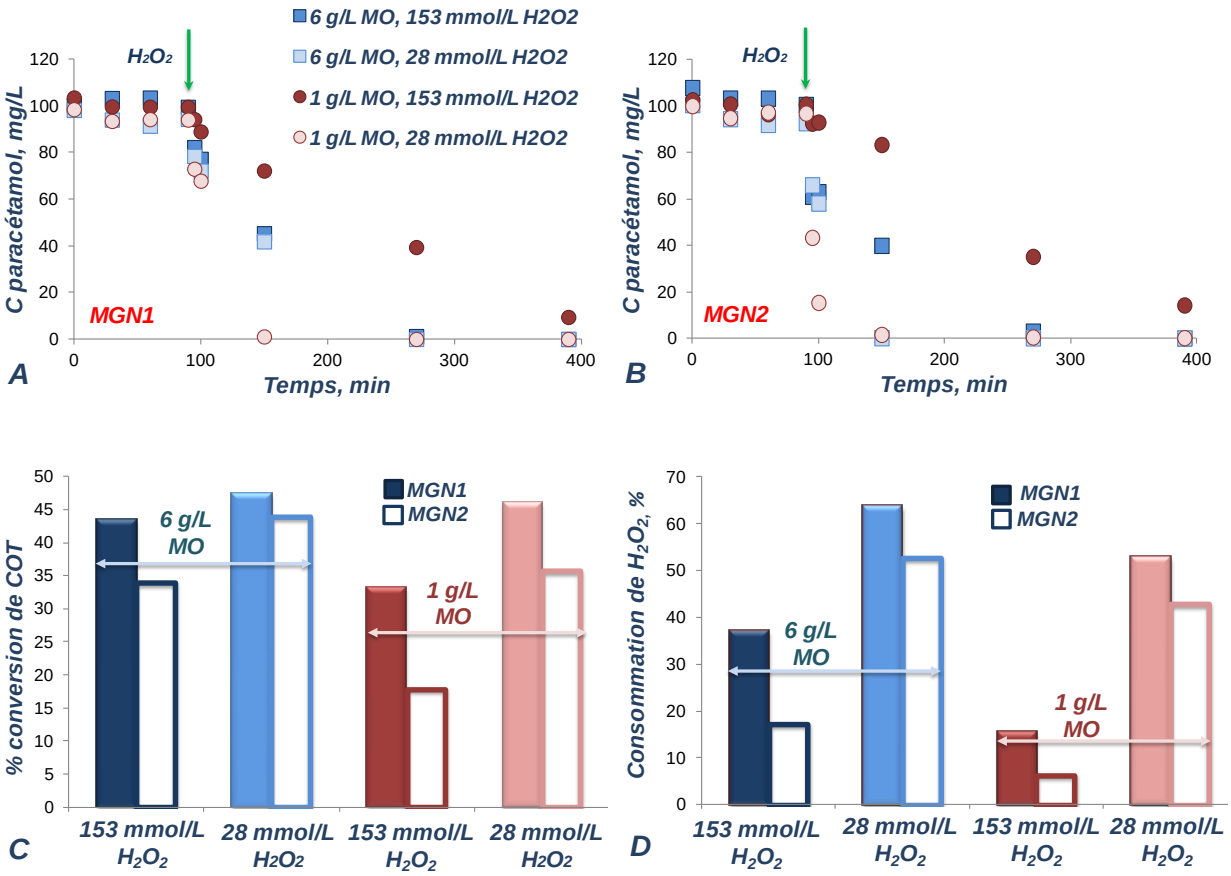


Figure IV.10 - Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du paracétamol : évolution de la concentration de paracétamol avec (A) MGN1 et (B) MGN2 ; (C) réduction de COT et (D) consommation de peroxyde d'hydrogène, après 5 heures d'oxydation.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, pH_0 = 2.6, T = 60°C.

3.3. Comparaison avec le système homogène

L'évaluation de l'efficacité du système hétérogène par rapport à la réaction homogène n'est pas évidente car pour le catalyseur solide, seul le fer en surface est potentiellement accessible. Par exemple, pour une magnétite nanométrique comme MGN1, la face majoritairement exposée est la face (111), associée à une densité d_{Fe} de 9,8 atomes de Fe.nm^{-2} (Daou et coll., 2007). Ainsi 1 g.L^{-1} de MGN1 doit correspondre à 0,6 mmol.L^{-1} de fer accessible en surface, calculé selon :

$$[Fe_{accessible}] = \frac{d_{Fe} \cdot 10^{18} \cdot [MO] \cdot S_{BET}}{\mathcal{N}_A} \cdot 10^3 \qquad \text{(IV.1)}$$

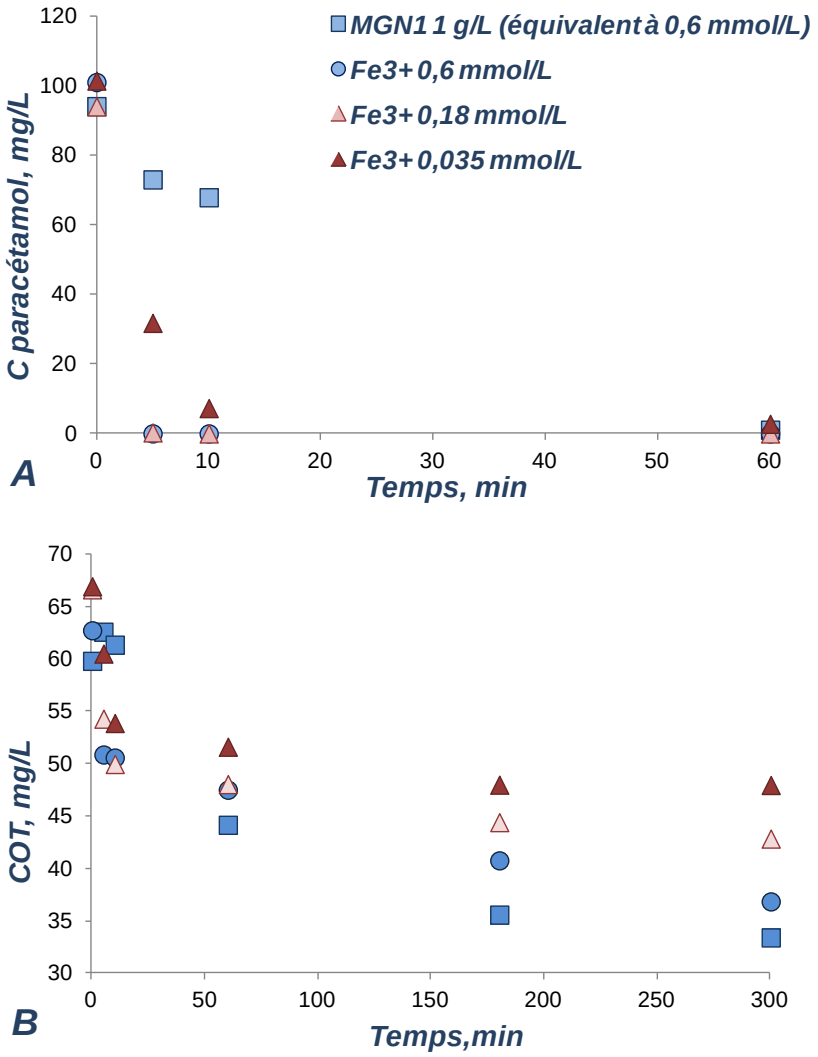
où [Fe$_{accessible}$] est la concentration de fer accessible (à la surface de l'oxyde), exprimée en mmol.L^{-1} de solution ; [MO] est la concentration d'oxyde en g.L^{-1} ; S_{BET} est la surface spécifique de l'oxyde de fer en m^2.g^{-1} et $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}).
En complément du plan d'expériences présenté au chapitre III avec Fe(II), quelques essais homogènes supplémentaires ont été réalisés avec Fe(II) et Fe(III) pour pouvoir effectuer une comparaison directe sur la base de ce critère.

La figure IV.11 compare la dégradation du paracétamol pour les deux systèmes (homogène et hétérogène) à un pH initial de 2,6 et à deux températures : 45°C et 60°C. Seuls des essais effectués avec $FeCl_3.6H_2O$ (Fe(III)) sont représentés puisque nous avons montré au chapitre III que dans nos conditions l'état d'oxydation initial du fer n'avait quasiment pas d'effet (cf. figure III.2).

Si MGN1 conduit à des vitesses initiales de dégradation du paracétamol et de conversion du COT beaucoup moins élevées que les ions en solution, on retrouve cependant des concentrations similaires de COT après 5 heures d'oxydation. Pour une température de 45°C, la réaction avec MGN1 montre une période d'induction (figure IV.11C), peut-être provoquée par la présence du stabilisant organique à la surface des particules : cette matière organique doit probablement être (partiellement) oxydée afin de rendre accessible le fer en surface et conduire à l'oxydation du paracétamol.

Enfin, deux expériences supplémentaires ont été réalisées en utilisant 2 et 10 mg.L^{-1} de Fe^{3+} (soit respectivement 0,035 et 0,18 mmol.L^{-1}) correspondant aux concentrations minimales et maximales de fer dissous mesurées avec les magnétites. Il s'avère que même à ces faibles concentrations l'effet de l'ion ferrique est manifeste, en conduisant à plus de 90% de conversion du paracétamol en 10 minutes, un temps bien plus court que celui requis avec

MGN1. Cependant, le taux de minéralisation final est plus faible que dans le cas de MGN1. Ces observations indiquent que soit la dynamique de lixiviation du fer est lente, avec aussi probablement un fer dissous sous une forme différente de Fe^{3+}/$Fe(OH)^2$ (chélatée ?), soit l'oxydation du stabilisant en surface du solide se fait au détriment de celle du paracétamol. Cependant dans tous les cas, au moins une partie de la minéralisation résulte d'un mécanisme hétérogène.



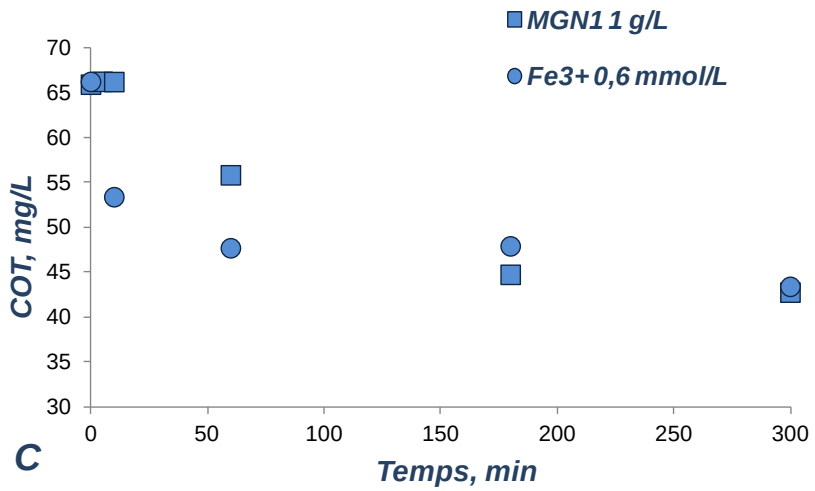


Figure IV.11 - Comparaison de l'oxydation Fenton avec MGN1 et en système homogène : évolution des concentrations (A) de paracétamol à 60°C, (B) de COT à 60°C et (C) de COT à 45°C.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6. Le temps zéro correspond ici à l'addition de H_2O_2.

Pour confirmer ces hypothèses, on a encore vérifié l'activité du fer passé en solution, mais cette fois-ci avec un lixiviat récupéré juste après la phase d'adsorption sur MGN1 (à 1 g.L^{-1}). 1,85 mg.L^{-1} de fer dissous ont été mesurés, contre 2,93 mg.L^{-1} en fin d'oxydation dans les mêmes conditions. La lixiviation du fer s'est donc effectuée en grande partie durant la phase préliminaire. Cette solution homogène s'est avérée très active, beaucoup plus que celle de fin de réaction, mais surtout plus que le catalyseur hétérogène lui-même en début d'oxydation. Il faut donc en conclure qu'en fin d'oxydation la faible activité observée est due au fait que le fer est complexé et inactif, et que l'oxydation du polluant sur le catalyseur solide est bien retardée par la présence d'une espèce en surface. Néanmoins pour la conversion de COT, le catalyseur solide reste plus efficace que le lixiviat. Le mécanisme de l'oxydation sur cet oxyde nanostructuré est donc particulièrement complexe, combinant à la fois les effets du fer en solution et du stabilisant en surface, en plus de la réaction hétérogène.

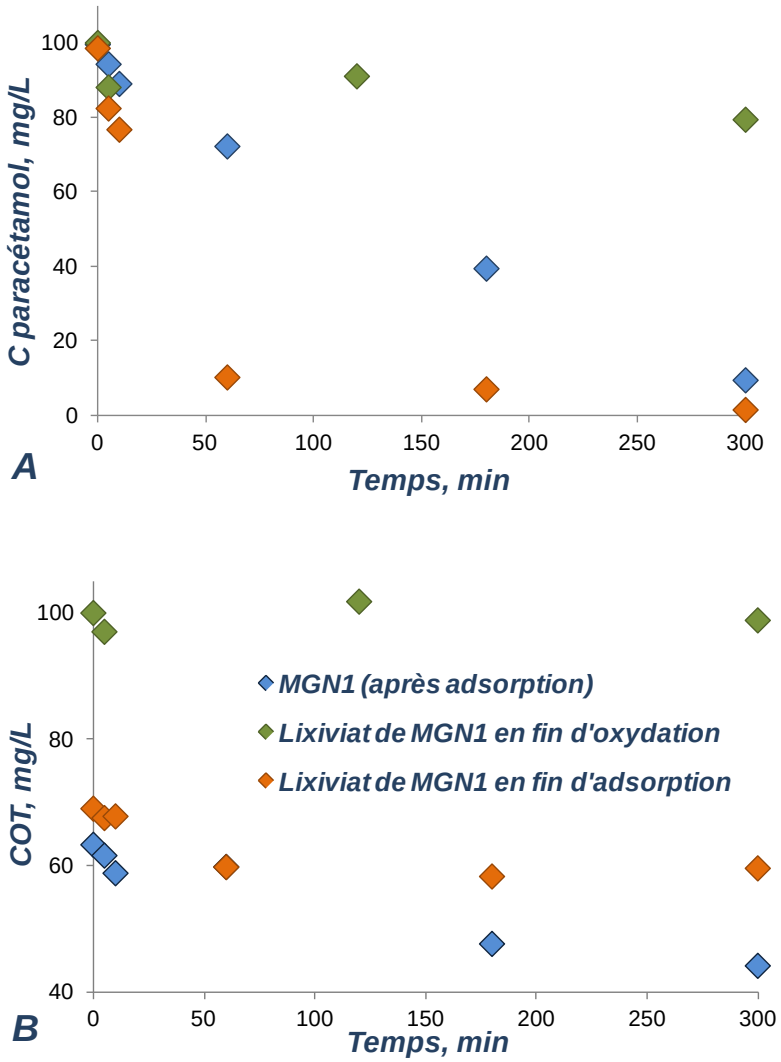


Figure IV.12 - Activité de différents lixiviats (issus de la réaction Fenton hétérogène avec 1 g.L^{-1} de MGN1) pour la dégradation du paracétamol et comparaison avec la réaction sur MGN1 : évolution des concentrations (A) de paracétamol, (B) de COT.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 60°C. Le temps zéro correspond ici à l'addition de H_2O_2.

3.4. Effet du pH initial

Le pH de la solution est l'un des paramètres opérationnels les plus importants dans le cas de la réaction de Fenton homogène, car il influence directement le taux de production des radicaux hydroxyles via la concentration du fer dans la solution. Comme déjà mentionné, cette réaction est limitée à un intervalle étroit de pH : 2 à 4. A des valeurs de pH inférieures, la régénération de Fe(II) est lente, tandis qu'à des valeurs plus élevées Fe(III) précipite sous la

forme d'oxyhydroxydes amorphes. L'analyse bibliographique indique que l'utilisation d'oxydes peut par contre permettre de réaliser la réaction à un pH presque neutre car les espèces Fe(II)/Fe(III) immobilisées à la surface des solides sont capables de maintenir un système d'oxydoréduction efficace avec H_2O_2 dans un large intervalle de pH. La valeur de pH va aussi influencer la dissolution de l'oxyde de fer, donc la contribution de l'oxydation homogène.

Jusqu'à présent, le pH initial de la solution de paracétamol était ajusté à pH_0 = 2,6 avec H_2SO_4 pour être dans la gamme classique de réaction Fenton homogène. Dans ce paragraphe sont présentés des essais dans lesquels aucun ajout d'acide n'a été effectué : le pH initial correspondant est de 5,5 (pH de la solution de paracétamol à 100 $mg.L^{-1}$), mais sa valeur diminue au cours de la réaction (tableau IV.3), principalement par formation de HNO_3 ou d'acides carboxyliques. Cette diminution du pH est cependant beaucoup plus faible avec MGN2, en conséquence de son activité plus faible et/ou d'une valeur plus élevée de pH_{PZC} (voir tableau II.3).

Oxyde de fer	pH de la solution		Dégradation du paracétamol (%)	Réduction du COT (%)
	initial (avant introduction du catalyseur	après 5 h d'oxydation		
MGN1	2,60 (+/- 0,03)	2,68 (+/- 0,03)	totale	32
MGN1	5,50 (+/- 0,03)	4,80 (+/- 0,03)	48	19
MGN2	2,60 (+/- 0,03)	2,61 (+/- 0,03)	totale	34
MGN2	5,50 (+/- 0,03)	5,40 (+/- 0,03)	34	5
MGM	2,60 (+/- 0,03)	2,65 (+/- 0,03)	totale	38
MGM	5,50 (+/- 0,03)	3,49 (+/- 0,03)	totale	45

Tableau IV.4 - Evolution du pH de la solution pendant l'oxydation Fenton.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 $mg.L^{-1}$, [MO] = 6 $g.L^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ = 153 $mmol.L^{-1}$, T = 60°C.

Les figures IV.13A et IV.13B montrent les évolutions des concentrations de paracétamol et de COT obtenues avec ces trois oxydes aux deux conditions de pH. Comme le paracétamol présente un pKa de 9,5, il est sous une forme non-ionique pour les deux valeurs de pH initiales et aucune adsorption significative n'est observée à la surface des oxydes.
Pour MGN1 et MGN2 une faible dégradation du paracétamol a été observée sans ajustement du pH. La conversion du COT est alors négligeable pour MGN2, et faible mais perceptible pour MGN1.

Au contraire, dans le cas de MGM, la diminution du pH diminue l'efficacité du procédé.

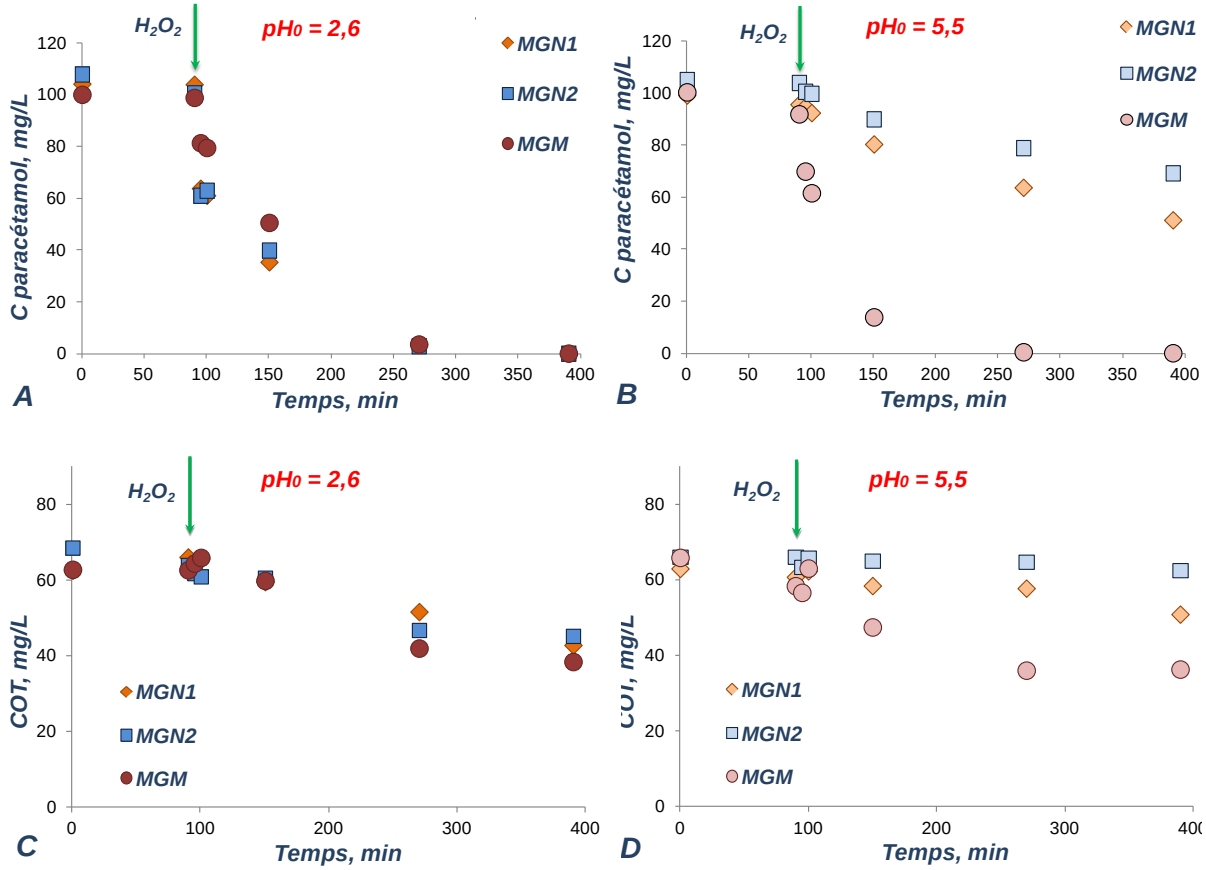


Figure IV.13 – Effet du pH initial : évolution des concentrations (A, B) de paracétamol, (C, D) de COT.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1}, [MO] = 6 g.L^{-1}, T = 60 °C.

La contribution du fer lixivié doit être encore une fois examinée : le tableau IV.5 indique les quantités de fer passées en solution en fin d'oxydation pour ces deux conditions de pH. Comme attendu elles sont bien plus faibles sans acidification, expliquant les plus faibles activités de MGN1 et MGN2. Pour MGM le peu de fer dissous à pH_0 = 5,5 en fin d'oxydation reste étonnamment actif (figure IV.14), mais cela n'explique pas la meilleure activité de cet oxyde dans ces conditions. Contrairement à MGN1 et MGN2, la valeur du pH_{PZC} de MGM (tableau II.3) est plus faible que le pH initial de la solution de paracétamol (5,5), ce qui pourrait affecter son activité par rapport à pH 2,6 en modifiant sa charge de surface (même si son interaction avec le paracétamol devrait être inchangée), ainsi que son comportement d'agglomération au cours du processus d'oxydation. Pour vérifier ce dernier point, la

distribution de taille des particules de MGM a été mesurée dans des solutions dont le pH varie de 2,6 à 5,5, mais aucun changement significatif n'a été observé.

Oxyde de fer	***Concentration totale de fer en solution [mg.L^{-1}] (et fraction de fer en phase aqueuse)***	
	pH_0 = 2,6	pH_0 = 5,5
MGN1	6,5 (0,16%)	0,04 (< 0,01%)
MGM	5,9 (0,14%)	0,66 (0,02%)

Tableau IV.5 - Quantités de fer passées en solution pour les oxydes MGM et MGN1 aux deux conditions de pH. Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage de fer lixivié par rapport à la teneur initiale en fer dans l'oxyde.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [MO] = 6 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 153 mmol.L^{-1}, T = 60°C.

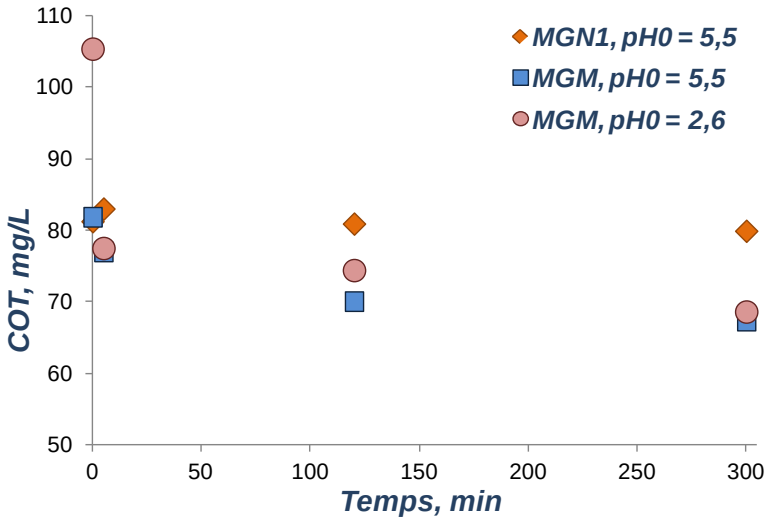


Figure IV.14 - Activité de différents lixiviats (issus de la réaction Fenton hétérogène avec 6 g.L^{-1} d'oxyde) pour la dégradation du paracétamol : évolution des concentrations de COT (mêmes conditions que pour le tableau IV.5).

4. Oxydation photo-Fenton

4.1. Photocatalyse par MGN1

Pour mieux évaluer la contribution des différents mécanismes impliqués en oxydation photo-Fenton, la dégradation du polluant sous irradiation UV avec MGN1, mais sans H_2O_2 a été d'abord étudiée. La figure IV.15 rappelle aussi les résultats de la photolyse à même pH initial (2,6).

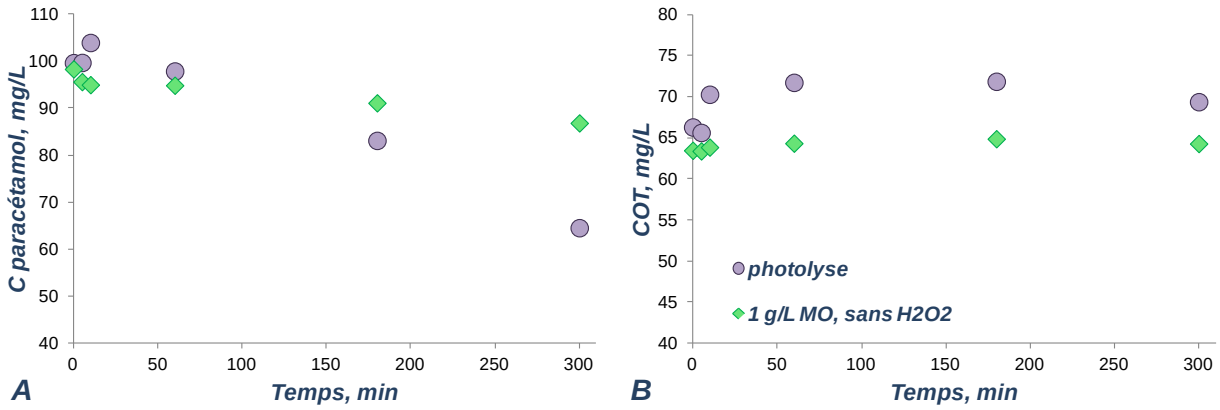


Figure IV.15 – Dégradation du paracétamol, par photolyse et photocatalyse sur MGN1: évolution des concentrations (A) de paracétamol et (B) de COT.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 30°C. Le temps zéro correspond ici à l'addition de H_2O_2.

MGN1 ne présente aucune activité photocatalytique et au contraire la conversion du paracétamol chute à 11,5% (contre 35,1% sans catalyseur) du fait d'une absorption importante des photons par les particules de la suspension, même à la faible concentration de 1 g.L^{-1}.

4.2. Oxydation photo-Fenton avec MGN1

La figure IV.16 compare les performances des oxydations Fenton (sans irradiation UV) et photo-Fenton sur MGN1 (1 g.L^{-1}) pour différentes conditions de température et de concentration de H_2O_2. Les résultats de la photo-oxydation, avec H_2O_2 mais sans catalyseur, sont aussi indiqués pour l'une de ces conditions (28 mmol.L^{-1} de H_2O_2 et 30°C). La photoréduction de Fe(III) permettant de générer des radicaux hydroxyles supplémentaires

sans consommation de H_2O_2 (équation I.46), la quantité de H_2O_2 utilisée a été réduite dans ces essais jusqu'à 1 fois la stœchiométrie nécessaire à la minéralisation. Par ailleurs, pour le bon fonctionnement de la lampe, la température maximale ne dépasse pas 45°C. Il ne faut pas oublier aussi l'aspect économique qui pousse à privilégier basse température et faible proportion de H_2O_2. Dans ces conditions opératoires, on retrouve en oxydation Fenton un effet bénéfique de la température - en particulier sur la vitesse initiale d'oxydation, tandis que l'influence de H_2O_2 entre 1 et 2 fois la stœchiométrie est assez peu marquée.

Comme vu au chapitre III, l'irradiation UV/vis combinée à H_2O_2 sans catalyseur permet déjà d'éliminer le paracétamol en 5 heures, mais le taux de conversion du COT reste faible, inférieur à 6%. La contribution à la minéralisation du mécanisme décrit par l'équation III.1 est donc peu importante.

Vis-à-vis de l'oxydation Fenton, on note comme attendu un effet bénéfique de l'irradiation sur la vitesse initiale de dégradation du paracétamol, en particulier à la plus basse température. On remarque aussi qu'après 3 heures d'oxydation, la vitesse de dégradation du COT reste encore importante en oxydation photo-Fenton, alors que le COT tend vers un plateau en Fenton. Cela correspond bien aux mécanismes décrits par les équations I.49 et I.50 transposées au cas hétérogène, qui montrent que les complexes Fe(III)/acides carboxyliques, formés au cours de la réaction et stables dans l'obscurité, se décomposent sous irradiation avec (ré)génération de Fe(II) et formation de CO_2 et radicaux organiques.

Par rapport aux résultats sans catalyseur, le gain obtenu avec MGN1 est plus faible pour la photo-oxydation (cf. figures IV.16 et III.1) - à cause de l'atténuation de l'irradiation par la suspension, mais reste encore significatif en particulier pour ce qui est de l'élimination du COT.

Enfin, en oxydation photo-Fenton, la diminution de H_2O_2 jusqu'à 1 fois la stœchiométrie conduit à une amélioration des vitesses de dégradation du polluant et du COT, spécialement à la température la plus élevée. L'effet inhibiteur de H_2O_2 est donc perceptible plus tôt sous irradiation.

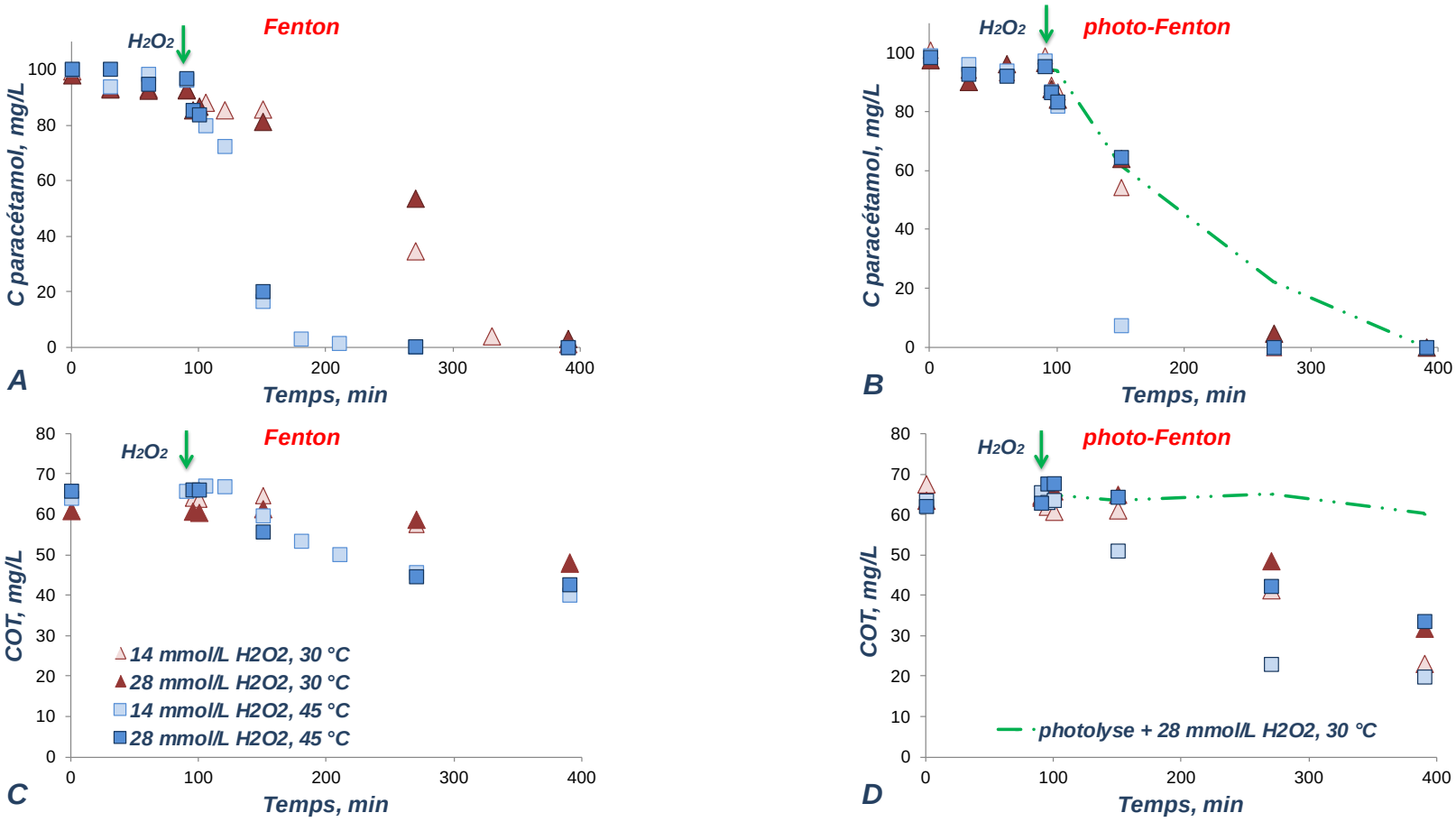


Figure IV.16 – Effet de l'irradiation UV/vis et de la présence de catalyseur sur l'oxydation du paracétamol par H_2O_2 : (A) et (C) réaction Fenton ; (B) et (D) réaction photo-Fenton

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [MO] = 1 g.L^{-1}, pH_0 = 2,6.

A pH « naturel » la conversion du COT obtenue avec la magnétite MGN1 (figure IV.17) reste faible, même en présence d'irradiation (autour de 12% aux conditions de cette figure).

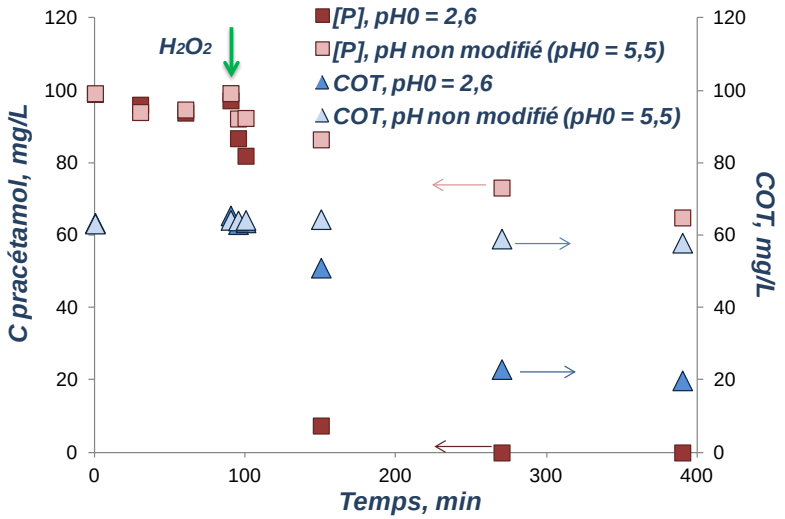


Figure IV.17 – Effet du pH de la solution sur l'oxydation photo-Fenton avec MGN1.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [MO] = 1 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 14 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 45°C.

4.3. Comparaison de l'oxydation photo-Fenton sur MGN1 aux réactions homogènes (avec « l'équivalent » Fe^{2+} ou le lixiviat)

Comme précédemment en « dark » Fenton, nous avons évalué l'activité du lixiviat obtenu à l'issue de l'une des expériences d'oxydation photo-Fenton hétérogène sur MGN1, ce dernier contenant 0,93 mg.L^{-1} de fer dissous. Nous avons aussi comparé l'efficacité de la réaction hétérogène à celle du procédé homogène utilisant une quantité d'ions ferreux équivalente à celle du fer accessible en surface du solide (soit 0,6 mmol.L^{-1} pour 1 g.L^{-1} d'oxyde).

La figure IV.18 montre que, contrairement à ce qui était observé en oxydation Fenton sans UV, le lixiviat obtenu en fin de réaction se révèle actif en photo-Fenton, en particulier pour éliminer le polluant malgré le peu de fer dissous. Comme cela a déjà été indiqué, la complexation du fer par les acides carboxyliques formés n'est effectivement plus un problème en oxydation photo-Fenton.

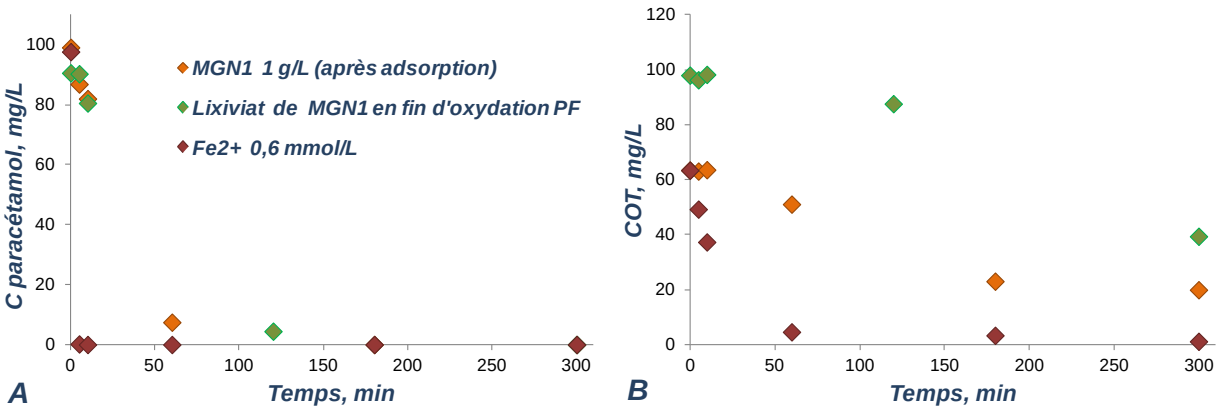


Figure IV.18 - Evolution des concentrations (A) de paracétamol et (B) de COT durant l'oxydation photo-Fenton (PF) sur MGN1 et comparaison avec l'oxydation homogène utilisant l'« équivalent » de Fe^{2+} ou le lixiviat récupéré en fin de réaction.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 14 mmol.L^{-1}, pH_0 = 2,6, T = 45°C. Le temps zéro correspond ici à l'addition de H_2O_2.

Comme déjà vu figure IV.11, le procédé hétérogène sur MGN1 se révèle aussi initialement plus lent que le procédé homogène « équivalent », mais cette fois sans retrouver les mêmes performances aux temps élevés de réaction, du fait de la régénération efficace de Fe(II) dissous sous irradiation UV/vis (élimination des complexes formés avec les acides carboxyliques et réduction accélérée par les photons).

4.4. Oxydation photo-Fenton avec MGM

Enfin, l'oxydation Fenton a été réalisée avec MGM sans acidification préalable. La figure IV.19 compare les résultats des oxydations Fenton et photo-Fenton dans ces conditions. Encore une fois l'irradiation UV/vis améliore les performances du système, permettant de convertir environ 1/3 du COT en 5 h dans des conditions opératoires intéressantes (pas d'acide ajouté, température modérée et faible quantité de H_2O_2). Cela reste cependant bien en-deçà de ce qui a été obtenu avec MGN1 à pH acidifié (cf. figure IV.16). Pour cet essai, certains intermédiaires réactionnels ont été identifiés par HPLC/UV/MS ; le détail de ces analyses est fourni en annexe G.

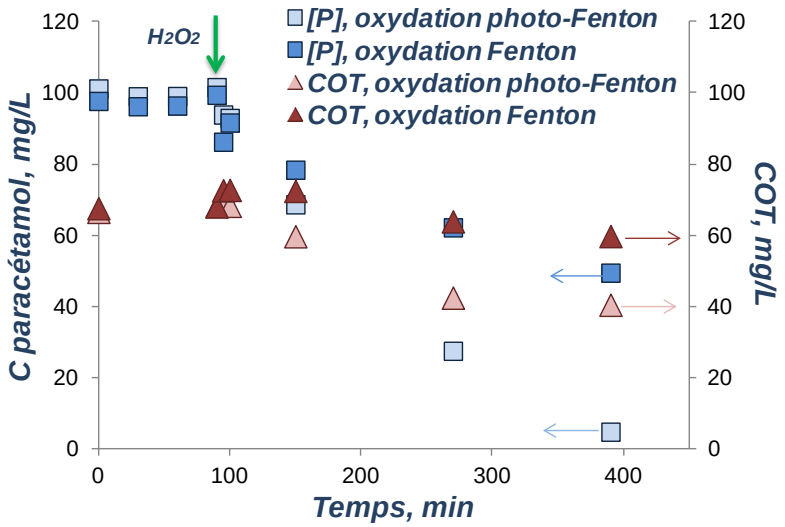


Figure IV.19 – Comparaison des oxydations Fenton et photo-Fenton sur MGM.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [MO] = 1 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 14 mmol.L^{-1}, pH_0 = 5,5, T = 45°C.

5. Conclusion

Des solutions aqueuses à 100 mg.L^{-1} de paracétamol ont été traitées par oxydation Fenton en milieu hétérogène et à pH initial acidifié (à 2,6) ou non modifié. Cinq oxydes de fer différents, magnétite et hématite nano- et submicro-structurées, ainsi que maghémite nanostructurée, ont été testés comme catalyseurs. Les deux hématites ont donné des performances très inférieures aux trois autres oxydes et ont été éliminées par la suite. Pour les trois systèmes suffisamment actifs (magnétites et maghémite), la conversion du paracétamol et le taux de minéralisation (élimination du carbone organique) ont été évalués, tout comme la stabilité du catalyseur après un premier recyclage et l'activité du lixiviat suivant la première utilisation.

Tous les oxydes de fer présentent une faible perte en métal (<1%) lors l'oxydation et une activité catalytique conservée (voire améliorée) lors du premier recyclage. L'étude de l'activité des lixiviats montre que le mécanisme est complexe impliquant des réactions en milieu homogène et hétérogène, ainsi qu'une période d'induction due au polymère utilisé pour stabiliser les nanoparticules.

La maghémite est moins performante mais reste attractive car encore efficace à pH naturel même si (quel que soit le pH) la contribution de la réaction homogène reste également significative.

Pour les poudres de magnétite, plus actives au pH le plus acide, nous avons mis en évidence l'influence des principaux paramètres de réaction, comme la température, la quantité de catalyseur, et le dosage de peroxyde d'hydrogène. La conversion du COT est améliorée par une température élevée et une faible quantité d'oxydant, du fait de la réaction compétitive entre le peroxyde et les radicaux. Dans les meilleures conditions de la réaction Fenton (deux fois la quantité stœchiométrique de H_2O_2 nécessaire pour minéraliser le polluant, une température de 60°C et une concentration de catalyseur de 6 $g.L^{-1}$), le paracétamol est complètement dégradé au bout de cinq heures, mais la minéralisation n'est pas totale : l'élimination du COT atteint environ 50%. Ces performances apparaissent comparables à celles obtenues en Fenton homogène à « fer équivalent ».

L'irradiation UV/vis améliore encore ces performances, avec un taux de minéralisation atteignant jusqu'à 70% en 5 heures, cependant l'irradiation est moins bénéfique qu'en système homogène, en partie au moins en raison de l'absorption du rayonnement par le solide.

Chapitre V
Système hétérogène – zéolithes

1. Rappel sur les catalyseurs supportés étudiés

Dans ce chapitre deux autres solides ont été étudiés comme catalyseurs de la réaction Fenton hétérogène. Il s'agit de deux zéolithes incorporant du fer : Fe/MFI et Fe/BEA.

Une caractérisation complète des propriétés physico-chimiques de ces particules est présentée dans le chapitre II, § 2.3.2.

Ces deux zéolithes contiennent des quantités voisines de fer, 3,4% en masse, mais avec une incorporation différente d'après les caractérisations effectuées.

Les zéolithes sont connues pour être de bons adsorbants des molécules organiques. Avant d'effectuer les tests catalytiques, nous avons donc caractérisé leur capacité d'adsorption du paracétamol de façon à choisir au mieux la quantité de catalyseur. A l'issue de l'étape d'adsorption préalable, il est en effet nécessaire de conserver une concentration de polluant suffisamment élevéeen solution pour pouvoir suivre son évolution (et celle du COT associé) lors de l'oxydation.

2. Adsorption du paracétamol sur les zéolithes avec et sans fer

2.1. Cinétique d'adsorption

La figure V.1 montre l'évolution de la concentration de paracétamol en solution lors de l'adsorption sur les zéolithes dopées. Avec Fe/MFI, on observe une première chute rapide de la concentration en 15 minutes, puis une lente diminution et enfin un plateau après 5 heures. Le profil de concentration du paracétamol est bien plus atypique avec le meilleur adsorbant, Fe/BEA : la chute la plus importante se produit en 1 minute, puis un minimum est atteint à 30 minutes, et il y a enfin une augmentation très lente mais continue de la concentration en solution, encore visible entre 9 h et 48 h. La lenteur de cette désorption exclut a priori un effet du pH de la solution qui diminue un peu au contact de la zéolithe (passant de 5,5 à 3,5). Par ailleurs, dans cette gamme de pH, la molécule de paracétamol est sous forme non ionique et donc son affinité vis-à-vis de la surface devrait restée inchangée. Plus probablement, ce phénomène pourrait s'expliquer par une adsorption compétitive avec des produits de décomposition du paracétamol. L'analyse chromatographique révèle en effet l'apparition de pics supplémentaires dans la solution lors de la phase préliminaire, que la spectrométrie de masse associe notamment à de l'acétamide et de l'hydroquinone. Rappelons

que ces molécules sont traditionnellement retrouvées dans le schéma oxydatif de dégradation du paracétamol, correspondant alors à l'addition d'un radical OH• sur le carbone portant le groupement acétamide, puis la rupture de ce groupement. Ici aucun dérivé de type dihydroxyphénylacétamide n'a pas été détecté en l'absence d'oxydant.

Si des quantités assez voisines d'acétamide sont retrouvées en solution avec les deux catalyseurs, la concentration d'hydroquinone est bien plus faible en présence de Fe/BEA (cf. annexe G), alors que ces deux composés sont produits avec la même stœchiométrie, ce qui ne peut se comprendre que par une adsorption très supérieure de l'hydroquinone ou une dégradation ultérieure de ce composé.

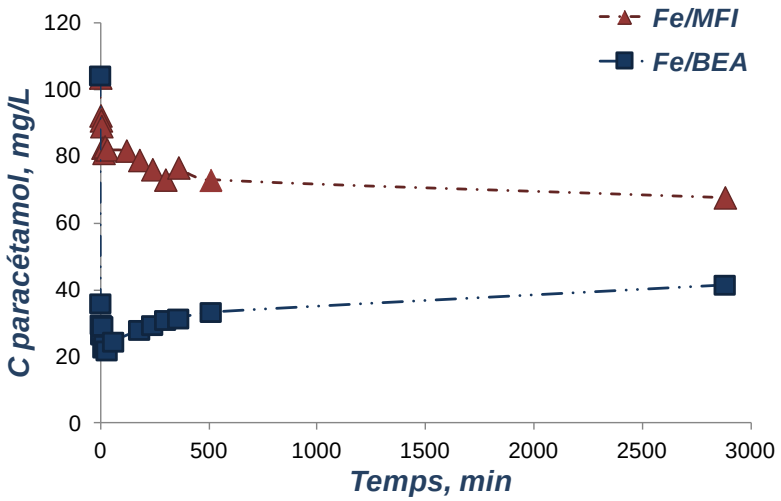


Figure V.1 – Cinétiques d'adsorption du paracétamol sur Fe/MFI et Fe/BEA.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, pH non contrôlé, T = 20°C.

2.2. Isothermes d'adsorption

Ces dernières ont été déterminées après 48 h de contact à pH non contrôlé. La décomposition du paracétamol sur les zéolithes étant très lente, on peut globalement attribuer les variations de concentration en solution à la seule adsorption et déterminer des « pseudo-isothermes » pour ce seul composé.

Une modélisation de type adsorption multi-constituants en supposant que seul l'hydroquinone intervient (acétamide non retenue) pourrait être réalisée à partir des quantités d'acétamide et d'hydroquinone retrouvées en solution, mais elle s'avère délicate et probablement assez imprécise ; par ailleurs ces quantités n'ont été mesurées que jusqu'à 180 minutes.

Les représentations classiques de Langmuir et Freundlich ont été utilisées pour représenter la distribution du paracétamol entre les phases solide et liquide. Le tableau V.1 en rappelle les équations et hypothèses.

Modèle	***Equation***	***Description***
Langmuir (1918)	$q_e = \frac{q_{max}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e}$ avec $\boldsymbol{q_e}$ la capacité d'adsorption à l'équilibre avec la concentration en solution $\boldsymbol{C_e}$, $\boldsymbol{q_{max}}$ la capacité maximale d'adsorption monocouche et $\boldsymbol{K_L}$ la constante d'adsorption de Langmuir	Adsorption monocouche sur des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, sans interaction entre les molécules adsorbées
Freundlich (1906)	$q_e = K_F.C_e^{\frac{1}{n}}$ avec $\boldsymbol{K_F}$ la constante d'adsorption de Freundlich et $\boldsymbol{n}$ une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant	Equation empirique utilisable pour l'adsorption sur une surface hétérogène, pour laquelle la densité des sites décroît exponentiellement avec l'énergie

Tableau V.1 – Modèles de Langmuir et Freundlich.

Une linéarisation de ces équations a été appliquée pour déterminer les paramètres des modèles :

- tracé de C_e/q_e en fonction de C_e pour le modèle de Langmuir (la pente de la droite de régression correspondant à $1/q_{max}$ et l'ordonnée à l'origine à $1/(q_{max}.K_L)$),
- tracé de $ln(q_e)$ en fonction de $ln(C_e)$ pour le modèle de Freundlich (la pente de la droite correspondant à $1/n$ et l'ordonnée à l'origine à $ln(K_F)$).

Les valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation R^2 des droites de régression sont rassemblées dans le tableau V.2 pour chacune des zéolithes (dopées ou non). La figure V.2 compare aussi les différentes isothermes mesurées et les représentations des modèles. On remarque que si la présence de fer a peu d'effet sur la capacité d'adsorption de la zéolithe bêta (BEA), elle augmente étonnamment et significativement celle de la ZSM-5 (MFI), en particulier aux plus basses concentrations. Cela montre une fois encore que l'incorporation du métal diffère sur les deux zéolithes, comme le suggéraient les résultats des analyses DRX et de chimisorption au chapitre II.

Les deux modèles conduisent à des qualités de prévision à peu près équivalentes. Ils ont été utilisés pour prédire la concentration de polluant à l'issue de la phase d'adsorption en fonction de la quantité de zéolithe introduite. Partant d'une concentration initiale de 100 $mg.L^{-1}$ de paracétamol pour les essais d'oxydation Fenton, un compromis entre la quantité de fer introduite (les zéolithes dopées n'en contenant que 3,4% en masse) et les valeurs résiduelles de concentration en solution nous a conduits à choisir une concentration de 2 $g.L^{-1}$ de zéolithe pour la plupart des essais. Quant à la durée de la phase préliminaire d'adsorption, elle a été fixée à 180 minutes, assurant un quasi-équilibre entre le solide et la solution tout en permettant une durée raisonnable d'expérience.

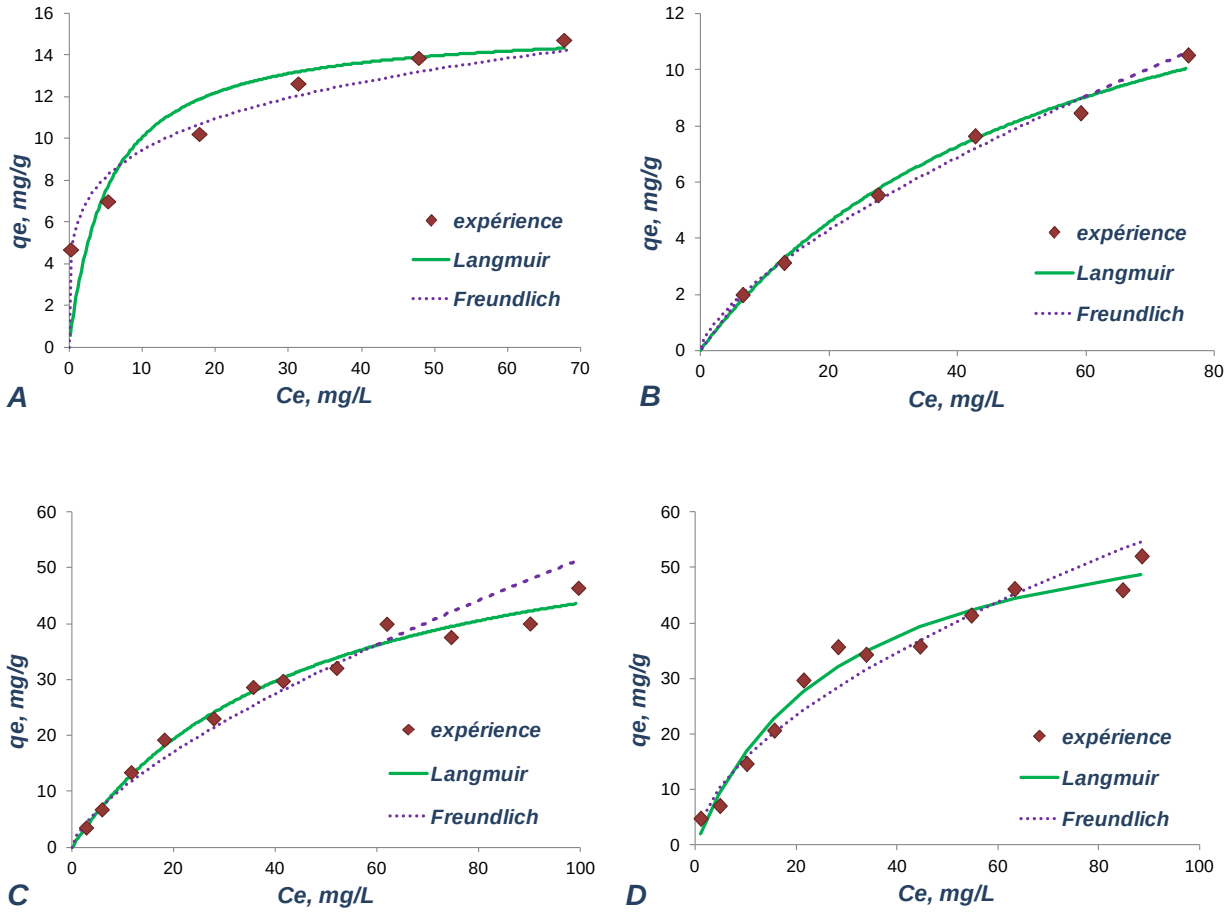


Figure V.2 - Isothermes d'adsorption du paracétamol sur Fe/MFI (A), MFI (B), Fe/BEA (C) BEA (D) à 20°C (pH non contrôlé) et comparaison aux modèles optimisés.

Modèle	*paramètre*	*Fe/MFI*	*MFI*	*Fe/BEA*	*BEA*
Langmuir	q_{max}, mg.g^{-1}	15,456	17,668	63,694	64,516
	K_L, L.mg^{-1}	0,186	0,017	0,022	0,035
	R^2	0,986	0,964	0,973	0,940
Freundlich	K_F, mg.g^{-1}.(L.mg^{-1})$^{1/n}$	5,761	0,559	2,173	4,216
	1/n, -	0,214	0,681	0,687	0,572
	R^2	0,959	0,996	0,973	0,955

Tableau V.2- Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du paracétamol sur Fe/MFI, MFI, Fe/BEA et BEA à 20°C et pH non contrôlé.

3. Comparaison de la performance des deux zéolithes en oxydation Fenton

Cette comparaison a été établie principalement sur la base des mesures effectuées en solution : concentrations de paracétamol, de COT et de fer lixivié. Le carbone organique présent sur le solide après l'adsorption initiale et en fin d'oxydation a été aussi analysé, de façon à calculer le taux réel de minéralisation, une partie importante de la pollution étant fixée sur le solide.

Le taux de minéralisation global $XCOT_{GLOBAL}$ est alors calculé par :

$$XCOT_{GLOBAL} = \frac{COT_{AD}^{L} + COT_{AD}^{S} - COT_{OX}^{L} - COT_{OX}^{S}}{COT_{AD}^{L} + COT_{AD}^{S}} \times 100 \qquad (V.1)$$

où:

COT_{AD}^{L} – concentration de COT en phase liquide après adsorption, mg.L^{-1}

COT_{AD}^{S} - concentration de COT en phase solide après adsorption, exprimée en équivalent mg.L^{-1} de solution

COT_{OX}^{L} - concentration de COT en phase liquide après oxydation, mg.L^{-1}

COT_{OX}^{S} - concentration de COT en phase solide après oxydation, exprimée en équivalent mg.L^{-1} de solution

La somme ($COT_{AD}^{L} + COT_{AD}^{S}$) est toujours légèrement supérieure au COT initialement introduit en solution (soit 63,5 mg.L^{-1} pour 100 mg.L^{-1} de paracétamol), mais diffère de moins de 10%. Le certificat d'analyse des supports sans fer confirme en effet la présence de carbone (jusqu'à 500 ppm).

3.1. Effet du pH avec les zéolithes dopées

La figure V.3 montre les performances des deux zéolithes dopées dans les conditions opératoires suivantes : température de 60°C et quantité de H_2O_2 équivalente à 2 fois la stœchiométrie. La solution de paracétamol est soit directement mise en contact avec la zéolithe, soit préalablement acidifiée avec H_2SO_4. Avant d'ajouter l'oxydant, la suspension est laissée sous agitation (à la température choisie) pendant 180 min. pour approcher l'équilibre d'adsorption.

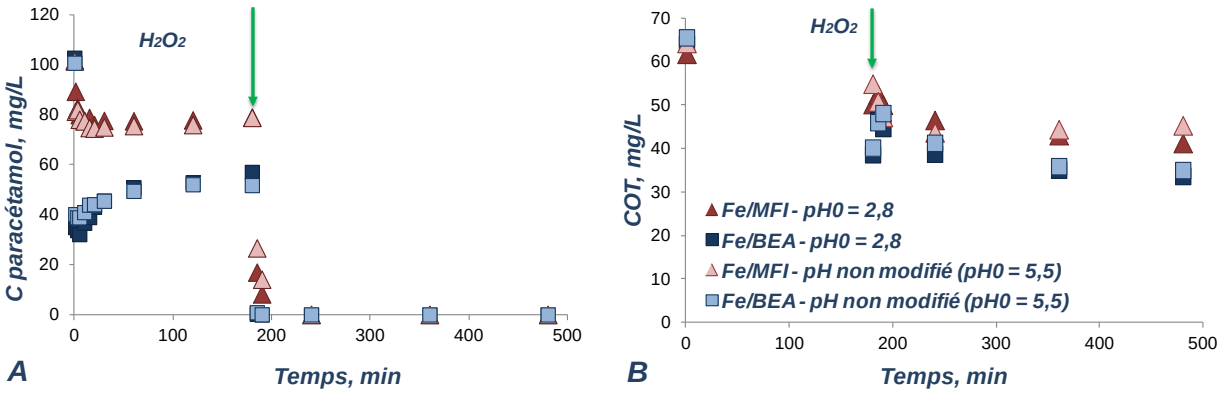


Figure V.3 – Effet de la nature de la zéolithe dopée et du pH sur la dégradation du paracétamol: évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT en solution.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 60°C.

Les cinétiques et équilibres d'adsorption ne sont pas modifiés par l'acidification préliminaire de la solution. Ces résultats similaires sont probablement dus au fait que le pH de la solution de paracétamol diminue de 5,5 à une valeur proche de celle ajustée (2,8) par simple contact avec la zéolithe (tableau V.3) et que dans cette gamme de pH l'interaction entre la molécule et la surface est inchangée (pH < pKa du paracétamol).

Zéolithe	*pH après 180 min d'adsorption*	*pH après 300 min d'oxydation*
Fe/MFI	3,6 (±0,1)	3,1 (±0,1)
Fe/BEA	3,8 (±0,1)	3,6 (±0,1)

Tableau V.3 – Evolution du pH de la solution lors des phases successives d'adsorption et d'oxydation sur Fe/MFI et Fe/BEA (pH_0=5,5).

L'ajout de H_2O_2 conduit à une élimination quasi-complète du paracétamol pour les deux catalyseurs et à une diminution sensible du COT dissous avec Fe/MFI. Pour Fe/BEA, on observe encore un comportement particulier puisque l'addition de l'oxydant s'accompagne d'abord d'une remontée du COT en solution avant la minéralisation partielle : on peut penser à une oxydation des molécules de paracétamol fixées à la surface du solide qui conduirait à la formation de sous-produit(s) moins bien adsorbé(s). L'analyse par LC/MS a pu mettre en évidence une production élevée d'acétamide lors de l'oxydation avec les zéolithes dopées, mais elle n'explique pas à elle seule l'augmentation du COT en solution observée avec Fe/BEA. Les autres sous-produits identifiés sont a priori en faible quantité (certains ne pouvant être quantifiés précisément faute d'étalon disponible) et ne contribuent qu'à la marge au COT (cf. annexe G).

On remarque enfin que les performances catalytiques des deux zéolithes dopées sont pratiquement les mêmes pour un pH initialement réduit (à 2,8) ou sans ajustement. Le pH obtenu par simple contact avec la zéolithe permet donc de se passer de cette étape d'acidification, comme le confirme le tableau V.3. Par la suite, les essais ont été réalisés sans aucun ajout d'acide.

3.2. Effet de la présence de fer

Pour approfondir ces résultats et déterminer les contributions du fer incorporé et de la structure zéolithique, des expériences complémentaires ont été réalisées avec les supports non dopés. La figure V.4 compare les évolutions des concentrations de paracétamol et de COT en solution obtenues les zéolithes avec et sans fer.

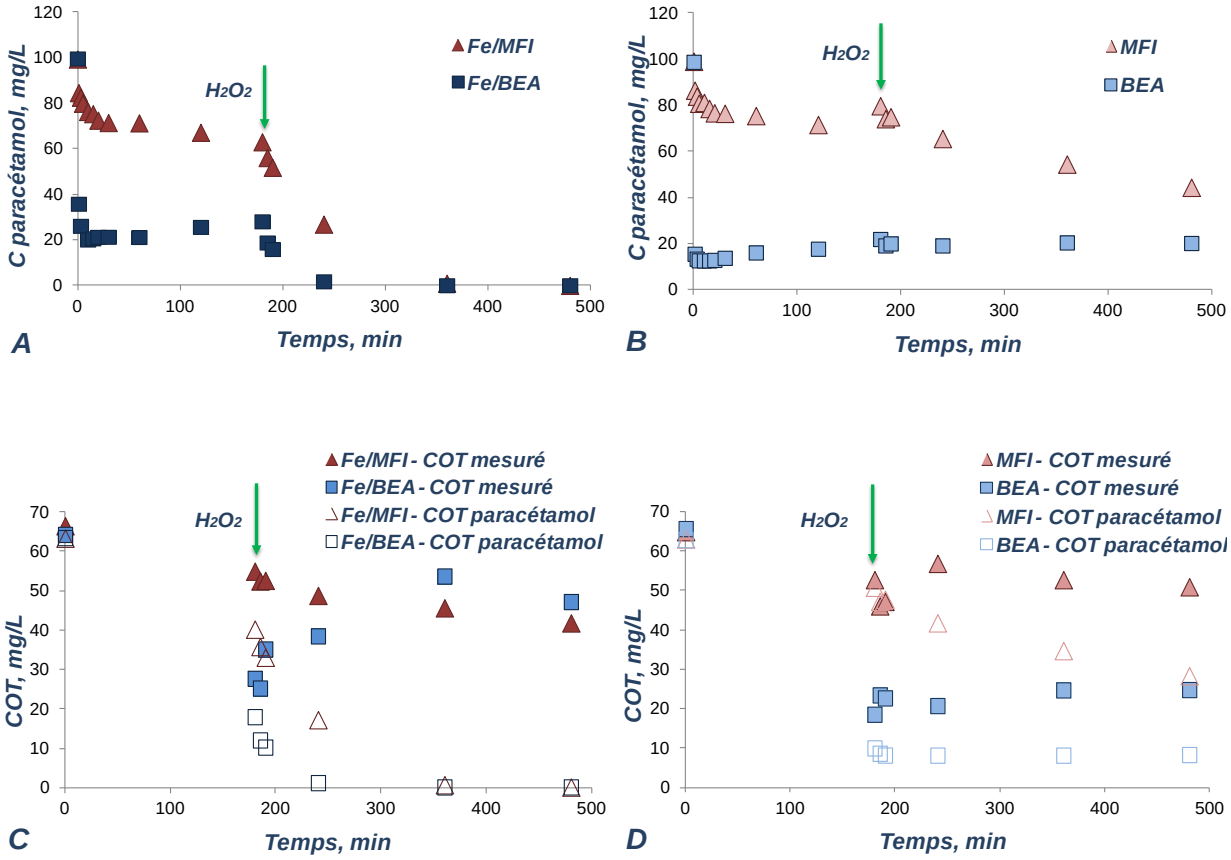


Figure V.4 – Effet de la présence de fer sur la dégradation du paracétamol en présence de zéolithes (A, C avec fer et B, D sans) : évolution des concentrations de (A, B) paracétamol et (C, D) COT en solution.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 30°C.

La réduction du paracétamol par oxydation est clairement plus marquée avec les zéolithes incorporant du fer, en particulier pour BEA qui, seule, n'agit pas du tout. Au contraire avec le fer les deux zéolithes font quasiment disparaître tout le paracétamol. Un tel effet du fer incorporé peut même paraître surprenant pour la zéolithe BEA car la dispersion du métal y est inférieure à 1% (contre 22% pour Fe/MFI) d'après les résultats de la chimisorption.

Sur les figures V.4C et V.4D, on a fait figurer à la fois le COT mesuré en phase liquide et la contribution due au paracétamol.

Si l'on compare le COT obtenu à l'issue de la phase d'adsorption et la contribution du paracétamol, on remarque que le premier est toujours plus élevé à l'exception du cas MFI. Il y

a donc bien pour les deux zéolithes dopées et pour le support BEA une première décomposition du paracétamol lors de cette phase. L'addition de H_2O_2 modifie les profils de concentration dans tous les cas, mais de façon différente selon la nature du support et la présence de métal. Le support MFI catalyse l'oxydation du paracétamol, mais à une vitesse bien moindre que lorsque du fer y est incorporé (cf. figures V.4A et V.4B), et la valeur du COT en solution n'est quasiment pas affectée. Comme pour Fe/BEA, on observe avec la zéolithe bêta non dopée une augmentation imprévisible du COT dissous suite à l'ajout d'oxydant, tandis que la concentration de paracétamol reste inchangée. Ces variations inattendues du COT dissous seraient le signe de réactions ayant lieu à la surface du solide conduisant à des espèces moins adsorbables que le paracétamol. Il est probable que les différences observées entre les différentes zéolithes correspondent en fait à des avancements différents pour un même schéma réactionnel d'oxydation du polluant car les intermédiaires détectés sont identiques pour Fe/MFI et Fe/BEA (cf. annexe G).

On peut en tout cas conclure de ces essais que les supports zéolithiques contribuent faiblement aux performances des catalyseurs Fe/MFI et Fe/BEA.

3.3. Effet de la concentration de catalyseur

L'effet de la concentration de la zéolithe Fe/MFI est représenté sur la figure V.5 qui compare deux concentrations à 1 et 2 $g.L^{-1}$. Comme représenté sur la figure V.5A dans les deux cas le paracétamol n'est plus détecté en phase liquide après 300 minutes d'oxydation (480 min au total). Il est bien sûr difficile de quantifier l'effet de la concentration de catalyseur sur la conversion du polluant, car nous n'observons ici le paracétamol que dans la phase liquide sans information de son évolution en phase adsorbée. Le COT en fin d'oxydation a par contre été évalué à la fois en phase liquide et solide. Il est intéressant de noter que pour cette zéolithe le COT est très majoritairement situé en phase liquide (figure V.5B). Cette figure montre aussi que l'augmentation de la concentration de catalyseur conduit à une meilleure minéralisation globale, de 23 à 35 % entre 1 et 2 $g.L^{-1}$.

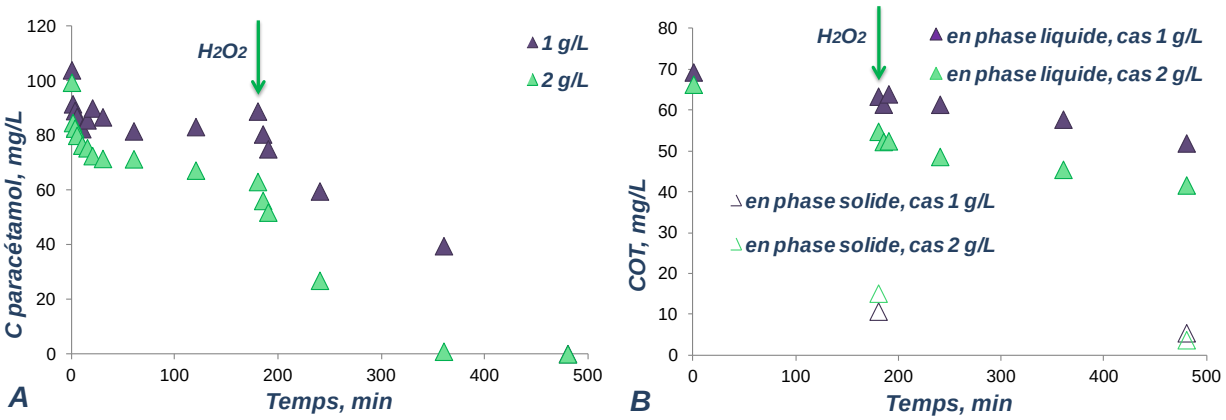


Figure V.5 – Effet de la concentration de Fe/MFI sur la dégradation du paracétamol: évolutiondes concentrations de (A) paracétamol en solution et (B) COT (en solution et sur le solide, en équivalent mg.L^{-1} de solution pour comparaison).

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 30°C.

3.4. Activité des lixiviats

Comme pour les oxydes de fer, les lixiviats obtenus en fin d'oxydation ont été analysés et testés en oxydation Fenton de façon à évaluer la contribution de la réaction homogène.

Le tableau V.4 indique les quantités de fer passées en solution aux deux valeurs de pH et la figure V.6 montre leur activité catalytique.

Fe dissous [mg.L^{-1}]	***Fe/MFI***	***Fe/BEA***
pH_0 = 2,8	1,6 (2,4 %)	3,7 (5,4 %)
pH non ajusté	1,0 (1,5 %)	2,0 (2,9 %)

Tableau V.4 – Quantités de fer passées en solution pour les zéolithes dopées. Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage de fer lixivié par rapport à la teneur initiale en fer de la zéolithe.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 60°C.

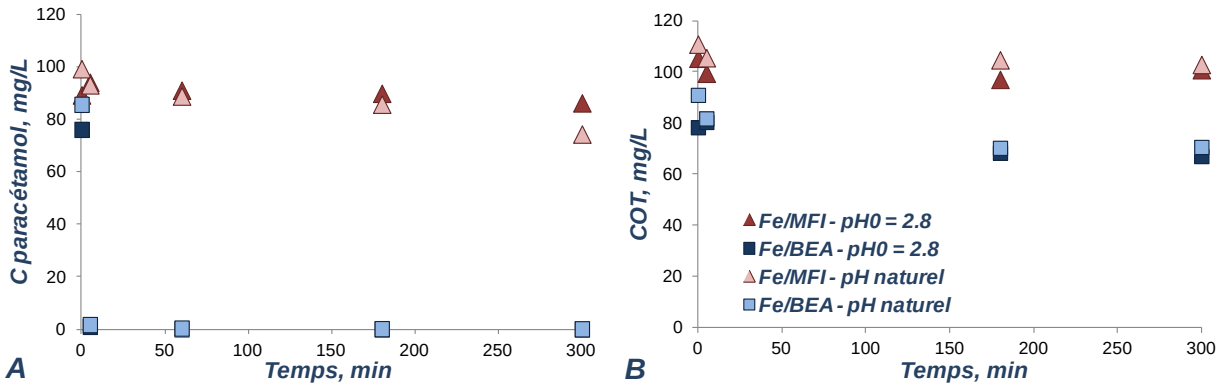


Figure V.6 – Activité catalytique des lixiviats issus de la réaction Fenton hétérogène avec 2 g.L^{-1} de Fe/MFI et Fe/BEA : évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT en oxydation Fenton.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 60°C.

Même si les quantités de fer et le pH des lixiviats (cf. tableaux V.4 et V.3) sont du même ordre de grandeur pour les deux zéolithes, les évolutions respectives de la concentration de paracétamol sont totalement différentes : disparition rapide dans le lixiviat de Fe/BEA (quelque soit le pH initial) et à peine perceptible dans celui de Fe/MFI. Les espèces ferriques sont donc probablement différentes dans les deux cas.

3.5. Stabilité des catalyseurs

Afin d'évaluer la stabilité de Fe/MFI au cours des réactions Fenton successives, ainsi que la possibilité de son utilisation dans un procédé continu avec couplage membranaire, son activité a été testée lors d'un premier recyclage. Le catalyseur de l'expérience à 2 g.L^{-1} a été filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séché à 70°C pendant 24 heures. Une fraction équivalente à 1 g.L^{-1} a été recyclée.

La figure V.7 compare l'activité du catalyseur recyclé avec celle du catalyseur neuf (à iso-concentration). Le résultat obtenu indique une bonne activitéen recyclage. On observe une légère diminution dans la capacité d'adsorption pour la zéolithe régénérée de 17 à 15 mg.g^{-1} après 180 min d'adsorption à 30°C, ce qui n'est pas du tout surprenant car des espèces adsorbées devaient rester de l'expérience initiale. La phase d'oxydation montre des cinétiques très semblables à la fois en dégradation de paracétamol et de COT en phase liquide. Ici

encore, pour avoir une comparaison plus rigoureuse, il faut prendre en compte la minéralisation globale lors ces deux réactions : le tableau V.5 confirme qu'elle est bien équivalente dans les deux cas.

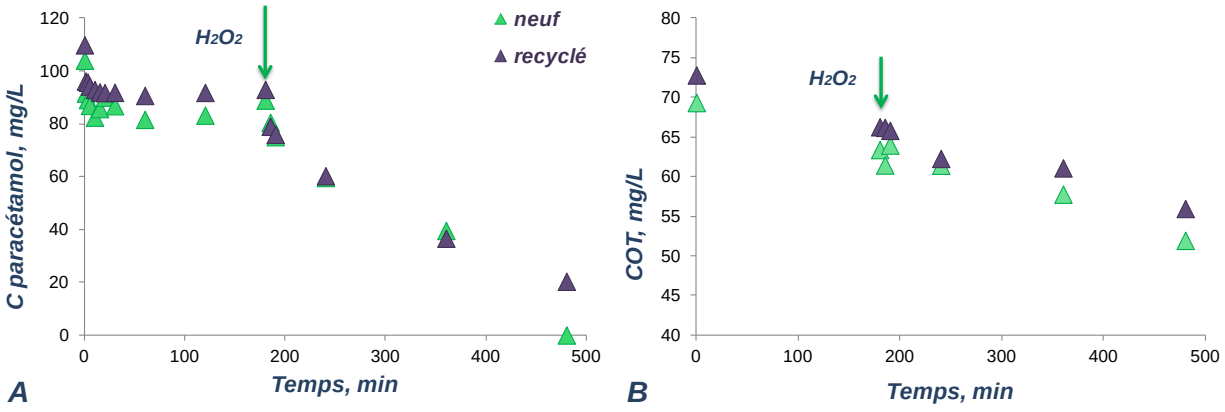


Figure V.7– Stabilité de Fe/MFI après un premier recyclage : évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT en solution.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 1 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 30°C.

Essai	***Minéralisation globale, %***	***Fe en solution, mg.L^{-1}***	***pH après adsorption***	***pH en fin d'oxydation***
1 g.L^{-1}	23	0,30	3,9 (±0,2)	3,2 (±0,2)
1 g.L^{-1} recyclé	21	0,26	4,1 (±0,2)	3,1 (±0,2)

Tableau V.5 – Comparaison des performances et propriétés des solutions obtenues avec les catalyseurs neuf et recyclé.

Par ailleurs, ce tableau indique que les propriétés des solutions associées sont très similaires. Si l'activité de Fe/MFI ne se trouve pas modifiée après une première oxydation, la quantité de fer lixiviée, à peine plus faible lors du recyclage, suggère qu'il faudra surveiller particulièrement ce point sur la durée en traitement continu.

4. Etude paramétrique en oxydation Fenton

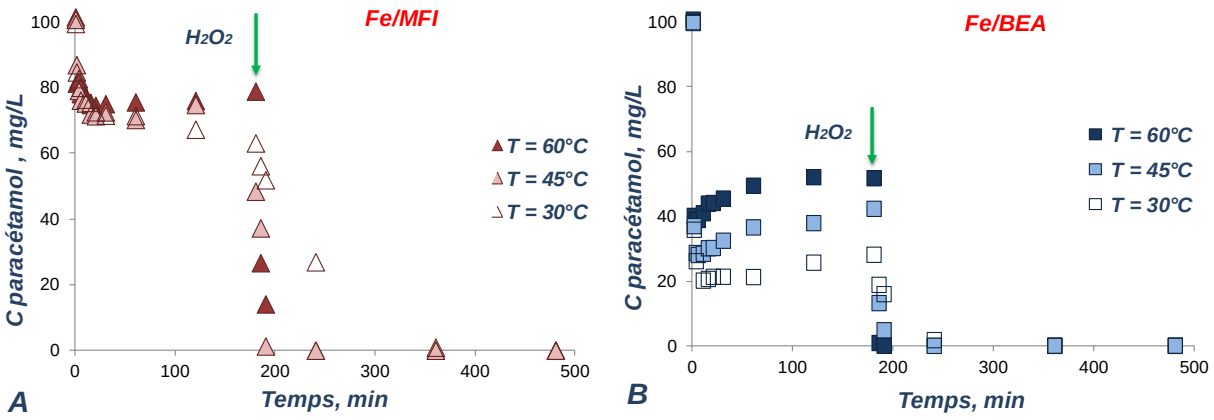
Comme pour les oxydes, une étude des effets de la température et de la concentration d'oxydant a ensuite été réalisée avec les zéolithes dopées, dans des gammes similaires.

Nous avons ainsi étudié trois niveaux de température (30°C, 45°C et 60°C) et deux niveaux de concentration en H_2O_2 (28 et 143 mmol.L^{-1}).

4.1. Influence de la température

La figure V.8 montre l'effet de la température sur les performances des deux zéolithes dopées. Comme attendu, la quantité de paracétamol adsorbée diminue lorsque la température augmente (phénomène exothermique), mais l'effet apparaît nettement plus marqué pour Fe/BEA qui est aussi le meilleur adsorbant.

Pour ce qui est de l'oxydation, si la vitesse de dégradation du paracétamol est effectivement améliorée par une augmentation de température, l'effet sur le COT en solution est moins évident : quasiment pas de différence avec Fe/MFI, tandis que pour Fe/BEA plus la température augmente, plus la phase de relargage du COT conduisant à un maximum est brève. L'évolution du pic de COT (plus rapide à haute température) semble donc surtout traduire un plus grand avancement dans le schéma réactionnel. Cependant, du point de vue du taux de minéralisation global, les performances des deux catalyseurs ne semblent finalement pas si différentes et la température n'a en fait qu'un effet modéré.



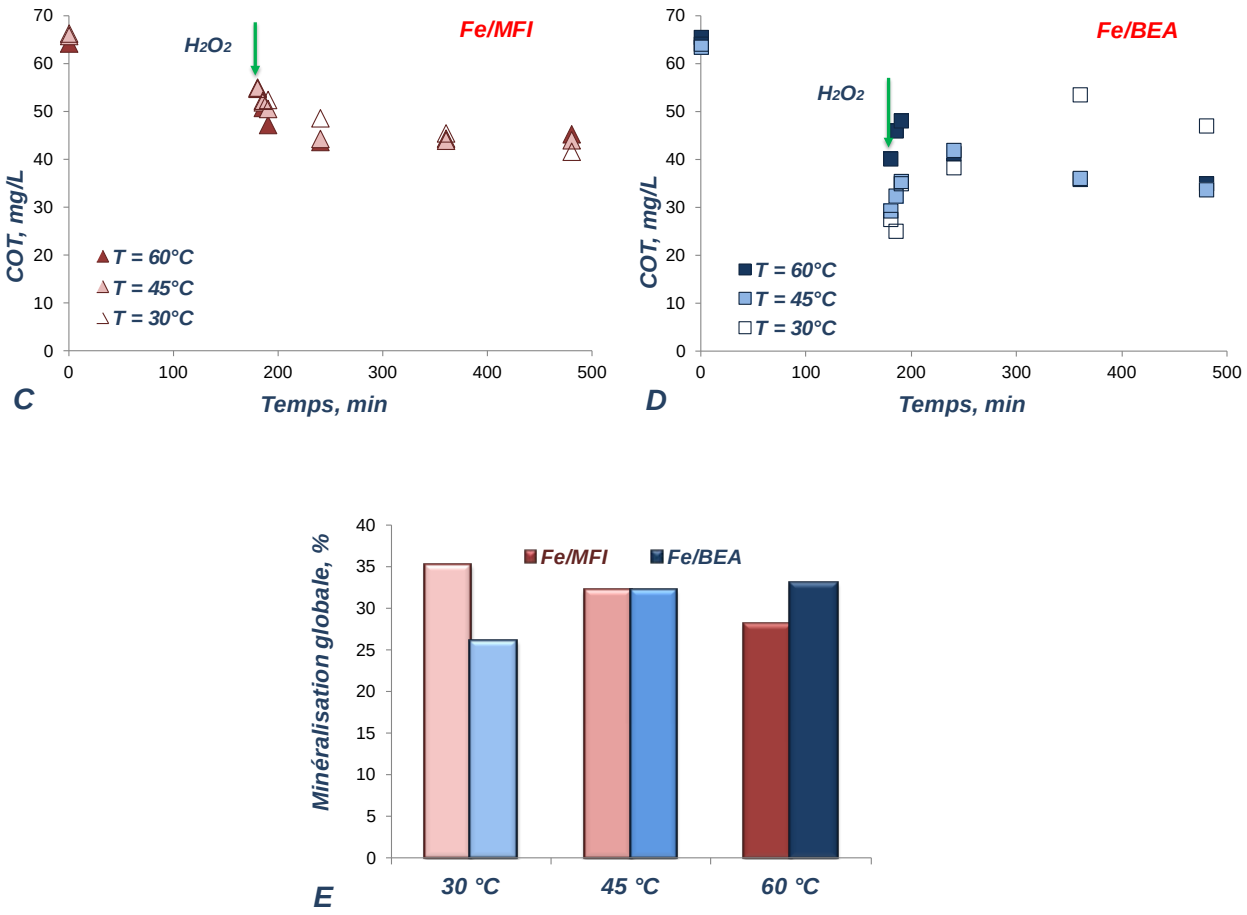


Figure V.8 – Effet de la température sur la dégradation du paracétamol en présence des zéolithes dopées ((A, C) Fe/MFI et (B, D) Fe/BEA)) : évolution des concentrations de (A, B) paracétamol et (C, D) COT en solution et taux de minéralisation global (liquide + solide) après 5 h d'oxydation (E).

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}.

4.2. Influence de la concentration initiale de H_2O_2

4.2.1. Effet sur l'abattement de paracétamol et de COT

L'effet de la quantité d'oxydant sur l'évolution des concentrations en solution et le taux de minéralisation global est représenté sur la figure V.9 pour différentes températures.

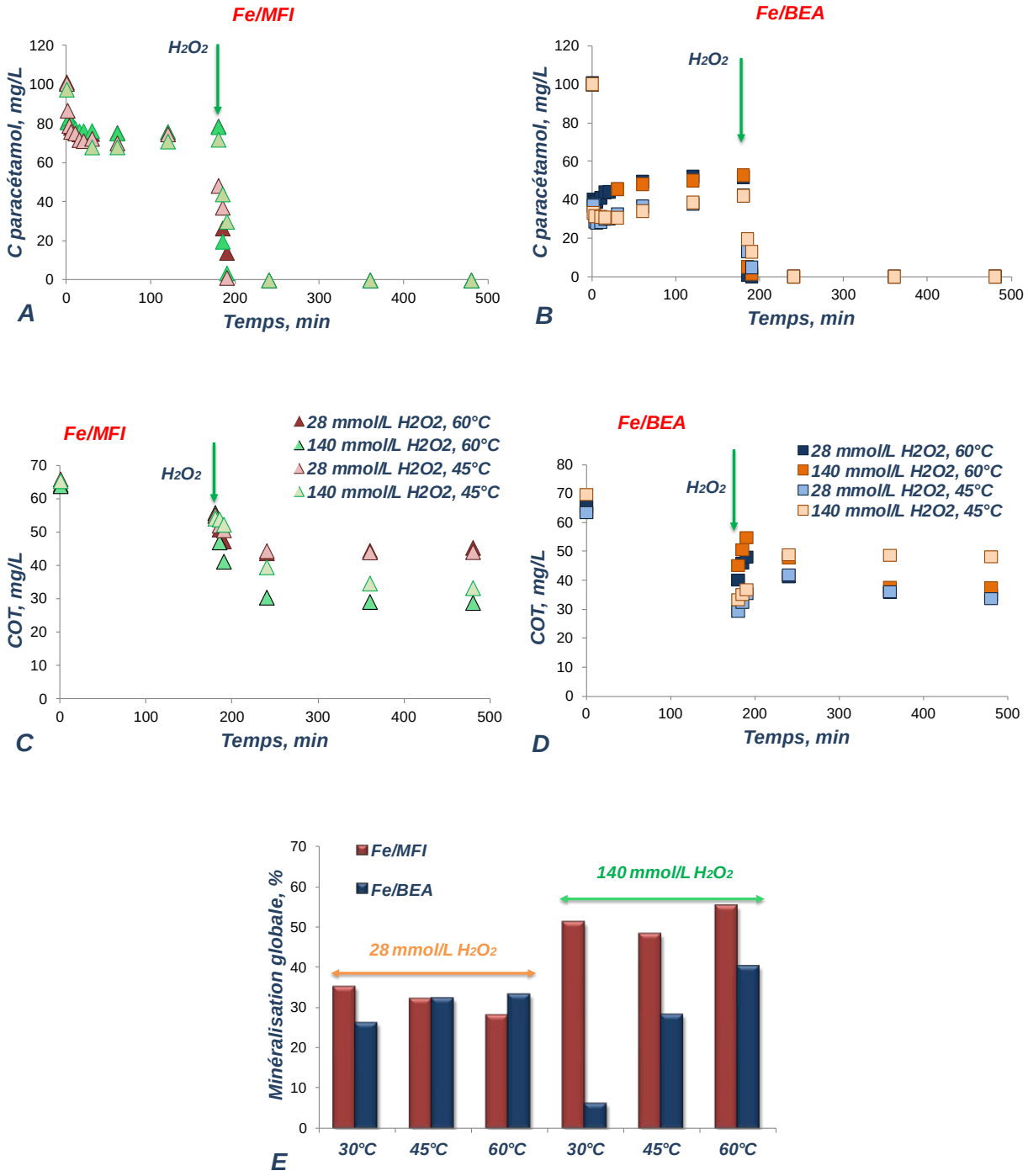


Figure V.9 – Effet de la concentration initiale de H_2O_2 et de la température sur la dégradation du paracétamol en présence des zéolithes dopées ((A, C) Fe/MFI et (B, D) Fe/BEA)) : évolution des concentrations de (A, B) paracétamol et (C, D) COT en solution et taux de minéralisation global (liquide + solide) après 5 h d'oxydation (E).

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}.

Un large excès de H_2O_2 améliore l'abattement du COT en solution avec Fe/MFI, mais son influence est bien plus complexe avec Fe/BEA : très défavorable à 45°C, il devient positif à 60°C sans toutefois justifier un tel excès d'oxydant. Ces essais, qui conduisent à des évolutions complexes en solution, sont difficiles à interpréter sans examen de la phase solide.
Ici les résultats de minéralisation globale confirment que l'écart de performance entre les deux zéolithes se creuse nettement en faveur de Fe/MFI pour un excès important d'oxydant. Par contre, une fois encore son activité reste quasi-inchangée sur la gamme de températures étudiée. Pour Fe/BEA, l'effet positif de la température est nettement plus marqué lorsque l'oxydant est à 10 fois la stœchiométrie. Ainsi avec cette zéolithe, une plus grande partie de H_2O_2 doit être décomposée à 60°C, si bien que son effet inhibiteur de radicaux n'est plus visible.

4.2.2. Mesure de la consommation de H_2O_2

La figure V.10 montre pour les deux catalyseurs la consommation de l'oxydant en fonction du taux de minéralisation global (au bout de 5 h d'oxydation).
Pour Fe/BEA, le pourcentage de H_2O_2 consommé augmente en fonction du taux de conversion du COT et de la température à concentration initiale donnée, mais en restant inférieur à 50% dans tous les cas. Pour une quantité initiale équivalente à 2 fois la stœchiométrie, près de la moitié du H_2O_2 a été consommée à 45°C en conduisant à un taux de minéralisation de 32%, ce qui correspond donc à une efficacité de l'ordre de 30% en termes d'utilisation du H_2O_2 consommé pour minéraliser le polluant. Toujours pour cette zéolithe, la consommation relative de H_2O_2 augmente aussi logiquement lorsque l'on diminue sa concentration initiale, mais à 60°C elle est presque équivalente aux deux niveaux étudiés. Ceci explique donc bien l'effet positif d'une température élevée précédemment observé à fort excès d'oxydant, l'effet inhibiteur étant alors réduit.

Pour Fe/MFI, la consommation de H_2O_2 est pratiquement totale quelle que soit la quantité initiale d'oxydant et le degré d'abattement du COT en solution, une diminution de température de 45°C à 30°C la réduisant cependant très légèrement. Avec ce dernier catalyseur, seule une faible fraction du H_2O_2 consommé est effectivement utilisée pour abattre la pollution (diminuant de 20% à 6% entre 2 et 10 fois la stœchiométrie) ; il est donc clair qu'un large excès stœchiométrique est inutile et même néfaste.

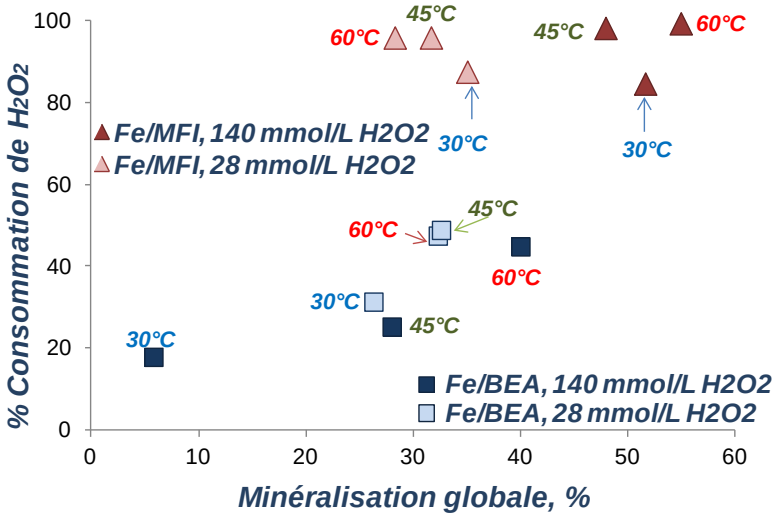


Figure V.10 – Consommation de l'oxydant vs. taux de conversion global du COT (liquide + solide) en oxydation Fenton.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}.

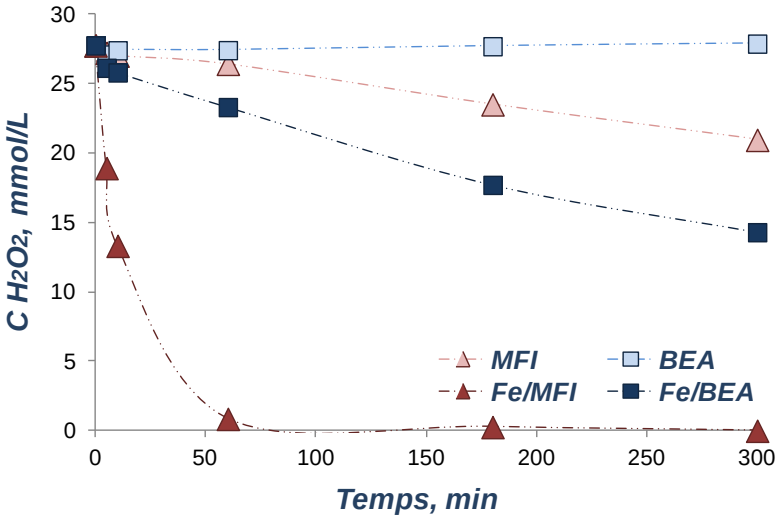


Figure V.11 – Décomposition du peroxyde d'hydrogène (sans polluant).

Conditions opératoires : [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 60°C.

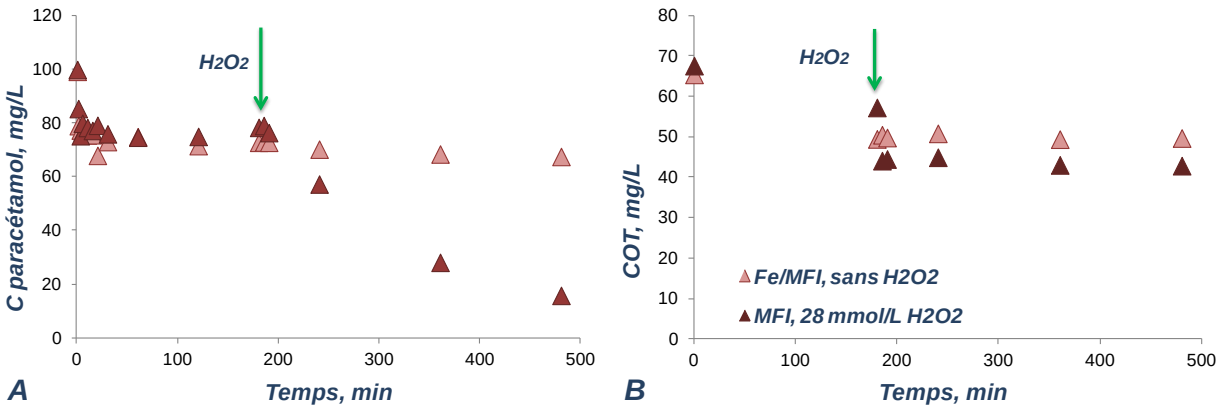
Enfin la figure V.11, obtenue en l'absence de polluant, confirme que la consommation de peroxyde XH_2O_2* est quasi-totale après 1 heure en présence de Fe/MFI, tandis que la zéolithe BEA sans fer ne le décompose quasiment pas en 5 heures. La zéolithe Fe/MFI décomposant une plus grande partie de H_2O_2 à perte, l'ordre d'activité pour la dégradation de H_2O_2 ne correspond pas tout à fait à celui observé en termes d'abattement global du COT

dans les conditions de cette figure : BEA ($XCOT_{GLOBAL}$ = 4%, XH_2O_2*< 1%) < MFI ($XCOT_{GLOBAL}$ = 22%, XH_2O_2* = 25%) < Fe/BEA ($XCOT_{GLOBAL}$ = 33%, XH_2O_2* = 49%) et Fe/MFI ($XCOT_{GLOBAL}$ = 28%, XH_2O_2* ~ 100%), mais avec un ordre inversé pour les deux dernières zéolithes selon le critère considéré.

5. Comparaison de la performance des deux zéolithes en oxydation photo-Fenton

5.1. Expériences préliminaires : activité photo-catalytique des zéolithes et activité des supports en oxydation par UV/H_2O_2

Avant d'aborder l'oxydation photo-Fenton avec les deux zéolithes dopées au fer nous avons testé leur effet photo-catalytique éventuel sans H_2O_2, ainsi que la capacité des zéolithes non dopées de produire des radicaux hydroxyles avec H_2O_2 sous irradiation UV. Les résultats sont présentés sur la figure V.12. Vu l'évolution insignifiante des concentrations de paracétamol et de COT dans la solution, on peut conclure que les deux zéolithes dopées au fer (Fe/MFI et Fe/BEA) ne possèdent pas de propriétés photo-catalytiques. Par ailleurs, leurs supports en présence d'H_2O_2/UV conduisent à une dégradation notable du paracétamol, mais bien plus modérée du COT en solution. Cependant la capacité réelle des supports à catalyser la photo-oxydation n'est pas négligeable puisque le taux de minéralisation global atteint respectivement 27% et 17% pour MFI et BEA après 5 heures (à comparer à 6% sans catalyseur à pH_0 = 2,6).



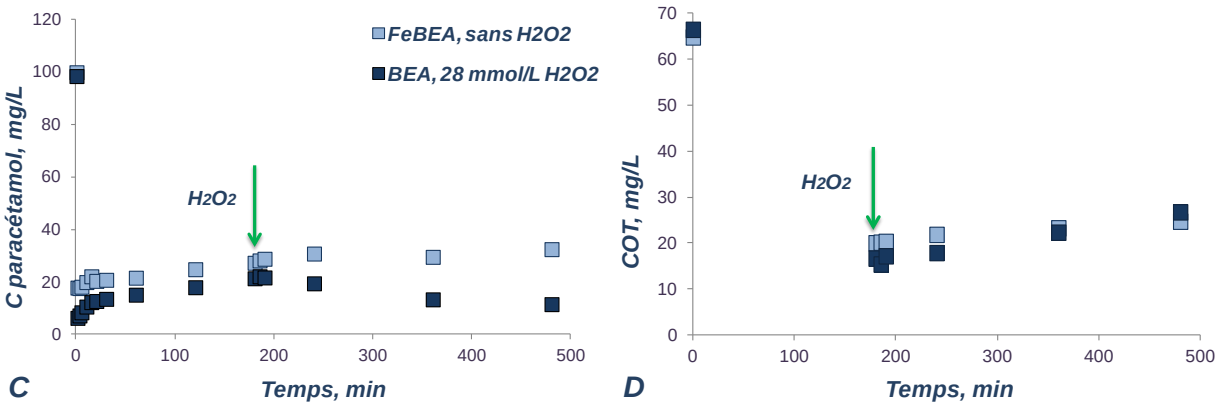


Figure V.12 – Activité photo-catalytique des zéolithes dopées et activité des supports en oxydation par UV/H_2O_2 (A, B type MFI et C, D type BEA) : évolution des concentrations de (A, C) paracétamol et (B, D) COT en solution.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[zéolithe]_0$ = 2 g.L^{-1}, T = 30°C.

5.2. Influence de l'irradiation UV/vis sur l'oxydation Fenton catalysée par les zéolithes

La figure V.13 compare les résultats obtenus en oxydations Fenton (figures V.13A, V.13C et V.13E) et photo-Fenton (figures V.13B, V.13D et V.13F) à différentes concentrations initiales d'oxydant et températures (la température maximale d'utilisation de la lampe étant de 45°C). Comme vu précédemment avec les oxydes de fer, l'irradiation UV/vis améliore les performances de minéralisation des zéolithes dopées. L'effet de l'excès d'oxydant apparaît aussi moins marqué pour Fe/MFI en présence d'UV : des radicaux supplémentaires sont produits par d'autres voies (cf. équation I.46) et la forte dégradation non contributive de H_2O_2 sur cette zéolithe est moins pénalisante.

Une meilleure représentation de l'influence de l'irradiation et de la concentration de H_2O_2 est donnée par le taux de minéralisation global après 5 h (figure V.14).

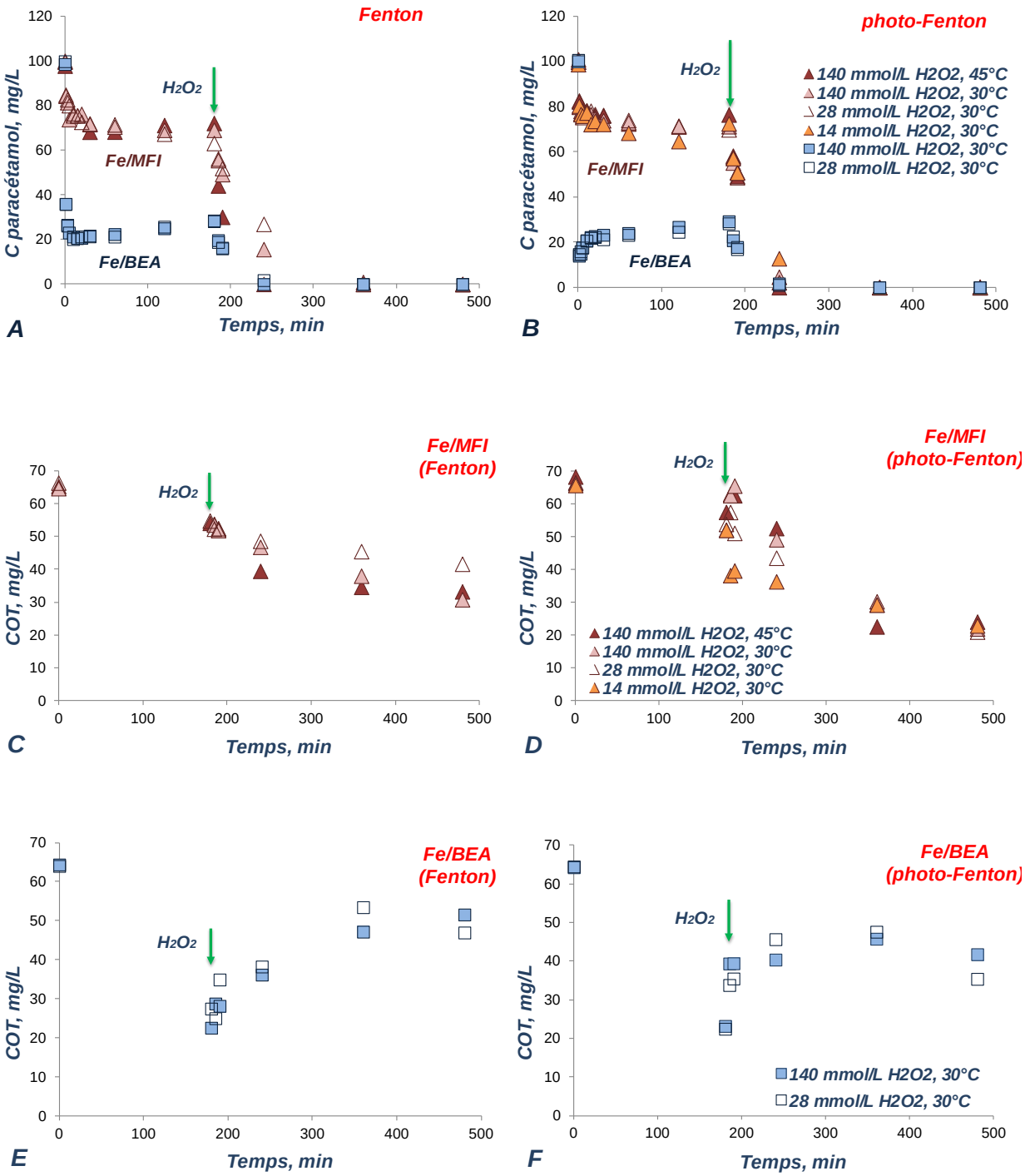


Figure V.13 – Effet de l'irradiation UV/vis sur la dégradation du paracétamol en présence des zéolithes dopées : évolution des concentrations de paracétamol et COT en solution en oxydation (A, C et E) Fenton et (B, D et F) photo-Fenton.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[zéolithe]_0$ = 2 g.L^{-1}.

Comme déjà mentionné, l'irradiation exerce dans tous les cas une influence positive sur l'efficacité de l'oxydation. Cet effet est beaucoup plus important dans le cas de l'utilisation de plus faibles quantités d'oxydant pour les deux zéolithes. Si l'effet UV le plus net est observé à 30°C avec Fe/BEA, la meilleure minéralisation reste réalisée avec Fe/MFI. En photo-Fenton, il est clair que des augmentations de température (de 30°C à 45°C) et de concentration en H_2O_2 ne se justifient pas vu l'effet très limité de ces deux paramètres : la différence maximale de taux de minéralisation global n'excède pas 5%.

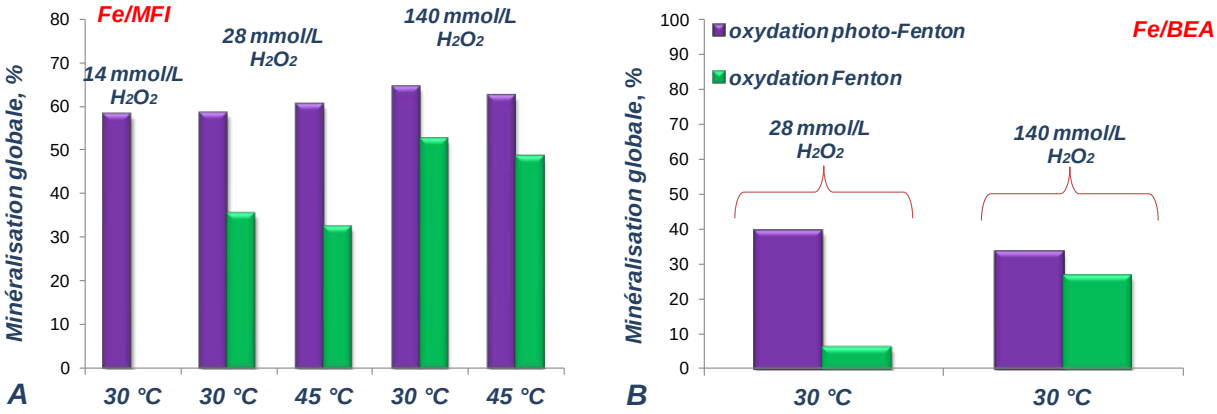


Figure V.14 – Effet de l'irradiation UV/vis sur la dégradation du paracétamol en présence des zéolithes dopées : taux de minéralisation global de (A) Fe/MFI et (B) Fe/BEA.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[zéolithe]_0$ = 2 g.L^{-1}.

Si l'on s'intéresse à la spéciation du carbone en fin d'oxydation, figure V.15, on peut observer que dans la plupart des cas il en reste proportionnellement plus sur le solide avec irradiation que sans. Ceci suggère que le bénéfice du photo-Fenton se ferait plutôt sentir sur les polluants en solution qu'en phase adsorbée. Il est par contre difficile de conclure quant à l'effet de la concentration de H_2O_2 et de la température sur l'abattement du carbone fixé sur le solide en présence d'irradiation.

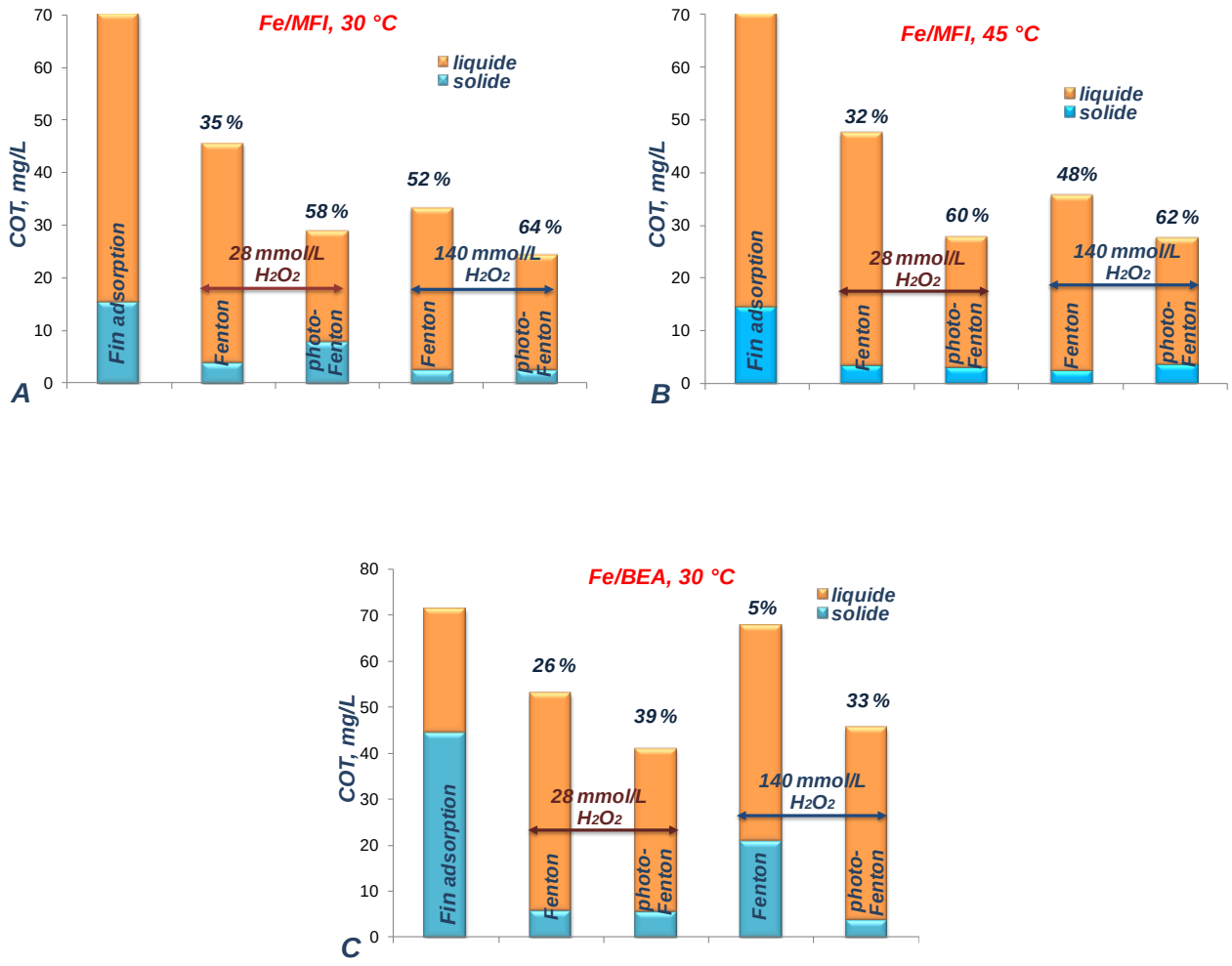


Figure V.15 – Répartition du carbone résiduel entre les phases liquide et solide après adsorption et après 5 h d'oxydation Fenton et photo-Fenton : (A) Fe/MFI à 30°C, (B) Fe/MFI à 45°C et (C) Fe/BEA à 30°C.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[zéolithe]_0$ = 2 g.L^{-1}. Au-dessus de chacune des barres est indiqué le taux de minéralisation global correspondant. Le COT sur le solide est exprimé en mg.L^{-1} de solution pour comparaison.

Enfin, la consommation de H_2O_2 en photo Fenton est représentée sur la figure V.16. On observe les mêmes tendances que dans les essais sans irradiation (§ 4.2.2, figure V.10) : Fe/MFI consomme tout l'oxydant quel que soit l'excès stœchiométrique, alors que Fe/BEA en consomme une fraction bien moindre, surtout quand l'excès est grand. En favorisant la production de radicaux, l'irradiation UV/vis améliore l'efficacité globale du peroxyde consommé : pour Fe/BEA au maximum 70% contribue à la minéralisation, contre 30% pour Fe/MFI dans les mêmes conditions (30°C, 2 fois la stœchiométrie), mais jusqu'à 60% à 1 fois la stœchiométrie.

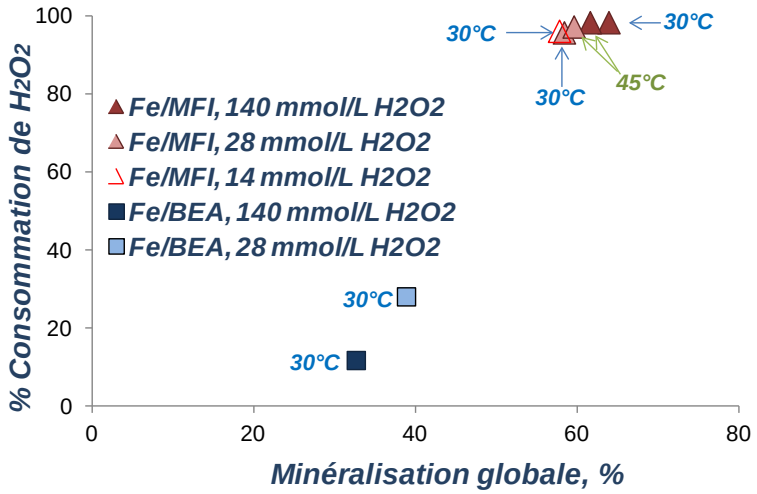


Figure V.16 – Consommation de l'oxydant vs. taux de conversion global du COT (liquide + solide) en oxydation photo-Fenton.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[\text{zéolithe}]_0$ = 2 g.L^{-1}.

5.3. Effet de la concentration du catalyseur

Comme précédemment en oxydation Fenton, l'influence de la concentration de catalyseur a été étudiée en photo-Fenton avec la zéolithe Fe/MFI. Trois concentrations (0,5, 1 et 2 g.L^{-1}) ont été utilisées dont les résultats sont représentés sur la figure V.17. Comme on peut le voir, dans tous les cas la molécule de paracétamol est dégradée en 300 min d'oxydation (figure V.17A), mais la cinétique s'accélère nettement avec l'augmentation de masse de catalyseur. En ce qui concerne la concentration de COT dans la solution aqueuse (figure V.17B), les essais avec 1 et 2 g.L^{-1} de catalyseurs donnent des résultats assez proches avec une petite amélioration à 2 g.L^{-1}. En comparant, par contre les minéralisations globales, la meilleure concentration s'avère être 1 g.L^{-1}, contrairement au cas sans irradiation. Cette diminution de l'efficacité de l'oxydation avec l'augmentation de la concentration de catalyseur pourrait être attribuée au piégeage des radicaux hydroxyles par la surface de la zéolithe (comme on l'a déjà observé avec les oxydes de fer dans le chapitre IV, §2.1), mais cet effet devrait intervenir aussi en oxydation Fenton classique. L'autre interprétation concerne la propagation des UV : les concentrations élevées de catalyseur solide réduisent davantage l'efficacité de l'irradiation dans la solution, d'où la plus faible performance en milieu concentré en catalyseur.

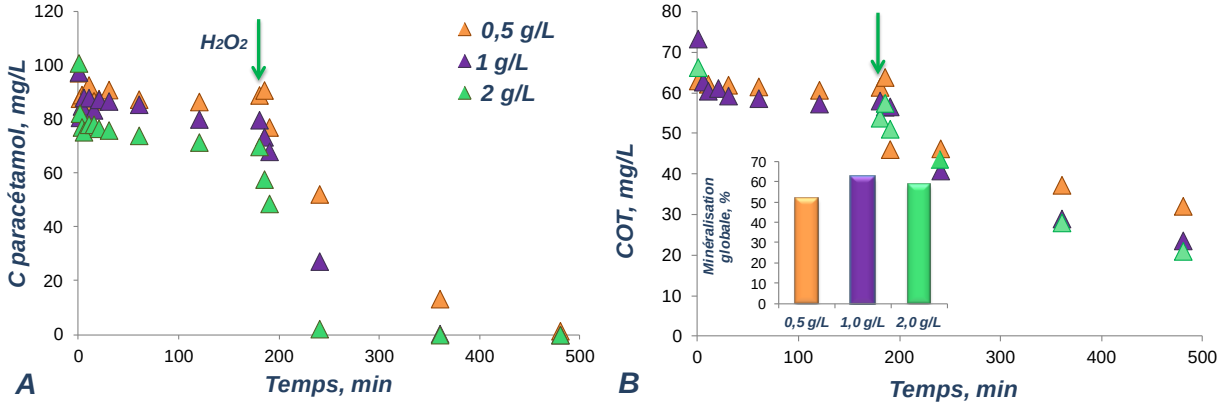


Figure V.17– Effet de la concentration de Fe/MFI: évolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT en solution, et taux de minéralisation global (liquide + solide) après 5 h d'oxydation (encart dans B).

Conditions opératoires :$[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, T = 30°C.

5.4. Activité des lixiviats

Un des lixiviats obtenus en fin d'oxydation avec la zéolithe Fe/MFI a été analysé et testé en photo-Fenton de façon à évaluer la contribution de la réaction homogène (figure V.18).

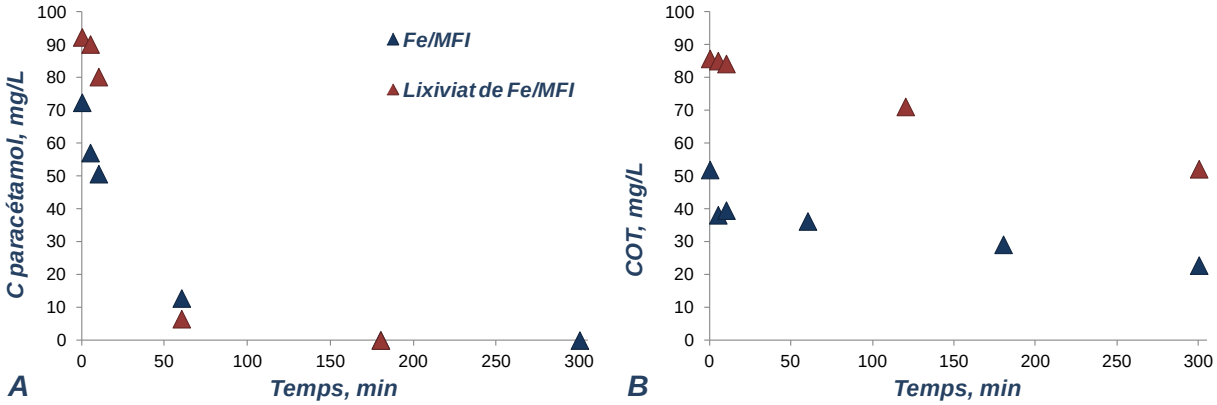


Figure V.18 – Evolution des concentrations de (A) paracétamol et (B) COT durant l'oxydation photo-Fenton sur 2 g.L^{-1} de Fe/MFI et avec le lixiviat récupéré en fin de réaction.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 14 mmol.L^{-1}, $pH_{0,ox}$ = 3,3, T = 30°C. Le temps zéro correspond ici à l'addition de H_2O_2.

Même si la quantité de fer passée en solution est très faible (0,36 $mg.L^{-1}$), on remarque une dégradation significative du paracétamol par le lixiviat. Le taux de dégradation du COT n'est pas négligeable non plus, 40% à comparer aux 58% de minéralisation globale avec la zéolithe dans les mêmes conditions. Rappelons que dans des conditions légèrement différentes (pH initial égal à 2,6 et 28 $mmol.L^{-1}$ de H_2O_2), il ne dépassait pas 6% en l'absence de catalyseur.

Cela diffère donc de ce qui avait vu au § 3.4 pour l'oxydation Fenton. Encore une fois, sous irradiation UV/vis les espèces ferriques passées en solution restent particulièrement actives et contribuent donc de façon importante au mécanisme réactionnel en attaquant plutôt le COT en phase liquide, ce qui explique aussi que les espèces adsorbées apparaissent relativement moins bien dégradées.

6. Analyse de la contribution de la phase solide

La figure V.19 compare pour l'ensemble des expériences à 2 $g.L^{-1}$ de solide les valeurs de carbone organique résiduel dans les phases solide et liquide après 5 h d'oxydation. Le premier commentaire concerne les niveaux de concentration très différents pour les deux solides : plus du double (en moyenne) pour Fe/BEA. Par ailleurs, après réaction, ces quantités de carbone en phase solide sont très inférieures dans les deux cas au COT du liquide (entre 1/3 et 1/10) et très inférieures aux valeurs initiales après adsorption, ce qui, vu les formes des isothermes et la dégradation modérée du COT, laisse penser que les espèces en fin d'oxydation sont beaucoup moins bien adsorbées que le paracétamol. Cette adsorption réduite est particulièrement visible sur Fe/BEA (où la concentration de COT liquide a même augmenté pendant la réaction).

Dans le cas de Fe/MFI, la zéolithe la plus étudiée en photo-Fenton, on retrouve bien que le ratio COT solide/COT liquide est globalement plus fort en photo-Fenton qu'en Fenton classique. Toujours avec cette zéolithe mais sans irradiation, les valeurs de COT résiduel en solution et en phase solide évoluent globalement dans le même sens, ce qui correspond à un comportement normal suivant un équilibre d'adsorption. Ce comportement disparait totalement en photo-Fenton, la quantité sur le solide semblant très variable, alors que le COT dissous reste assez constant pour l'ensemble des expériences.

Pour Fe/BEA, le carbone résiduel fixé au solide varie également sensiblement selon les conditions étudiées pour une concentration en phase liquide similaire (autour de 50 $mg.L^{-1}$).

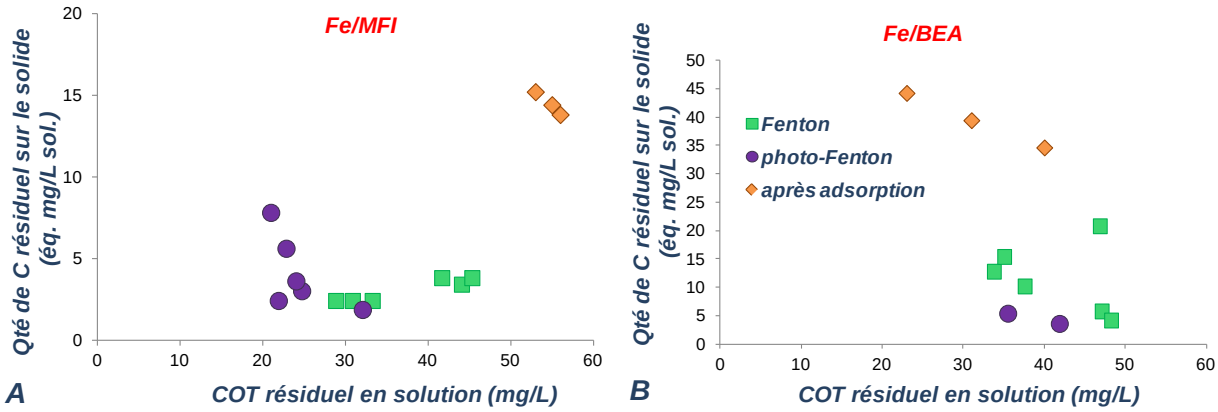


Figure V.19 – COT résiduel en phase solide vs. phase liquide après 5 h d'oxydation : (A) Fe/MFI et (B) Fe/BEA.

Conditions opératoires : $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, $[zéolithe]_0$ = 2 g.L^{-1}. Le COT sur le solide est exprimé en mg.L^{-1} de solution pour comparaison.

Enfin la figure V.20 représente pour Fe/MFI le taux de minéralisation global (liquide + solide) en fonction de celui calculé à partir des seules mesures en phase liquide (pour Fe/BEA cette représentation est impossible car le relargage de COT est tel que la valeur en fin d'oxydation dépasse celle obtenue à l'issue de l'adsorption). Cette figure montre de combien des mesures basées sur la seule phase liquide sous-estiment le taux de minéralisation réel du polluant.

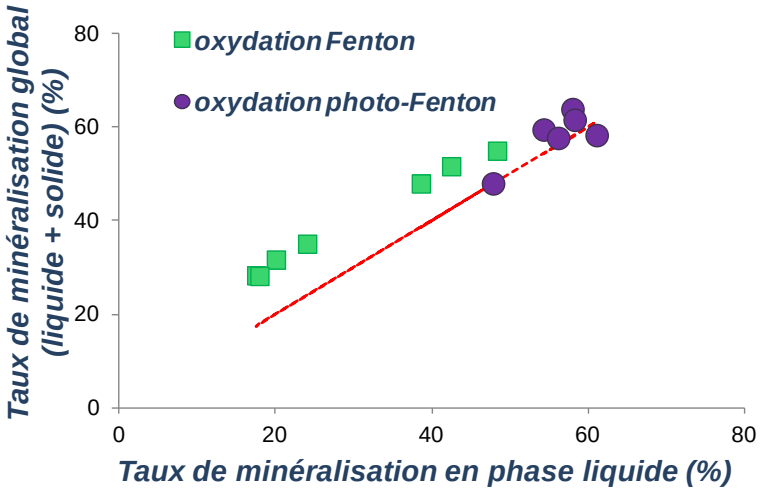


Figure V.20 – Comparaison du taux de minéralisation global à celui calculé à partir de la phase liquide seulement.

7. Conclusion

L'étude du procédé Fenton hétérogène avec deux zéolithes incorporant du fer a été menée avec la même méthodologie que pour les oxydes de fer, mais s'est avérée plus complexe du fait du phénomène d'adsorption imperceptible sur les oxydes.

La première étape a donc concerné l'adsorption du paracétamol sur les deux solides Fe/MFI et Fe/BEA. L'étude cinétique préliminaire montre pour Fe/BEA une évolution de la concentration du paracétamol en phase liquide très atypique : décroissance initiale très forte et très rapide, signe d'une forte adsorption, puis passage par un minimum, et lente croissance qui s'atténue mais se prolonge. Cette élution de paracétamol est due à la production d'hydroquinone beaucoup plus adsorbable sur ce solide et qui le chasse de la surface. Ce phénomène d'adsorption, en particulier compétitive, très variable selon les intermédiaires, a compliqué fortement l'interprétation des résultats tout au long de l'étude.

La performance des deux zéolithes en oxydation Fenton, qui a été menée en considérant de nombreux paramètres (pH, température, masse de catalyseur, concentration en H_2O_2), a confirmé que le système Fenton est au moins aussi complexe en hétérogène qu'en homogène : aucune conclusion simple ne peut être tirée sur aucun paramètre, sinon que l'acidification n'est pas nécessaire et que l'abattement du COT est toujours limité, l'oxydation s'arrêtant toujours loin de la minéralisation totale. La comparaison des résultats avec ces deux zéolithes a également montré des différences significatives : si les deux convertissent assez rapidement le paracétamol, la réduction du carbone total en phase liquide est meilleure avec Fe/MFI, qui est cependant moins efficace en termes d'utilisation de H_2O_2 qu'il conviendra donc de limiter autour de la stœchiométrie. Par ailleurs l'activité de Fe/BEA semble en partie due à l'activité du fer dissous, comme le suggère l'activité du lixiviat, contrairement à Fe/MFI.

Cette étude est complétée par les données sur le COT adsorbé sur les catalyseurs qui montrent que la conversion réelle est sous-estimée par l'évaluation à partir du seul COT liquide.

L'irradiation UV/vis apporte beaucoup d'amélioration surtout après les premières étapes de d'oxydation rapide en évitant l'arrêt de la minéralisation, voire même en l'accélérant, via la régénération du fer complexé par les intermédiaires réactionnels. Comme avec les oxydes de fer un optimum de la charge catalytique devrait être recherché vu la réduction de l'efficacité du rayonnement due à l'absorption par les particules. Une partie de

l'amélioration en photo-Fenton est due au fer dissous qui, quoique très peu concentré, est photoactivé alors qu'il était totalement inactif sans irradiation.

Des deux zéolithes, Fe/MFI, la plus performante en Fenton et photo-Fenton, qui résiste mieux à la lixiviation, est la meilleure candidate pour la transposition en continu de ce procédé photo-Fenton. Cependant la dissolution du fer, même limitée à 0,3 $mg.L^{-1}$, reste un problème potentiel qui devra être pris en compte.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES:

vers un procédé photo-Fenton hétérogène continu

L'objectif de ce travail était d'évaluer l'intérêt de l'oxydation par procédé photo-Fenton, appliquée au paracétamol, en utilisant un catalyseur solide, à choisir convenablement, pour proposer un procédé plus écologique : sans post-traitement pour éliminer le fer dissous, ni neutralisation du milieu acide.

La première étape a consisté à mettre en œuvre l'oxydation Fenton classique - avec fer dissous en milieu acide et peroxyde d'hydrogène - sur des solutions de paracétamol suffisamment concentrées, pour limiter les problèmes analytiques. L'analyse en phase liquide a essentiellement fourni deux données de référence : la concentration en paracétamol restant et le COT, Carbone Organique Total. Ces deux données conduisent à des informations très différentes : si le paracétamol disparaît en général assez rapidement, il donne des sous-produits beaucoup plus réfractaires, après les quinones, comme en témoigne la réduction beaucoup plus lente du COT, qui doit rester le critère principal de l'analyse des résultats.

Notons que cette destruction rapide du paracétamol suggère que les concentrations modérées observées en sortie de stations d'épuration, et même dans les eaux de rivières, cachent en fait une bien plus grande pollution organique réellement due à cette molécule, ce qui justifie plus encore notre choix d'en étudier l'abattement.

Les principaux paramètres étudiés, la quantité de fer mis en jeu, la concentration de peroxyde d'hydrogène, et la température confirment la grande complexité de cette oxydation avancée, avec ses très nombreuses réactions en compétition. Aucune tendance simple n'a pu être mise en évidence : pas d'effet monotone de la température ni des deux concentrations, même sur des plages relativement étroites. Par contre ces trois paramètres interviennent et interagissent comme l'a montré l'étude statistique préliminaire en Fenton classique.

Dans une deuxième étape nous avons vérifié que l'irradiation UV/vis apporte une très nette amélioration de l'oxydation Fenton, en particulier après la période initiale de forte activité, où le Fenton classique se désactive par complexation du fer et arrêt de sa régénération en fer ferreux. L'irradiation en effet réactive le fer, en le décomplexant, et conduit à une oxydation prolongée, voire accélérée. En milieu homogène, dans les meilleures conditions identifiées, sans et avec irradiation, la fraction de COT résiduel après 5 h de réaction, est passée de 22% à 2%.

Après ces étapes préliminaires nous avons abordé la transposition de l'oxydation de Fenton à la catalyse hétérogène en testant divers solides contenant du fer.

Nous avons testé 7 solides (5 oxydes de fer et 2 zéolithes dopées au fer) - qui diffèrent par la composition, la structure et la taille des particules et cristallites -, analysé les performances en élimination du paracétamol et réduction du COT, mais aussi testé la réutilisation (recyclage) et l'activité potentielle des lixiviats (pour faire la part des oxydations Fenton homogène et hétérogène). L'analyse de H_2O_2 restant en fin de réaction a également permis de quantifier l'efficacité de sa consommation vis-à-vis de la réduction du COT. De plus l'analyse du carbone sur le solide en fin de réaction a permis de mieux caractériser l'abattement de COT, démontrant que la seule analyse du liquide conduit à une sous-estimation de la minéralisation.

Parmi ces potentiels catalyseurs Fenton solides, 3 oxydes de fer (2 magnétites nano et sub-micro structurées et une maghémite nano structurée) et les deux zéolithes avec fer incorporé ont donné des résultats intéressants mais complexes. Cette complexité se traduit par une variabilité étonnante selon le type de solide, même pour des espèces très voisines, en particulier au niveau de la solubilisation du fer, et surtout de l'activité de ce fer dissous, qui peut être très actif ou au contraire complexé. Dans ce dernier cas l'irradiation est essentielle pour le réactiver. Bien évidemment cette régénération et son coté très positif posent la question de la nature de l'oxydation Fenton hétérogène et de sa part homogène, difficile à clairement évaluer, et variable pour chaque solide.

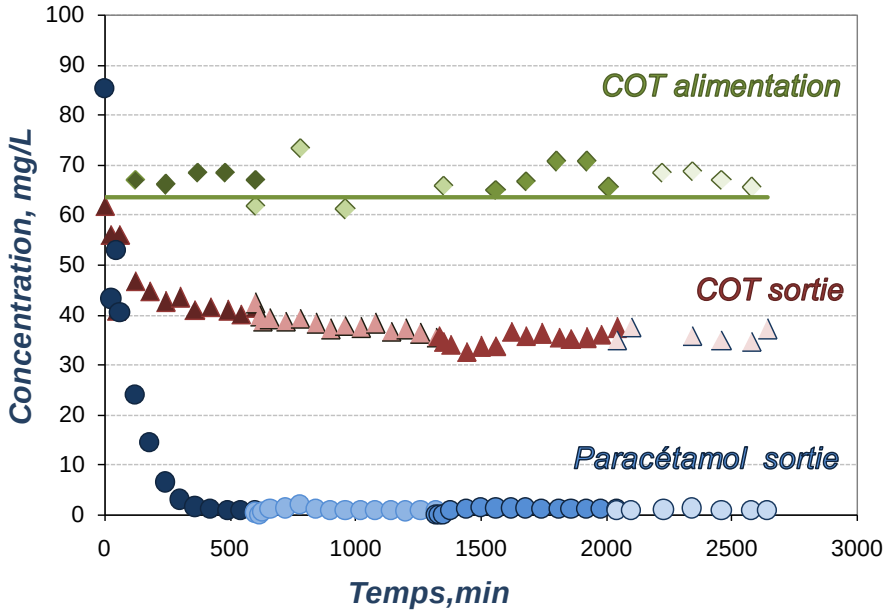
L'analyse des résultats avec zéolithes s'est avérée encore plus complexe, avec une adsorption significative immédiate du paracétamol, suivie d'une conversion partielle sans ajout d'oxydant, qui paradoxalement peut conduire à un relargage de paracétamol en phase liquide en raison de sélectivités d'adsorption très différentes. Les deux zéolithes dopées au fer, malgré une teneur en fer identique, conduisent à des activités Fenton très différentes, Fe/BEA étant moins efficace que Fe/MFI, tout en perdant plus de fer par lixiviation. C'est donc Fe/MFI qui s'est imposée comme candidate au test photo-Fenton continu qui semble prometteur, même si en batch les performances de ce catalyseur sont un peu inférieures à celles du Fenton homogène à « fer équivalent ».

Pour l'ensemble de notre étude le point le plus clair est la confirmation de l'influence très nette de l'irradiation UV/visible, qui permet de conserver une diminution prolongée du COT, tant en hétérogène qu'en homogène, alors qu'elle cesse assez rapidement sans UV en raison de la désactivation du fer ferrique.

L'inhibition, due au piégeage des radicaux à forte concentration de H_2O_2, a clairement été mise en évidence et des quantités proches de la stœchiométrie sont à recommander, ce qui est de plus économiquement souhaitable. De même l'augmentation de la masse de catalyseur (et donc de fer) finit par n'être plus très bénéfique en particulier en raison de l'absorption du rayonnement par les particules. L'essentiel est donc de trouver les conditions d'une bonne conservation du cycle catalytique du fer, grâce à la photo-réduction et en évitant certaines complexations désactivantes, tout en limitant l'oxydant qui finit, à haute dose, par devenir contreproductif.

Toutes ces recommandations devront être suivies lors du développement d'un nouveau procédé continu de traitement des polluants bioréfractaires par oxydation photo-Fenton hétérogène.

Un premier essai d'oxydation photo-Fenton en continu sur un système de deux réacteurs en boucle, dont l'un est irradié, a été ainsi réalisé pendant 44 heures en utilisant Fe/MFI : il a montré un flux de perméation constant et un abattement du COT en sortie quasiment inchangé après la phase de mise en régime due au redémarrage de l'installation chaque jour (cf. figure suivante). La perte de fer dans l'eau purifiée est restée inférieure à 0,3 ppm, donc en dessous de la norme de rejet de 2 ppm.



Evolution des concentrations de polluant et de COT en sortie du procédé continu d'oxydation photo-Fenton hétérogène (alimentation : Q_L = 0,2 L.h^{-1}, [paracétamol] = 100 mg.L^{-1}, [H_2O_2] = 28 mmol.L^{-1} ; réacteur auxiliaire + réacteur photochimique : V_L = 3 L, [Fe/MFI] = 2 g.L^{-1}, T = 30°C).

Ce type d'expériences devra être repris en changeant le temps de séjour et la concentration en H_2O_2.

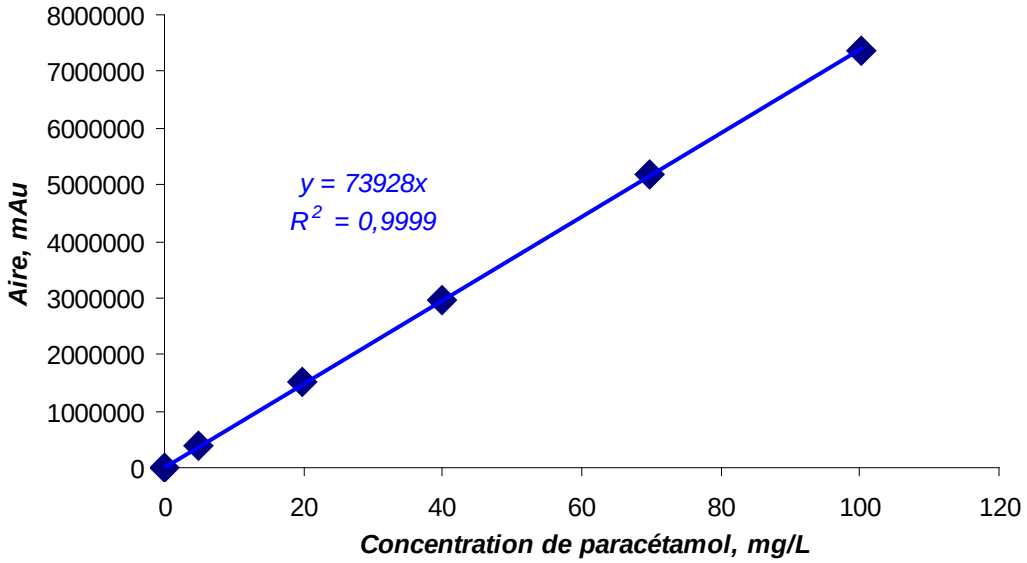
De plus, il est clair que dans l'optique photo-réduction qui semble primordiale, notre première étude n'a pas suffisamment abordé les aspects irradiation - tant en longueur d'onde qu'en intensité - qui restent des paramètres probablement importants à analyser pour le développement d'un procédé, en plus de la problématique d'extrapolation liée à l'atténuation de l'irradiation.

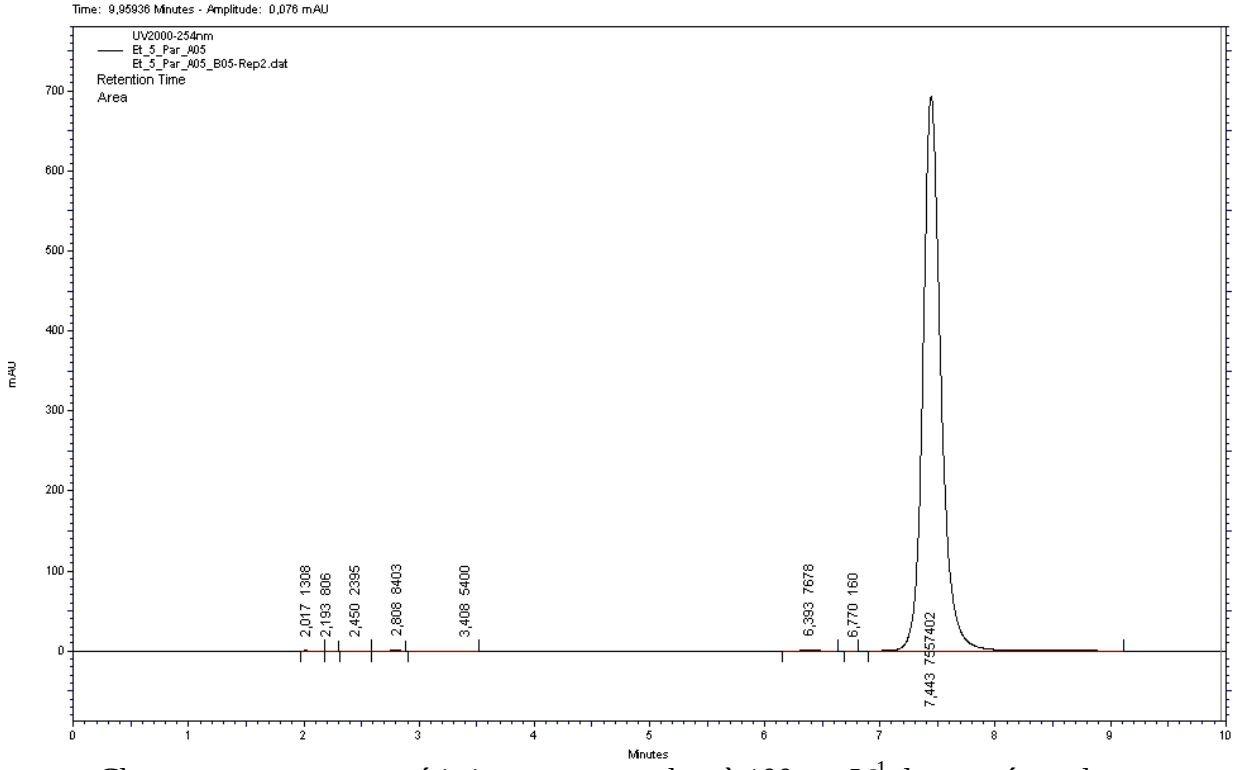
Notons aussi qu'il sera utile de retravailler le paramètre concentration de polluant car les eaux à traiter sont beaucoup moins concentrées. Parmi les différences possibles nous mentionnerons l'effet probable de pH sur la dissolution du fer et la moindre concentration des intermédiaires qui peut influencer la photoactivation, via les complexes du fer.

Enfin la durabilité du procédé est très dépendante de la vitesse de dissolution du fer qui pourrait être un critère important de choix du catalyseur. Il peut être intéressant aussi de rechercher un catalyseur bien plus économique que des zéolithes dopées, comme le charbon actif chargé en fer, qui présentera l'avantage d'une grande flexibilité par rapport aux variations de débit ou concentration grâce à son fort pouvoir adsorbant.

ANNEXE A

Chromatogramme et courbe de calibration du paracétamol, obtenus par analyses HPLC/UV.

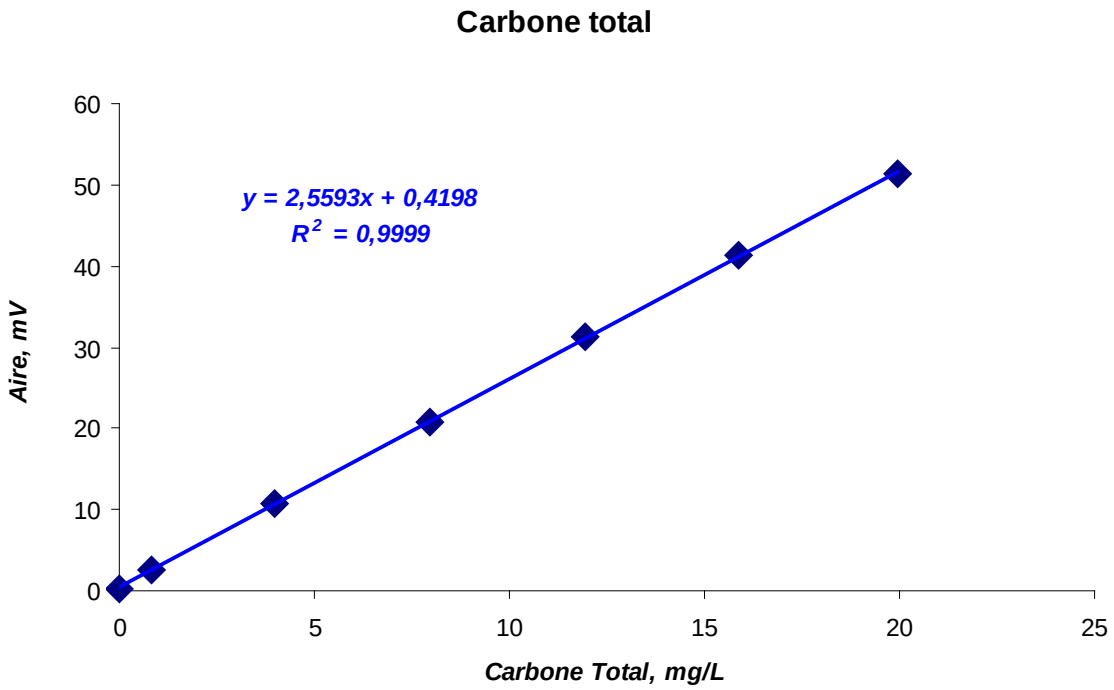


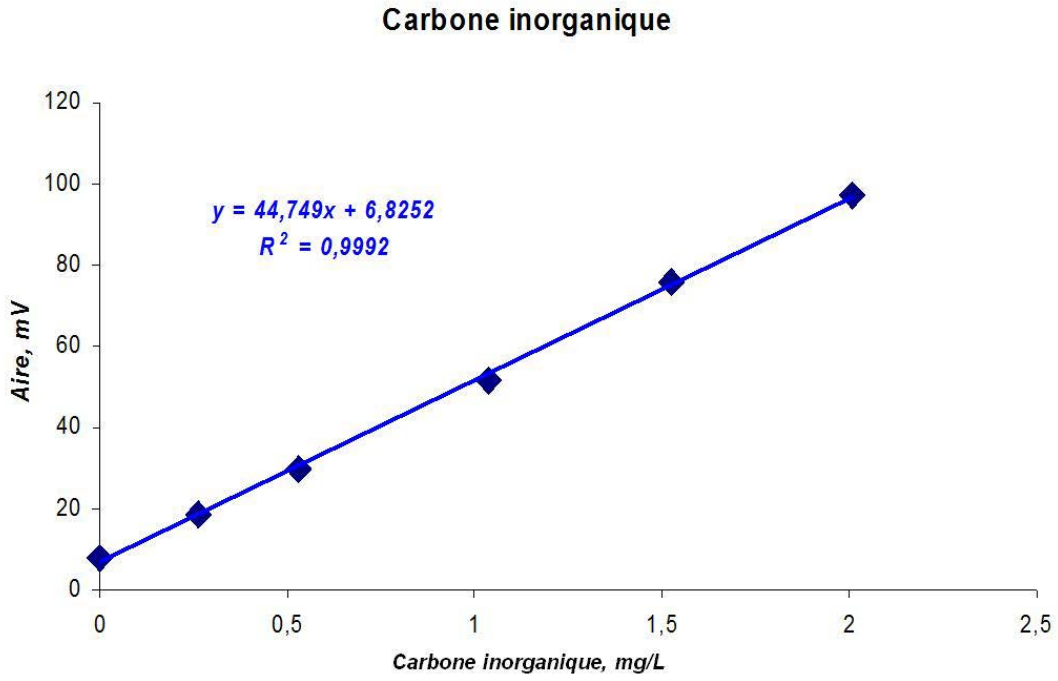


Chromatogramme caractéristique correspondant à 100 mg.L^{-1} de paracétamol.

ANNEXE B

Courbes de calibration utilisées pour la détermination du Carbone Total et du Carbone Inorganique.





ANNEXE C

Standardisation de la solution de permanganate de potassium.

Avant chaque dosage de H_2O_2, la solution d'agent titrant (permanganate de potassium) doit être « standardisée » pour connaître sa concentration exacte. La détermination de cette concentration s'effectue par dosage avec une solution d'oxalate de sodium $Na_2C_2O_4$ en milieu acide (en utilisant H_2SO_4 concentré).

$$2MnO_4^-(aq) + 5C_2O_4^{2-}(aq) + 16H^+(aq) \rightarrow 10CO_2(g) + 2Mn^{2+}(aq) + 8H_2O(l)$$

La concentration de la solution de permanganate est calculée, en considérant la quantité d'oxalate consommée à l'équilibre, qui correspond au premier changement irréversible de couleur de la solution.

$$C_{KMnO_4} = \frac{2}{5}\frac{C_{C_2O_4^{2-}}.V_{C_2O_4^{2-}}}{V_{KMnO_4}} = \frac{2}{5}\frac{m_{Na_2C_2O_4}}{M_{Na_2C_2O_4}.V_{KMnO_4}}$$

Un exemple de calcul est donné dans le tableau suivant :

$Na_2C_2O_4$, m_1	0,05	g		
$KMnO_4$, V_1	6,325	mL	0,024	mol/L
$Na_2C_2O_4$, m_2	0,0513	g		
$KMnO_4$, V_2	6,45	mL	0,024	mol/L
$Na_2C_2O_4$, m_3	0,0522	g		
$KMnO_4$, V_3	6,6	mL	0,024	mol/L
Concentration moyenne			**0,024**	**mol/L**

Standardisation de la solution de permanganate de potassium.

ANNEXE D : Distribution granulométrique des oxydes de fer

ANNEXE D1 : Distribution granulométrique de MGN1

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPTENSIACET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
Tél. : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

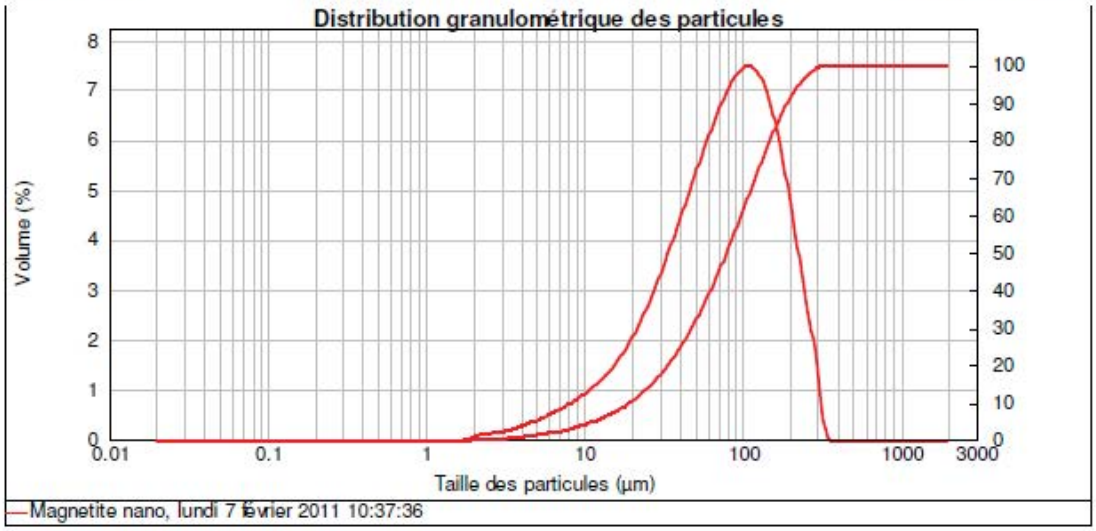
Rapport d'analyse

Echantillon: Magnetite nano	**SOP:** hydroS eau Iron Oxy 2_94-1 1750	**Mesuré :**	lundi 7 février 2011 10:37:36
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	lundi 7 février 2011 10:37:37
		Vitesse :	17... Tr/min
Sample bulk lot ref:	**Source Resultat:** Mesure	**US :**	0 %

Nom Particule: Iron III Oxide 2.94	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 2.940	**Absorption:** 1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 1.80 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.330	**Résiduel Pondéré:** 0.304 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0098 %Vol	**Span :** 2.171	**Uniformité:** 0.668	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 0.15 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 39.975 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 93.801 µm	

D(0.10) : 19.52 µm **D(0.50) : 79.05 µm** **D(0.90) : 191.14 µm** **D(1.00) : 333.47 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	2.35	50.238	31.68	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.00	7.962	2.85	56.368	35.86	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.00	8.934	3.42	63.246	40.37	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.00	10.024	4.06	70.963	45.21	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.00	11.247	4.80	79.621	50.33	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.00	12.619	5.63	89.337	55.70	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.02	14.159	6.57	100.237	61.25	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.09	15.887	7.65	112.468	66.88	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.16	17.825	8.89	126.191	72.48	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.26	20.000	10.32	141.589	77.89	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.38	22.440	11.96	158.866	82.96	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.53	25.179	13.84	178.250	87.53	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	0.72	28.251	16.00	200.000	91.47	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	0.94	31.698	18.47	224.404	94.69	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	1.21	35.566	21.25	251.785	97.14	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	1.53	39.905	24.38	282.508	98.90	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	1.91	44.774	27.86	316.979	99.94		

Operator notes:

ANNEXE D2 : Distribution granulométrique de MGN2

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/ENSIA/CIST
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
Tél. : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

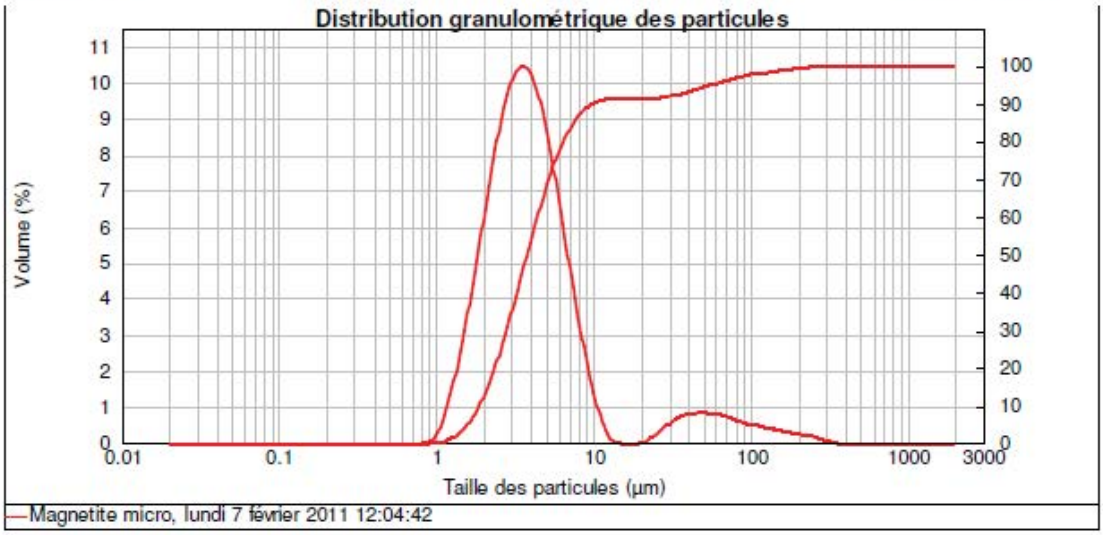
Rapport d'analyse

Echantillon: Magnetite micro	**SOP:** hydroS eau Iron Oxy 2_94-1 1750	**Mesuré :**	lundi 7 février 2011 12:04:42
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	lundi 7 février 2011 12:04:44
		Vitesse :	1750 Tr/min
Sample bulk lot ref:	**Source Resultat:** Mesure	**US :**	0 %

Nom Particule: Iron III Oxide 2.94	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 2.940	**Absorption:** 1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 7.12 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.330	**Résiduel Pondéré:** 0.397 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0031 %Vol	**Span :** 2.075	**Uniformité:** 2.16	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 1.76 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 3.405 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 10.684 µm	

D(0.10) : 1.88 µm **D(0.50) : 3.77 µm** **D(0.90) : 9.69 µm** **D(1.00) : 333.47 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.07	7.096	83.69	50.238	94.56	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.40	7.962	86.80	56.368	95.20	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	1.28	8.934	88.96	63.246	95.81	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	2.76	10.024	90.33	70.963	96.39	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	5.03	11.247	91.07	79.621	96.90	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	8.23	12.619	91.33	89.337	97.37	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	12.41	14.159	91.37	100.237	97.78	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	17.62	15.887	91.37	112.468	98.15	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	23.77	17.825	91.37	126.191	98.48	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	30.73	20.000	91.37	141.589	98.79	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	38.26	22.440	91.39	158.866	99.06	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	46.10	25.179	91.52	178.250	99.30	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	53.92	28.251	91.80	200.000	99.52	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	61.43	31.698	92.20	224.404	99.70	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	68.34	35.566	92.71	251.785	99.84	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	74.43	39.905	93.29	282.508	99.93	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	79.57	44.774	93.91	316.979	99.99		

ANNEXE D3: Distribution granulométrique de MGM

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/INSA/CEIT
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
TEL : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.cnrs-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

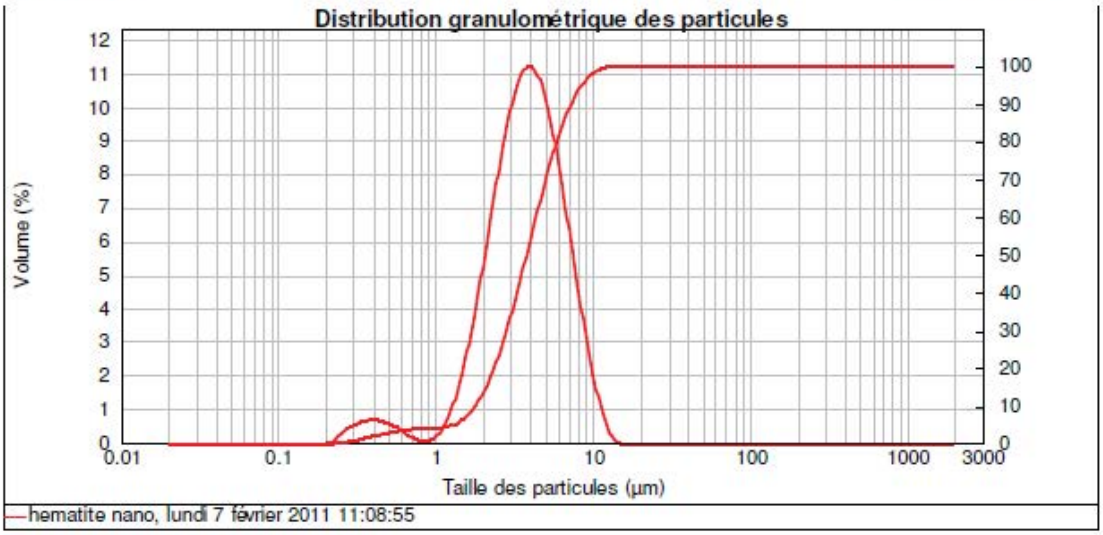
Rapport d'analyse

Echantillon: hematite nano	**SOP:** hydroS eau Iron Oxy 2_94-1 1750	**Mesuré :**	lundi 7 février 2011 11:08:55
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	lundi 7 février 2011 11:08:56
		Vitesse :	1750 Tr/min
Sample bulk lot ref:	**Source Resultat:** Mesure	**US :**	0 %

Nom Particule: Iron III Oxide 2.94	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 2.940	**Absorption:** 1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 1.84 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.330	**Résiduel Pondéré:** 0.718 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0006 %Vol	**Span :** 1.440	**Uniformité:** 0.451	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 2.27 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 2.639 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 4.182 µm	

D(0.10) : 1.79 µm **D(0.50) : 3.78 µm** **D(0.90) : 7.24 µm** **D(1.00) : 13.54 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	3.92	7.096	89.21	50.238	100.00	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	4.16	7.962	93.31	56.368	100.00	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	4.69	8.934	96.28	63.246	100.00	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	5.70	10.024	98.25	70.963	100.00	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	7.36	11.247	99.37	79.621	100.00	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.13	1.783	9.84	12.619	99.91	89.337	100.00	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.43	2.000	13.28	14.159	100.00	100.237	100.00	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.82	2.244	17.79	15.887	100.00	112.468	100.00	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	1.30	2.518	23.38	17.825	100.00	126.191	100.00	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	1.82	2.825	29.98	20.000	100.00	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	2.34	3.170	37.45	22.440	100.00	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	2.82	3.557	45.54	25.179	100.00	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	3.22	3.991	53.94	28.251	100.00	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	3.52	4.477	62.30	31.698	100.00	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	3.70	5.024	70.29	35.566	100.00	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	3.79	5.637	77.59	39.905	100.00	282.509	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	3.83	6.325	83.95	44.774	100.00	316.979	100.00		

ANNEXE D4 : Distribution granulométrique de HEM1

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INP/ENSIACET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
Tél. : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

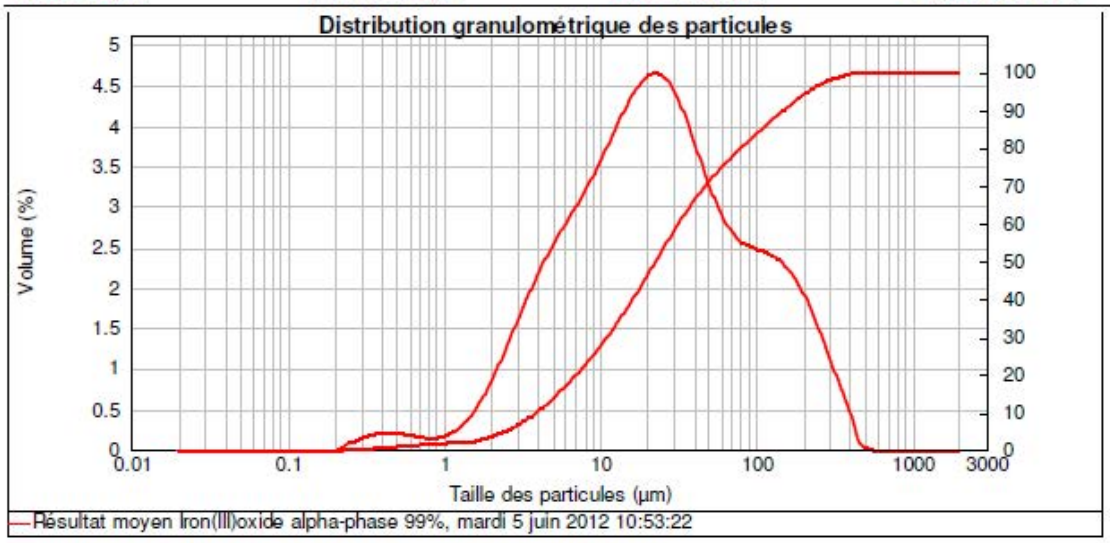
Rapport d'analyse

Echantillon: Résultat moyen Iron(III)oxide alpha-phase 99%	**SOP:** hydroS eau Iron Oxy 2_94-1 1750	**Mesuré :**	mardi 5 juin 2012 10:53:22
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	mardi 5 juin 2012 10:53:23
		Vitesse :	17... Tr/min
Sample bulk lot ref:	**Source Resultat:** Moyenne établie	**US :**	0 %

Nom Particule: Iron III Oxide 2.94	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 2.940	**Absorption:** 1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 3.72 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.330	**Résiduel Pondéré:** 0.338 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0037 %Vol	**Span :** 6.371	**Uniformité:** 1.85	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 0.73 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 8.220 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 52.028 µm	

D(0.10) : 3.94 µm **D(0.50) : 22.74 µm** **D(0.90) : 148.82 µm** **D(1.00) : 2000.00 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.58	7.096	20.00	50.238	71.37	355.656	99.26
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	1.72	7.962	22.34	56.368	73.73	399.052	99.73
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	1.90	8.934	24.80	63.246	75.93	447.744	99.95
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	2.14	10.024	27.40	70.963	77.99	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	2.46	11.247	30.15	79.621	79.97	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.05	1.783	2.89	12.619	33.05	89.337	81.88	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.13	2.000	3.44	14.159	36.12	100.237	83.76	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.24	2.244	4.15	15.887	39.33	112.468	85.62	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.37	2.518	5.01	17.825	42.66	126.191	87.45	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.52	2.825	6.05	20.000	46.10	141.589	89.24	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.68	3.170	7.26	22.440	49.60	158.866	90.97	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.83	3.557	8.64	25.179	53.09	178.250	92.61	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.98	3.991	10.19	28.251	56.54	200.000	94.14	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	1.12	4.477	11.89	31.698	59.88	224.404	95.53	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	1.24	5.024	13.73	35.566	63.06	251.785	96.75	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	1.36	5.637	15.70	39.905	66.04	282.508	97.79	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	1.47	6.325	17.79	44.774	68.81	316.979	98.63		

ANNEXE D5 : Distribution granulométrique de HEM2

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/ENSIACET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
Tél. : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

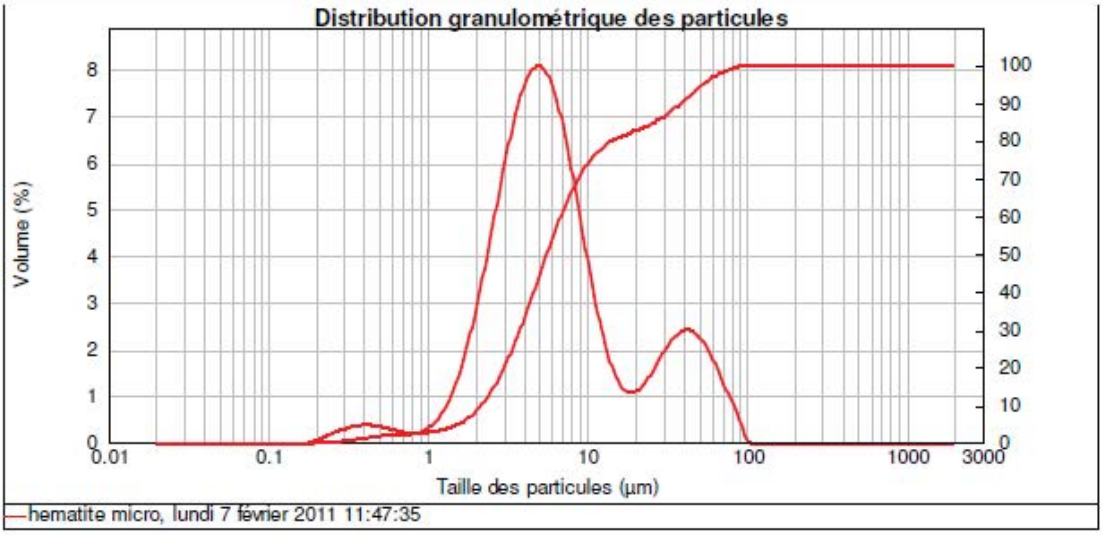
Rapport d'analyse

Echantillon: hematite micro	**SOP:** hydroS eau Iron Oxy 2_94-1 1750	**Mesuré :**	lundi 7 février 2011 11:47:35
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	lundi 7 février 2011 11:47:37
		Vitesse :	1750 Tr/min
Sample bulk lot ref:	**Source Resultat:** Mesure	**US :**	0 %

Nom Particule: Iron III Oxide 2.94	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 2.940	**Absorption:** 1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 4.05 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.330	**Résiduel Pondéré:** 0.427 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0018 %Vol	**Span :** 6.475	**Uniformité:** 1.62	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 1.6 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 3.752 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 12.331 µm	

D(0.10) : 2.17 µm **D(0.50) : 5.57 µm** **D(0.90) : 38.23 µm** **D(1.00) : 2000.00 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	2.82	7.096	61.79	50.238	94.27	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	3.09	7.962	66.55	56.368	95.90	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	3.51	8.934	70.61	63.246	97.30	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.01	1.416	4.15	10.024	73.94	70.963	98.43	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.07	1.589	5.10	11.247	76.54	79.621	99.24	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.19	1.783	6.45	12.619	78.51	89.337	99.82	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.37	2.000	8.30	14.159	79.96	100.237	100.00	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.59	2.244	10.74	15.887	81.04	112.468	100.00	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.84	2.518	13.82	17.825	81.90	126.191	100.00	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	1.12	2.825	17.58	20.000	82.70	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	1.39	3.170	22.01	22.440	83.56	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	1.66	3.557	27.05	25.179	84.57	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	1.90	3.991	32.61	28.251	85.80	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	2.12	4.477	38.52	31.698	87.25	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	2.30	5.034	44.59	35.566	88.90	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	2.46	5.637	50.64	39.905	90.67	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	2.63	6.325	56.43	44.774	92.50	316.979	100.00		

ANNEXE E : Distribution granulométrique des zéolithes

ANNEXE E1 : Distribution granulométrique de Fe/MFI

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/ENSIACET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
TEL : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

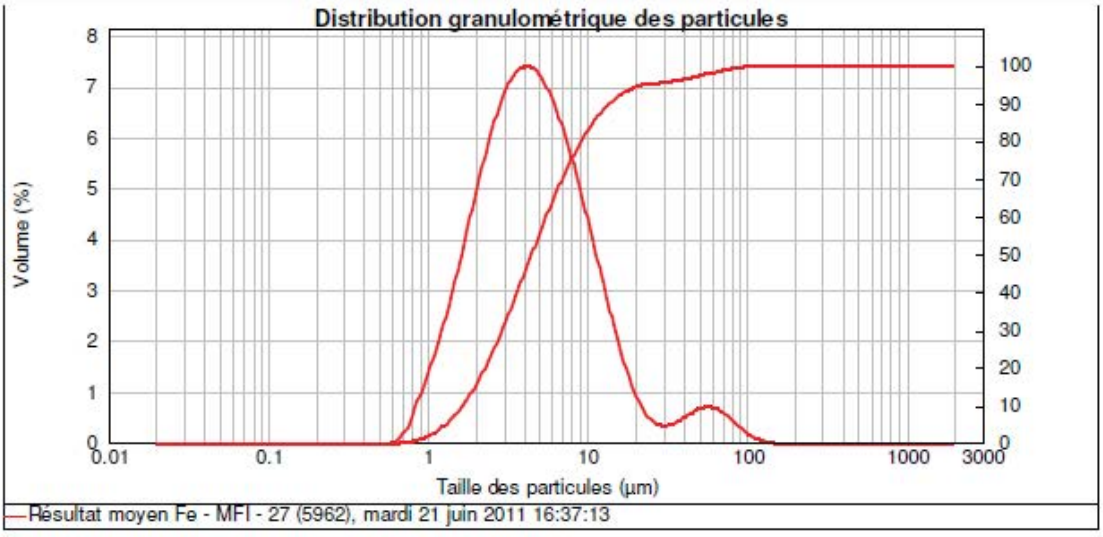
Rapport d'analyse

Echantillon: Résultat moyen Fe - MFI - 27 (5962)	**SOP:** Hydro Zeolite 1750 trmin-eau	**Mesuré :**	mardi 21 juin 2011 16:37:13
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	mardi 21 juin 2011 16:37:15
		Vitesse :	1750 Tr/min
Sample bulk lot ref: -1	**Source Resultat:** Moyenne établie	**US :**	0 %

Nom Particule: Zeolite	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 1.503	**Absorption:** 0.1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 3.89 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.000	**Résiduel Pondéré:** 2.149 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0016 %Vol	**Span :** 2.676	**Uniformité:** 1.17	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 1.74 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 3.455 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 7.859 µm	

D(0.10) : 1.66 µm **D(0.50) : 4.47 µm** **D(0.90) : 13.62 µm** **D(1.00) : 134.46 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.72	7.096	70.88	50.238	97.40	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	2.90	7.962	75.31	56.368	97.93	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	4.46	8.934	79.32	63.246	98.46	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	6.44	10.024	82.88	70.963	98.94	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	8.87	11.247	85.95	79.621	99.35	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	11.81	12.619	88.55	89.337	99.65	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	15.25	14.159	90.65	100.237	99.84	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	19.19	15.887	92.30	112.468	99.95	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	23.60	17.825	93.53	126.191	99.99	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	28.42	20.000	94.40	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	33.58	22.440	95.00	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	38.97	25.179	95.39	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	44.51	28.251	95.68	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	50.09	31.698	95.92	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.08	5.024	55.60	35.566	96.19	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.31	5.637	60.96	39.905	96.52	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.87	6.325	66.08	44.774	96.93	316.979	100.00		

ANNEXE E2 : Distribution granulométrique de MFI

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/INSA/CET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
TEL : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

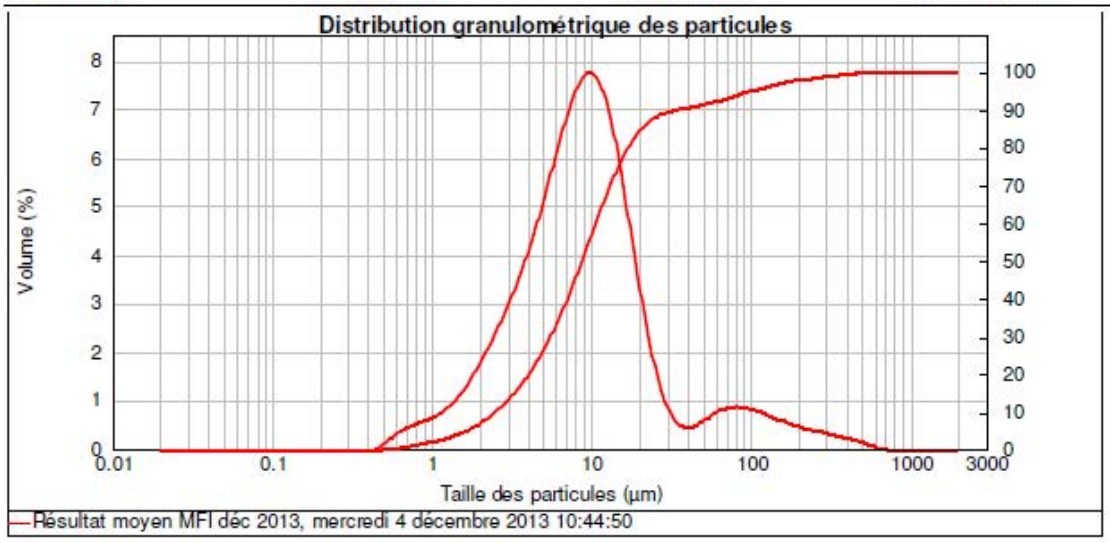
Rapport d'analyse

Echantillon: Résultat moyen MFI déc 2013	**SOP:** VH MFI - eau	**Mesuré :**	mercredi 4 décembre 2013
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	mercredi 4 décembre 2013
		Vitesse :	1750 Tr/min
Sample bulk lot ref:	**Source Resultat:** Moyenne établie	**US :**	0 %

Nom Particule: Zeolite	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 1.503	**Absorption:** 0.1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 11.78 %
Dispersant: Eau	**RI Dispersant:** 1.330	**Résiduel Pondéré:** 1.479 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0094 %Vol	**Span :** 3.448	**Uniformité:** 1.96	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 1.12 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 5.370 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 21.898 µm	

D(0.10) : 2.52 µm **D(0.50) : 8.73 µm** **D(0.90) : 32.63 µm** **D(1.00) : 642.62 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	1.98	7.096	40.06	50.238	91.42	355.656	99.39
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	2.51	7.962	45.46	56.368	91.91	399.052	99.58
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	3.11	8.934	51.13	63.246	92.48	447.744	99.75
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	3.81	10.024	56.96	70.963	93.11	502.377	99.88
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	4.65	11.247	62.76	79.621	93.77	563.677	99.96
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	5.67	12.619	68.29	89.337	94.44	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	6.88	14.159	73.38	100.237	95.08	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	8.33	15.887	77.83	112.468	95.69	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	10.01	17.825	81.54	126.191	96.25	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	11.96	20.000	84.47	141.589	96.76	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	14.18	22.440	86.66	158.866	97.22	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.03	3.557	16.71	25.179	88.19	178.250	97.63	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.18	3.991	19.57	28.251	89.21	200.000	98.01	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.42	4.477	22.80	31.698	89.87	224.404	98.35	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.73	5.024	26.44	35.566	90.32	251.785	98.65	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	1.10	5.637	30.53	39.905	90.67	282.508	98.93	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	1.52	6.325	35.07	44.774	91.02	316.979	99.18		

ANNEXE E3 : Distribution granulométrique de Fe/BEA

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/INSA CET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
Tél. : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

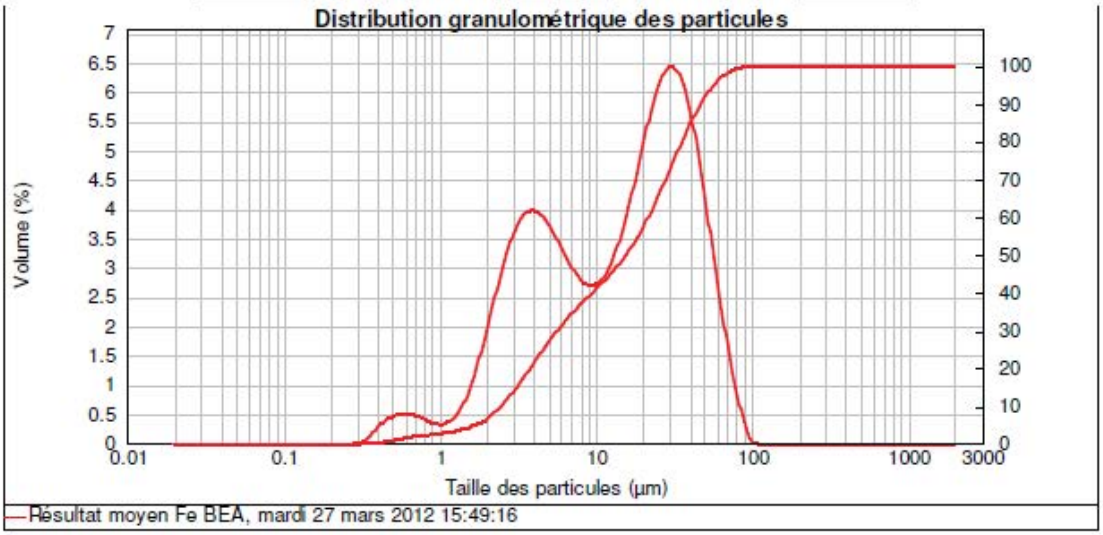
Rapport d'analyse

Echantillon: Résultat moyen Fe BEA
SOP:
Mesuré: mardi 27 mars 2012 15:49:16
Mesuré par: Christine Rey-Rouch
Analysé: mardi 27 mars 2012 15:49:17
Sample bulk lot ref:
Source Resultat: Moyenne établie
Pression : 0 bar(s)
Taux de vibration : 0 %

Nom Particule: Zeolite
Accessoire: Hydro 2000S (A)
Modèle d'analyse: Analyse standard
Sensitivity: Normal
RI Particule: 1.503
Absorption: 0.1
Gamme de Mesure: 0.020 to 2000.000 um
Obscuration: 5.56 %
Dispersant: Eau
RI Dispersant: 1.330
Résiduel Pondéré: 1.217 %
Modif. de Résultat: Désactivé

Concentration: 0.0048 %Vol
Span : 2.835
Uniformité: 0.936
Type de Distribution: Volume
Surface Spécifique: 1.08 m²/g
Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter : 5.551 µm
Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) : 20.441 µm

D(0.10) : 2.49 µm **D(0.50) : 15.61 µm** **D(0.90) : 46.75 µm** **D(1.00) : 99.34 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	2.77	7.096	34.67	50.238	92.11	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	3.03	7.962	36.85	56.368	94.91	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	3.33	8.934	38.92	63.246	97.04	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	3.74	10.024	40.95	70.963	98.51	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	4.35	11.247	43.03	79.621	99.43	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	5.24	12.619	45.24	89.337	99.89	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	6.50	14.159	47.66	100.237	100.00	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	8.15	15.887	50.45	112.468	100.00	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.04	2.518	10.20	17.825	53.61	126.191	100.00	893.367	100.00
0.056	0.00	0.399	0.18	2.825	12.62	20.000	57.21	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.44	3.170	15.33	22.440	61.24	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.76	3.557	18.23	25.179	65.68	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	1.13	3.991	21.22	28.251	70.39	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	1.52	4.477	24.20	31.698	75.24	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	1.89	5.024	27.08	35.566	80.02	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	2.22	5.637	29.80	39.905	84.55	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	2.51	6.325	32.33	44.774	88.62	316.979	100.00		

ANNEXE E3 : Distribution granulométrique de BEA

Laboratoire de Génie Chimique
UMR 5503 CNRS-UPS-INPT/ENSIACET
Campus Labège
4 allée Emile Monso - BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
Tél. : +33 (0) 534 323 600
Fax : +33 (0) 534 323 700
http://lgc.inp-toulouse.fr

MASTERSIZER 2000

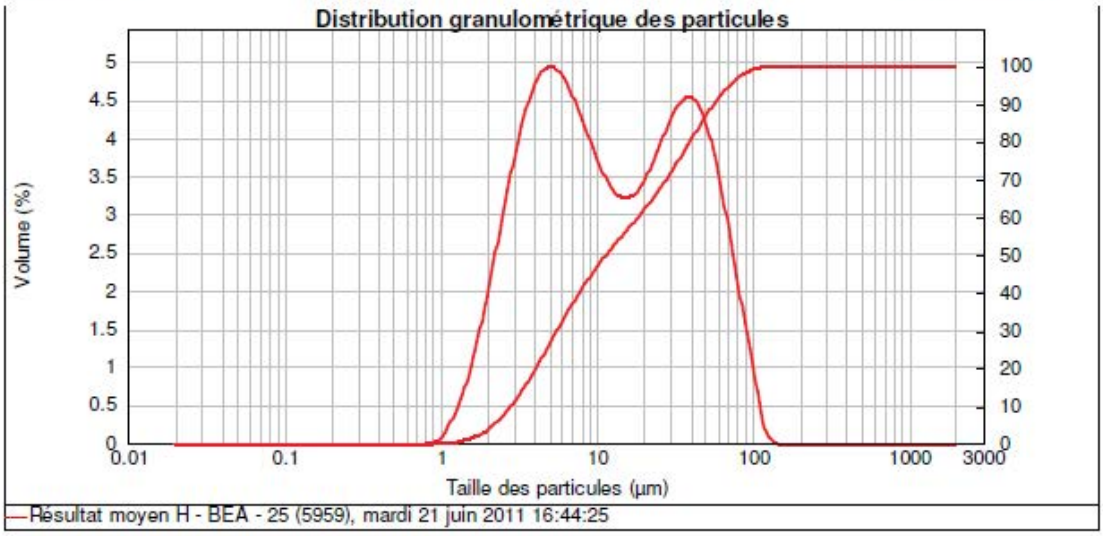
Rapport d'analyse

Echantillon: Résultat moyen H - BEA - 25 (5959)	**SOP:** Hydro Zeolite 1750 trmin-eau	**Mesuré :**	mardi 21 juin 2011 16:44:25
	Mesuré par: Christine Rey-Rouch	**Analysé :**	mardi 21 juin 2011 16:44:26
		Vitesse :	1750 Tr/min
Sample bulk lot ref: -1	**Source Resultat:** Moyenne établie	**US :**	0 %

Nom Particule: Zeolite	**Accessoire:** Hydro 2000S (A)	**Modèle d'analyse:** Analyse standard	**Sensitivity:** Normal
RI Particule: 1.503	**Absorption:** 0.1	**Gamme de Mesure:** 0.020 to 2000.000 um	**Obscuration:** 4.22 %
Dispersant: Water	**RI Dispersant:** 1.000	**Résiduel Pondéré:** 0.492 %	**Modif. de Résultat:** Désactivé

Concentration: 0.0038 %Vol	**Span :** 4.650	**Uniformité:** 1.45	**Type de Distribution:** Volume
Surface Spécifique: 0.861 m²/g	**Surface Weighted Mean D[3,2] ou Diamètre de Sauter :** 6.970 µm	**Vol. Weighted Mean D[4,3] ou Diam Moyen pondéré (dm) :** 21.948 µm	

D(0.10) : 2.85 µm **D(0.50) : 11.51 µm** **D(0.90) : 56.34 µm** **D(1.00) : 134.46 µm**



Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %	Taille (µm)	Passant en %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.02	7.096	37.41	50.238	86.98	355.656	100.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.12	7.962	40.73	56.368	90.01	399.052	100.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.36	8.934	43.85	63.246	92.71	447.744	100.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.76	10.024	46.76	70.963	95.01	502.377	100.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	1.41	11.247	49.48	79.621	96.86	563.677	100.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	2.36	12.619	52.05	89.337	98.27	632.456	100.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	3.64	14.159	54.51	100.237	99.27	709.627	100.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	5.30	15.887	56.93	112.468	99.83	796.214	100.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	7.37	17.825	59.36	126.191	99.97	893.387	100.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	9.83	20.000	61.88	141.589	100.00	1002.374	100.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	12.67	22.440	64.53	158.866	100.00	1124.683	100.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	15.83	25.179	67.35	178.250	100.00	1261.915	100.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	19.26	28.251	70.37	200.000	100.00	1415.892	100.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	22.86	31.698	73.57	224.404	100.00	1588.656	100.00
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	26.56	35.566	76.91	251.785	100.00	1782.502	100.00
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	30.27	39.905	80.32	282.508	100.00	2000.000	100.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	33.91	44.774	83.71	316.979	100.00		

ANNEXE F1

Response: COT

ANOVA for Response Surface Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	7011.85	9	779.09	4.57	0.0105
A	*1174.61*	*1*	*1174.61*	*6.89*	*0.0236*
B	*23.25*	*1*	*23.25*	*0.14*	*0.7189*
C	*1088.21*	*1*	*1088.21*	*6.39*	*0.0281*
A^2	*482.91*	*1*	*482.91*	*2.83*	*0.1204*
B^2	*2164.30*	*1*	*2164.30*	*12.70*	*0.0044*
C^2	*1564.17*	*1*	*1564.17*	*9.18*	*0.0115*
AB	*614.26*	*1*	*614.26*	*3.60*	*0.0841*
AC	*390.60*	*1*	*390.60*	*2.29*	*0.1582*
BC	*678.96*	*1*	*678.96*	*3.98*	*0.0713*
Residual	1874.43	11	170.40		
Lack of Fit	*1851.70*	*9*	*205.74*	*18.11*	*0.0534*
Pure Error	*22.73*	*2*	*11.36*		
Cor Total	8886.28	20			

Std. Dev.	13.05	R-Squared	0.7891
Mean	50.12	Adj R-Squared	0.6165
C.V.	26.04	Pred R-Squared	0.0901
PRESS	8085.97	Adeq Precision	7.756

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	28.66	1	6.34	14.70	42.62	
A-T	8.45	1	3.22	1.37	15.54	1.01
B-H2O2	1.24	1	3.35	-6.14	8.61	1.02
C-Fe2+	8.93	1	3.53	1.15	16.70	1.00
A^2	6.30	1	3.74	-1.94	14.53	1.13
B^2	12.95	1	3.63	4.95	20.95	1.11
C^2	10.66	1	3.52	2.92	18.40	1.10
AB	8.34	1	4.39	-1.33	18.01	1.01
AC	-6.99	1	4.62	-17.15	3.17	1.00
BC	9.21	1	4.62	-0.95	19.37	1.00

Final Equation in Terms of Coded Factors:

COT	=
+28.66	
+8.45	* A
+1.24	* B
+8.93	* C
+6.30	* A^2
+12.95	* B^2

+10.66	* C^2
+8.34	* A * B
-6.99	* A * C
+9.21	* B * C

Final Equation in Terms of Actual Factors:

COT	=
+179.04739	
-2.13603	* T
-6.76597	* H2O2
-103.89427	* Fe2+
+0.027990	* T^2
+0.067086	* $H2O2^2$
+118.43222	* $Fe2+^2$
+0.040023	* T * H2O2
-1.55278	* T * Fe2+
+2.21003	* H2O2 * Fe2+

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	74.30	50.52	23.78	0.588	2.839	1.151	5.233 *	7
2	63.50	64.72	-1.22	0.648	-0.157	0.005	-0.150	3
3	12.70	17.89	-5.19	0.652	-0.674	0.085	-0.656	5
4	69.70	65.45	4.25	0.656	0.555	0.059	0.537	1
5	70.60	63.93	6.67	0.588	0.797	0.091	0.783	8
6	53.80	50.17	3.63	0.648	0.469	0.041	0.452	4
7	67.80	68.14	-0.34	0.652	-0.044	0.000	-0.042	6
8	63.40	63.22	0.18	0.514	0.020	0.000	0.019	16
9	73.60	67.38	6.22	0.605	0.759	0.088	0.743	13
10	33.20	43.80	-10.60	0.603	-1.289	0.253	-1.334	15
11	77.80	73.82	3.98	0.603	0.484	0.036	0.466	12
12	37.20	28.66	8.54	0.236	0.748	0.017	0.732	9
13	30.50	28.66	1.84	0.236	0.161	0.001	0.154	11
14	27.80	26.51	1.29	0.184	0.109	0.000	0.104	21
15	44.00	43.41	0.59	0.196	0.050	0.000	0.048	18
16	74.90	87.75	-12.85	0.656	-1.679	0.538	-1.856	2
17	63.50	60.69	2.81	0.546	0.319	0.012	0.306	14
18	31.00	32.26	-1.26	0.516	-0.139	0.002	-0.133	17
19	28.50	40.38	-11.88	0.183	-1.006	0.023	-1.007	19
20	21.60	46.57	-24.97	0.250	-2.209	0.163	-2.823	20
21	33.20	28.66	4.54	0.236	0.398	0.005	0.382	10

* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

ANNEXE F2

Response: COT

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	7704.30	7	1100.61	23.24	< 0.0001
A	*2046.04*	*1*	*2046.04*	*43.21*	*< 0.0001*
B	*299.39*	*1*	*299.39*	*6.32*	*0.0272*
C	*2281.37*	*1*	*2281.37*	*48.18*	*< 0.0001*
A^2	*223.70*	*1*	*223.70*	*4.72*	*0.0505*
B^2	*1595.84*	*1*	*1595.84*	*33.70*	*< 0.0001*
C^2	*800.61*	*1*	*800.61*	*16.91*	*0.0014*
AC	*1513.91*	*1*	*1513.91*	*31.97*	*0.0001*
Residual	568.27	12	47.36		
Lack of Fit	*545.54*	*10*	*54.55*	*4.80*	*0.1846*
Pure Error	*22.73*	*2*	*11.36*		
Cor Total	8272.57	19			

Std. Dev.	6.88	R-Squared	0.9313
Mean	48.92	Adj R-Squared	0.8912
C.V.	14.07	Pred R-Squared	0.7898
PRESS	1739.11	Adeq Precision	13.209

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	31.19	1	3.36	23.88	38.50	
A-T	11.56	1	1.76	7.73	15.40	1.02
B-H2O2	4.62	1	1.84	0.62	8.61	1.04
C-Fe2+	13.67	1	1.97	9.38	17.96	1.03
A^2	4.33	1	1.99	-0.011	8.67	1.15
B^2	11.21	1	1.93	7.01	15.42	1.12
C^2	7.76	1	1.89	3.65	11.87	1.13
AC	-15.08	1	2.67	-20.89	-9.27	1.04

Final Equation in Terms of Coded Factors:

COT	=
+31.19	
+11.56	* A
+4.62	* B
+13.67	* C
+4.33	* A^2
+11.21	* B^2
+7.76	* C^2
-15.08	* A * C

Final Equation in Terms of Actual Factors:

COT	=
-15.69365	
+1.04976	* T
-2.89563	* H2O2
+92.89180	* Fe2+
+0.019240	* T^2
+0.058085	* $H2O2^2$
+86.20818	* $Fe2+^2$
-3.35083	* T * Fe2+

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Student Leverage	Cook's Residual	Outlier Distance	Run t	Order
1	63.50	62.85	0.65	0.403	0.122	0.001	0.117	3
2	12.70	18.80	-6.10	0.516	-1.274	0.217	-1.312	5
3	69.70	72.08	-2.38	0.417	-0.454	0.018	-0.438	1
4	70.60	67.06	3.54	0.380	0.653	0.033	0.637	7
5	53.80	60.03	-6.23	0.427	-1.195	0.133	-1.219	4
6	67.80	76.29	-8.49	0.435	-1.642	0.259	-1.785	6
7	63.40	55.15	8.25	0.545	1.778	0.474	1.984	15
8	73.60	70.67	2.93	0.610	0.681	0.091	0.665	12
9	33.20	30.15	3.05	0.670	0.771	0.151	0.758	14
10	77.80	76.12	1.68	0.606	0.389	0.029	0.375	11
11	37.20	31.19	6.01	0.238	1.000	0.039	1.000	8
12	30.50	31.19	-0.69	0.238	-0.115	0.001	-0.110	10
13	27.80	23.96	3.84	0.187	0.619	0.011	0.603	17
14	44.00	47.08	-3.08	0.202	-0.501	0.008	-0.485	18
15	74.90	69.26	5.64	0.401	1.060	0.094	1.065	2
16	63.50	62.89	0.61	0.548	0.133	0.003	0.127	13
17	31.00	23.99	7.01	0.549	1.517	0.350	1.616	16
18	28.50	37.79	-9.29	0.186	-1.496	0.064	-1.588	19
19	21.60	30.56	-8.96	0.204	-1.459	0.068	-1.540	20
20	33.20	31.19	2.01	0.238	0.334	0.004	0.322	9

ANNEXE G : détermination des intermédiaires réactionnels de l'oxydation (photo-)Fenton hétérogène par HPLC/UV/MS

Cette analyse a été effectuée pour les essais suivants utilisant trois des catalyseurs de l'étude :

- oxydation photo-Fenton sur MGM (maghémite nanostructurée)

  $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [MO] = 1 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 14 mmol.L^{-1}, pH_0 = 5,5, T = 45°C

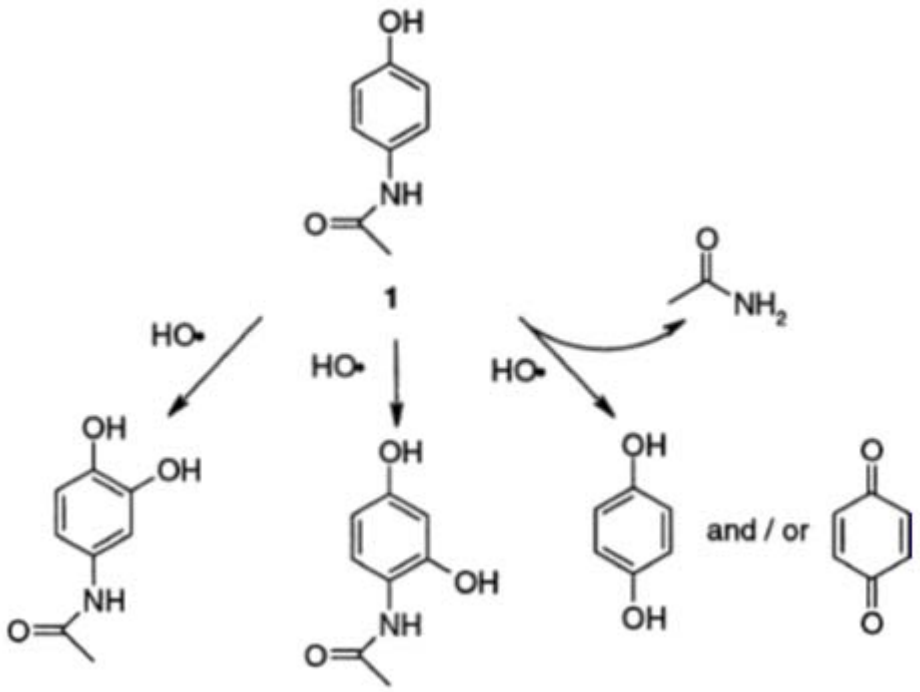
- oxydation Fenton sur Fe/MFI

  $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, pH_0 = 5,5, T = 30°C

- oxydation Fenton sur Fe/BEA

  $[P]_0$ = 100 mg.L^{-1}, [zéolithe] = 2 g.L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 28 mmol.L^{-1}, pH_0 = 5,5, T = 30°C

La littérature indique que l'oxydation avancée du paracétamol s'effectue selon plusieurs voies parallèles, l'addition du radical OH• sur le noyau benzénique pouvant s'effectuer soit sur le carbone portant le groupe acétamide (addition en para par rapport au groupement –OH), soit en ortho ou méta par rapport au groupement –OH. Dans le premier cas, on obtient l'hydroquinone, suivie de la benzoquinone, puis des acides carboxyliques comme dans le schéma d'oxydation du phénol. Dans le second cas, le groupement acétamide peut rester fixer sur les intermédiaires formés successivement. La figure suivante illustre ces différentes voies.



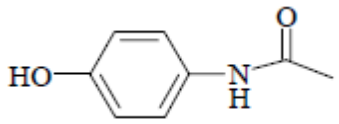
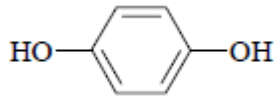
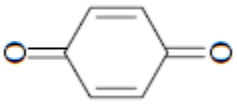
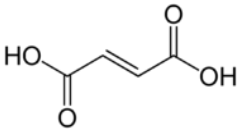
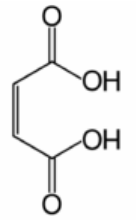
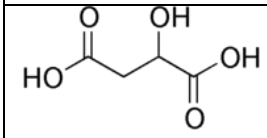
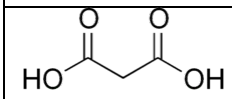
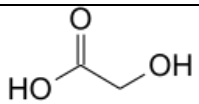
Structures possibles des premiers intermédiaires d'oxydation (Vogna et coll., 2002).

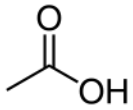
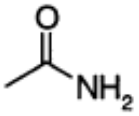
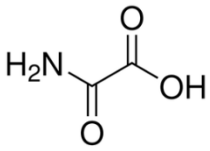
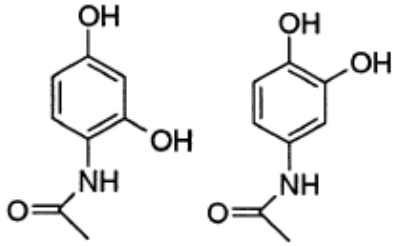
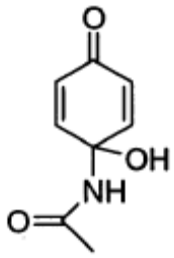
La plupart des intermédiaires d'oxydation du phénol (hydroquinone, benzoquinone, et acides carboxyliques) sont disponibles dans le commerce et ont été achetés pour préparer des solutions étalons. Il en est de même de l'acétamide et de l'acide oxamique. A noter que l'acide formique présent dans l'éluant n'a donc pu être dosé.

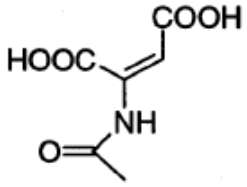
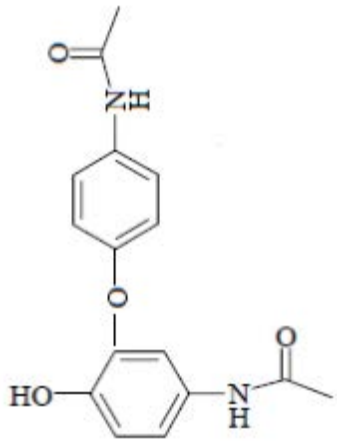
A l'exception de la benzoquinone, de l'hydroquinone et de l'acétamide, la plupart de ces intermédiaires ont pu être détectés par spectroscopie de masse en mode négatif d'ionisation. Pour les quantifier, un étalonnage interne a été adopté, utilisant l'acide salicylique comme étalon interne. L'acétamide, détecté en mode positif, a été dosé par étalonnage externe, tandis que l'hydroquinone et la benzoquinone qui n'ont pu être mises en évidence pour aucun des modes d'ionisation ont été dosées par spectroscopie UV/visible.

Par ailleurs, 6 intermédiaires portant un groupement azoté ont pu être mis en évidence par la spectroscopie de masse (dont 5 en mode négatif).

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des espèces recherchées ou détectées, leur temps de rétention, et le type de détection utilisé pour leur quantification lorsque les étalons étaient disponibles.

Espèce	M_w ($g.mol^{-1}$)	t_R (min)	Détection	Etalon
 paracétamol ($C_8H_9NO_2$)	151,16	12,7	UV, 270 nm	oui
 1,4-hydroquinone ($C_6H_6O_2$)	110,11	7,1	UV, 288 nm	oui
 1,4-benzoquinone ($C_6H_4O_2$)	108,09	17,5	UV, 370 nm	oui
 acide fumarique ($C_4H_4O_4$)	116,07	4,3	MS, mode négatif (ion 115,00368)	oui
 acide maléique ($C_4H_4O_4$)	116,07	5,3	MS, mode négatif (ion 115,00368)	oui
 acide malique ($C_4H_6O_5$)	134,09	2,9	MS, mode négatif (ion 133,01425)	oui
 acide malonique ($C_3H_4O_4$)	104,06	3,1	MS, mode négatif (ion 103,00368)	oui
 acide glycolique ($C_2H_4O_3$)	76,05	2,5	MS, mode négatif (ion 75,00877)	oui

 acide acétique ($C_2H_4O_2$)	60,05	3,5	MS, mode négatif (ion 59,01385)	oui
 acétamide (C_2H_5NO)	59,07	2,7	MS, mode positif (ion 60,04439)	oui
 acide oxamique ($C_2H_3NO_3$)	89,05	2,5	MS, mode négatif (ion 88,00402)	oui
$C_7H_7NO_2$	137,14	10,6	MS, mode positif (ion 138,05554)	non
 dihydroxyphényl acétamide ($C_8H_9NO_3$)  ($C_8H_9NO_3$)	167,16	7,9 ; 8,8 ; 9,7	MS, mode positif (ion 168,06584)	non

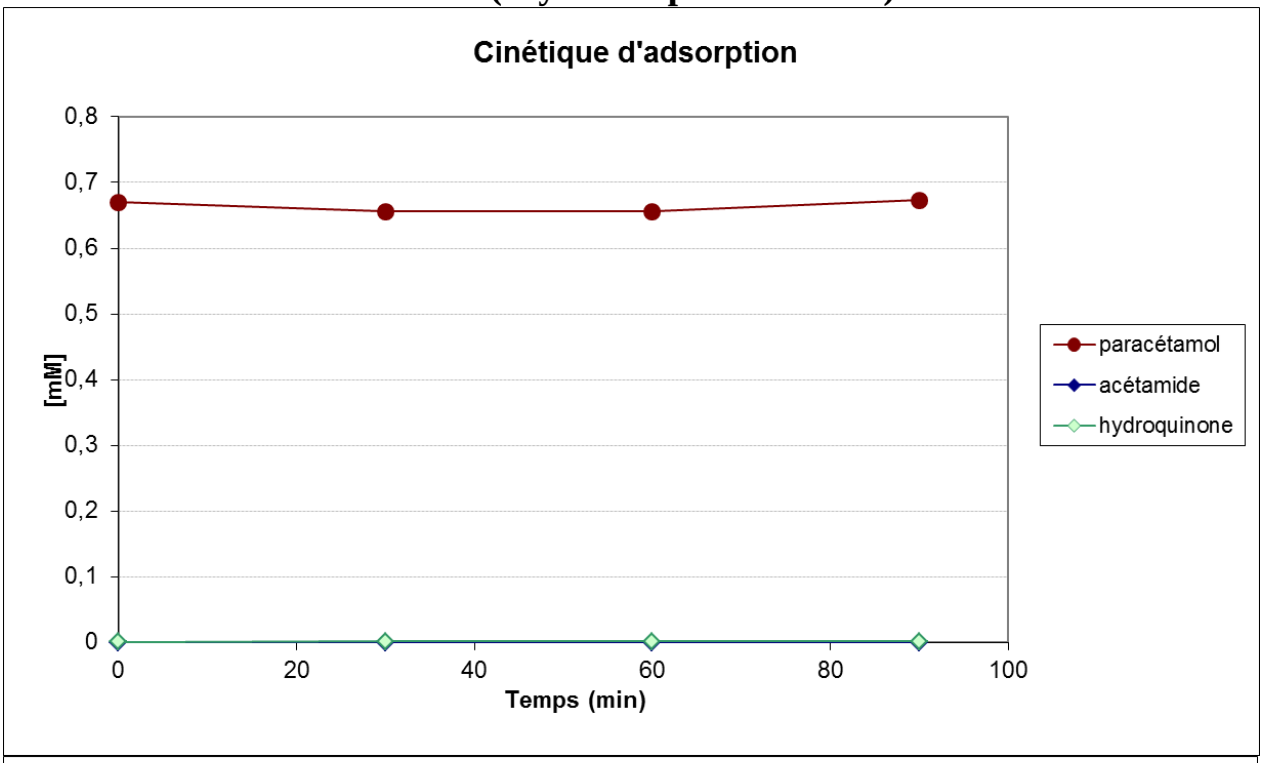
 ($C_6H_7NO_5$)	173,12	11,8	MS, mode négatif (ion 172,02384)	non
 dimère du paracétamol ($C_{16}H_{16}N_2O_4$)	300,31	18,5	MS, mode positif (ion 301,11813)	non

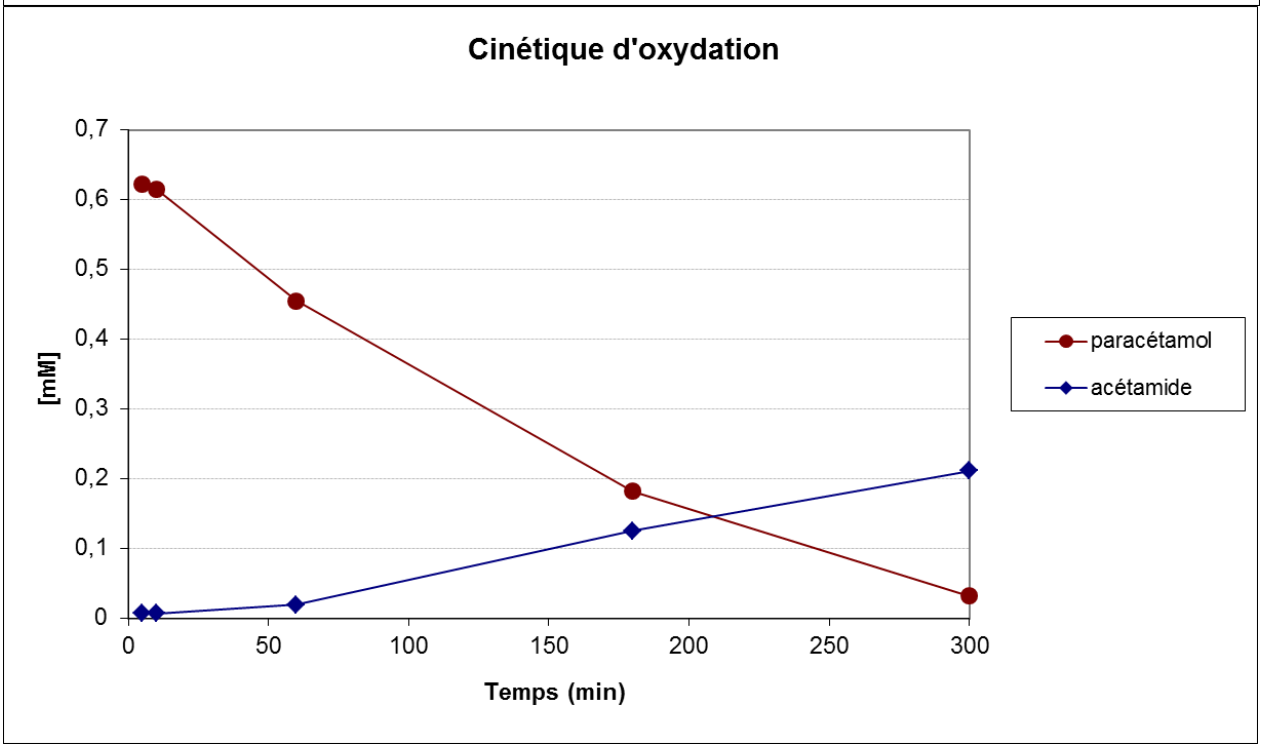
Espèce recherchées ou détectées par HPLC/MS/UV.

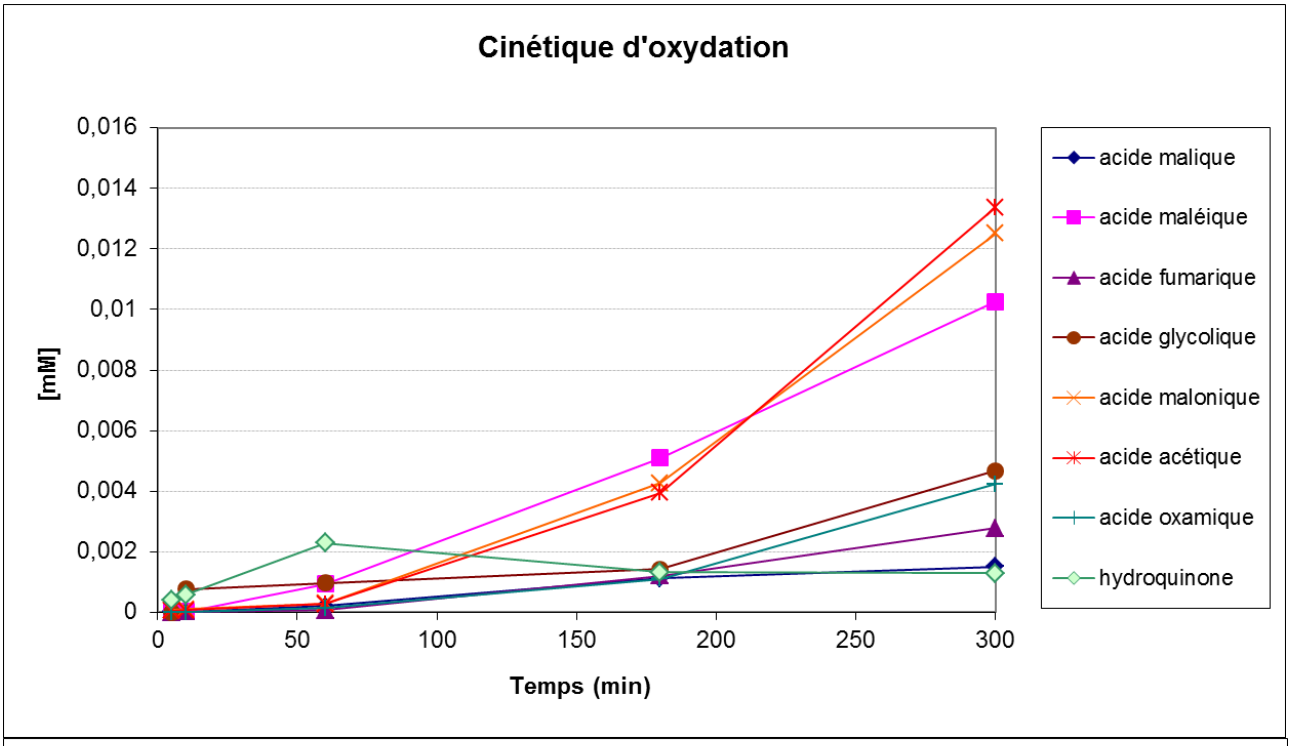
Les figures suivantes indiquent pour les différents cas étudiés l'évolution de ces espèces lors des phases d'adsorption préliminaire et d'oxydation (exception faite du dimère essentiellement présent avec MGM, et de la benzoquinone qui de façon surprenante n'a pu être retrouvée dans les mélanges réactionnels).

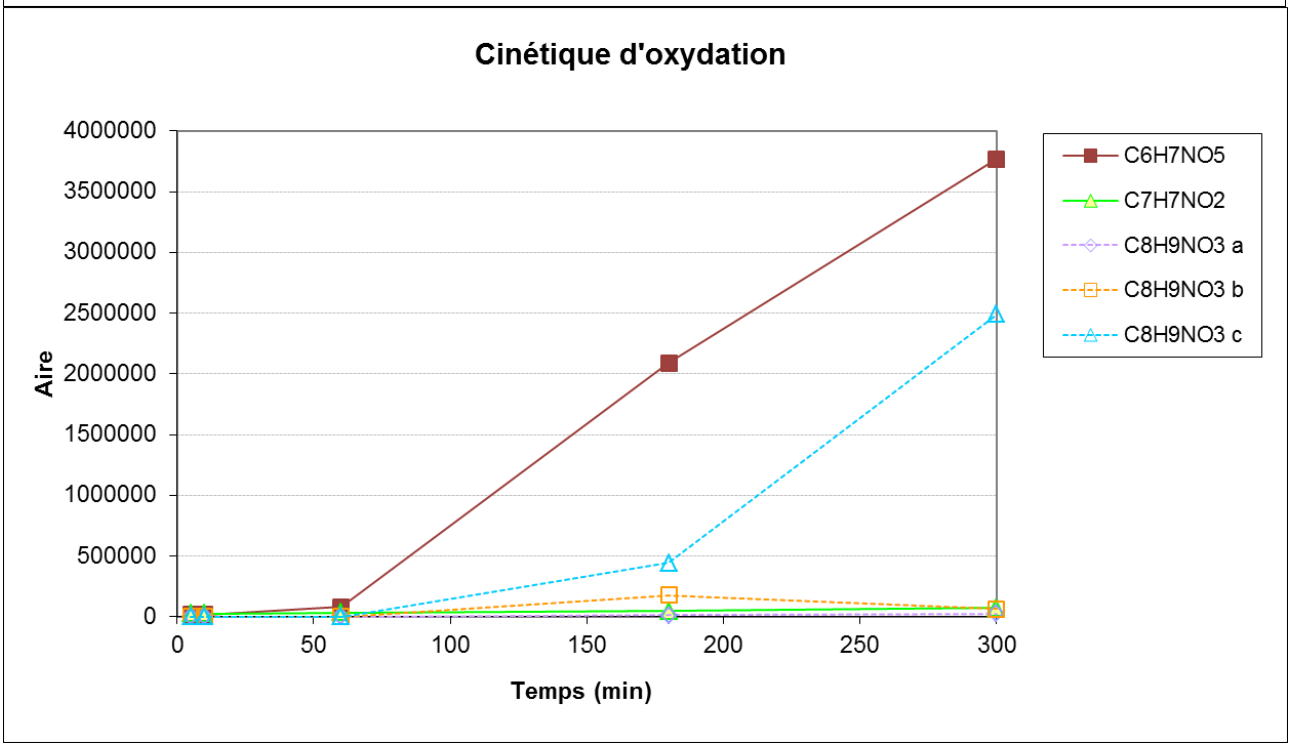
Toutes les espèces n'étant pas quantifiables, il est difficile de faire un bilan carbone pour retrouver le COT en phase liquide ; cependant parmi celles dosées, ce sont essentiellement le paracétamol et l'acétamide qui apportent une contribution significative.

Cas MGM (oxydation photo-Fenton)

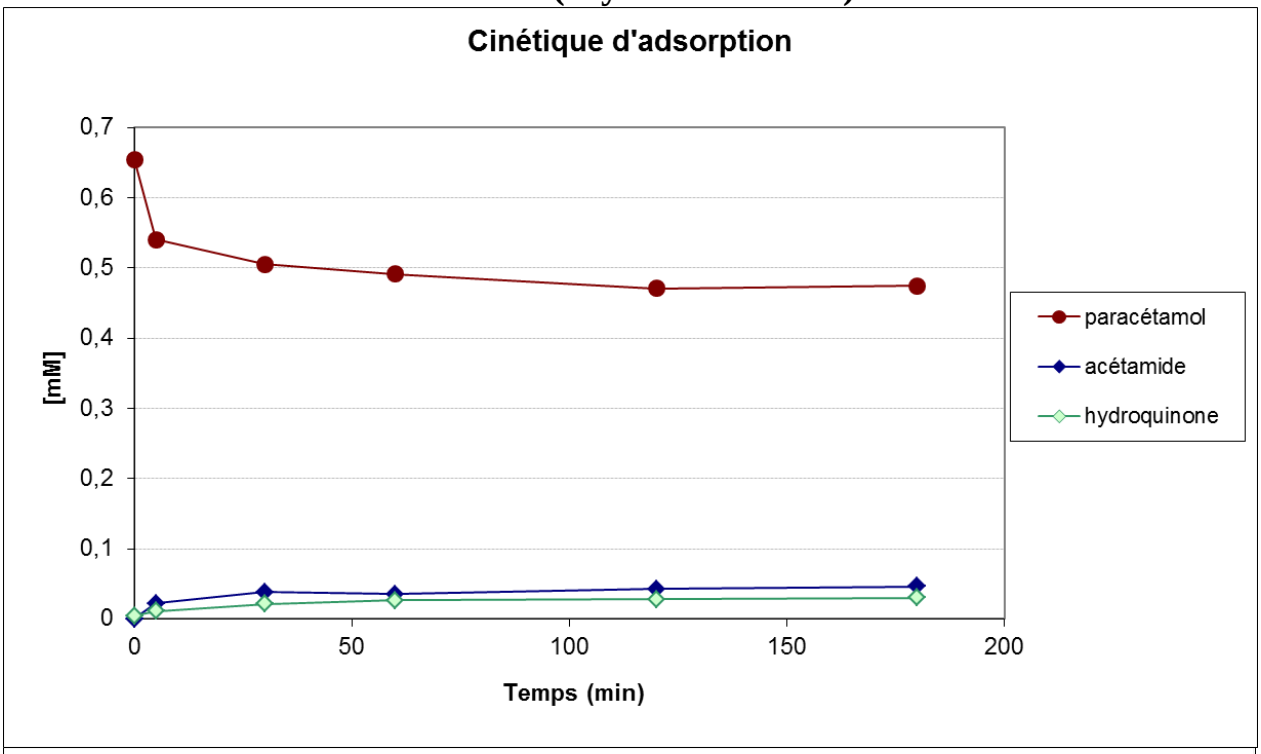


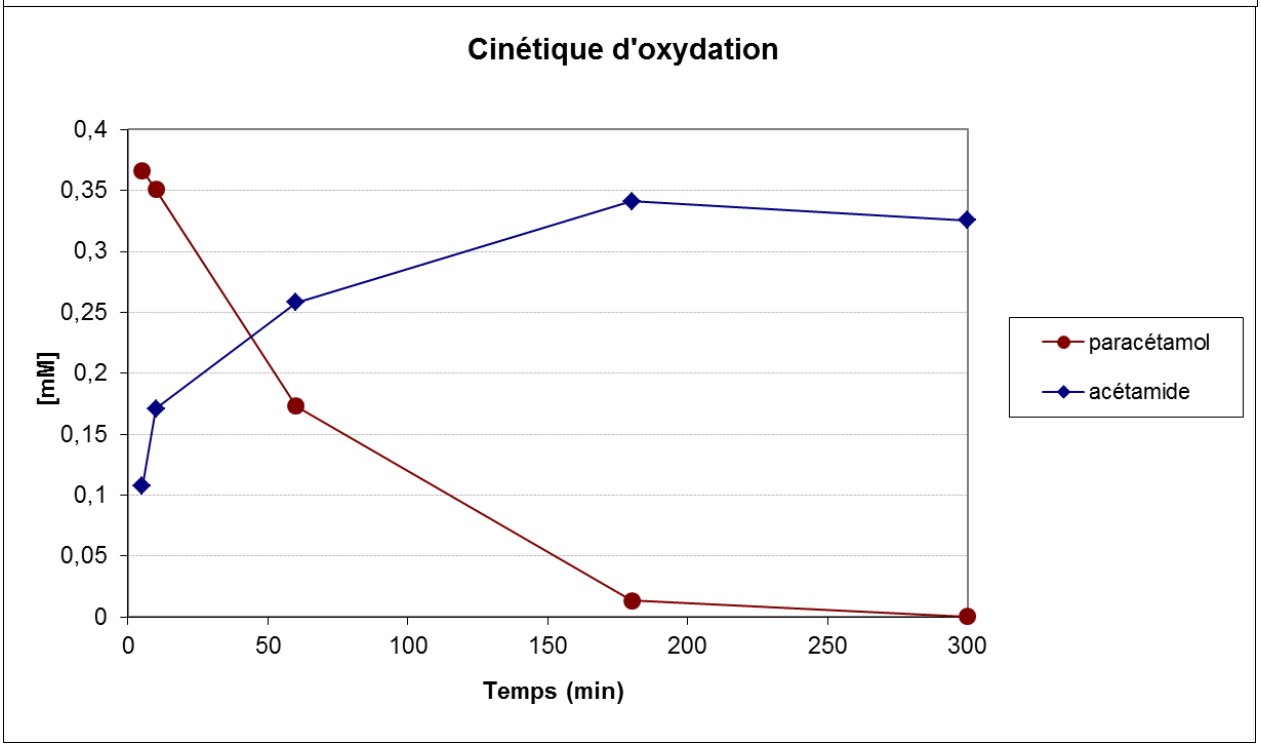


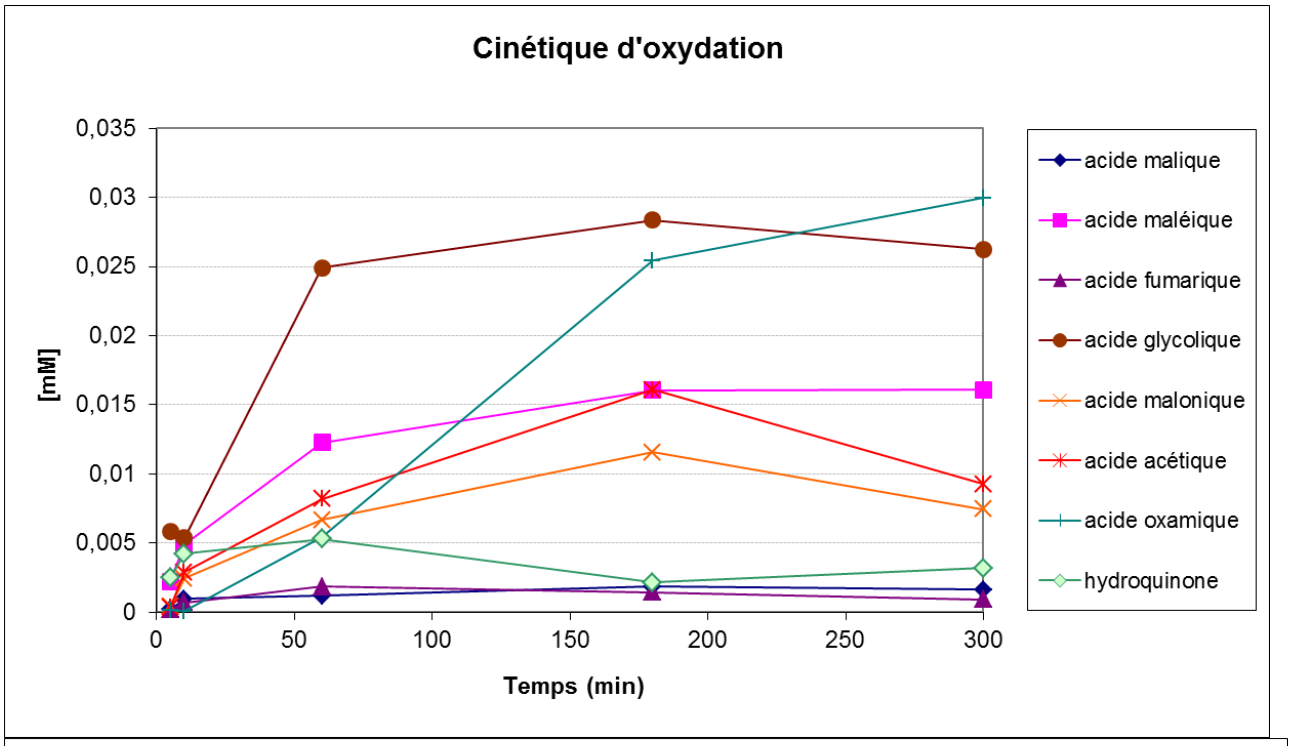

Cinétique d'oxydation
0,016
0,014
0,012
0,01
0,008
0,006
0,004
0,002
0
[mM]
0
50
100
150
200
250
300
Temps (min)
acide malique
acide maléique
acide fumarique
acide glycolique
acide malonique
acide acétique
acide oxamique
hydroquinone

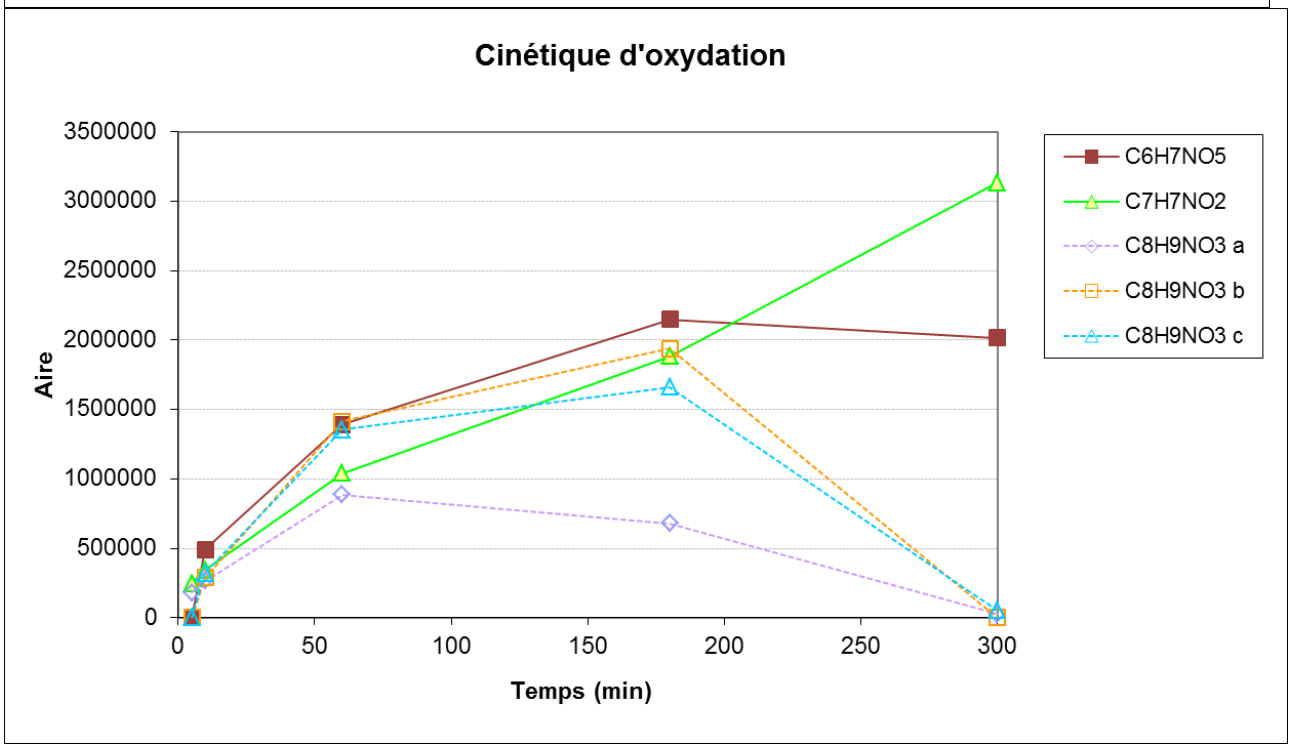

Cinétique d'oxydation
4000000
3500000
3000000
2500000
2000000
1500000
1000000
500000
0
Aire
0
50
100
150
200
250
300
Temps (min)
C6H7NO5
C7H7NO2
C8H9NO3 a
C8H9NO3 b
C8H9NO3 c

Cas Fe/MFI (oxydation Fenton)

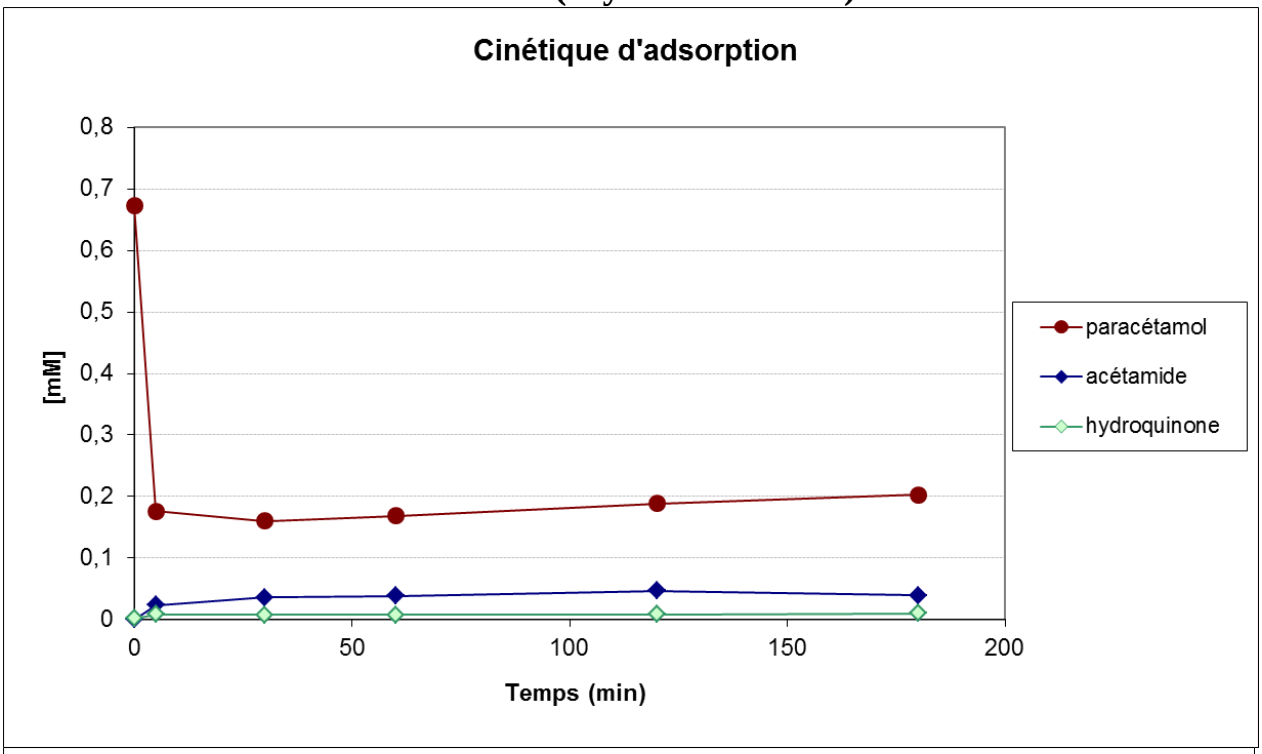


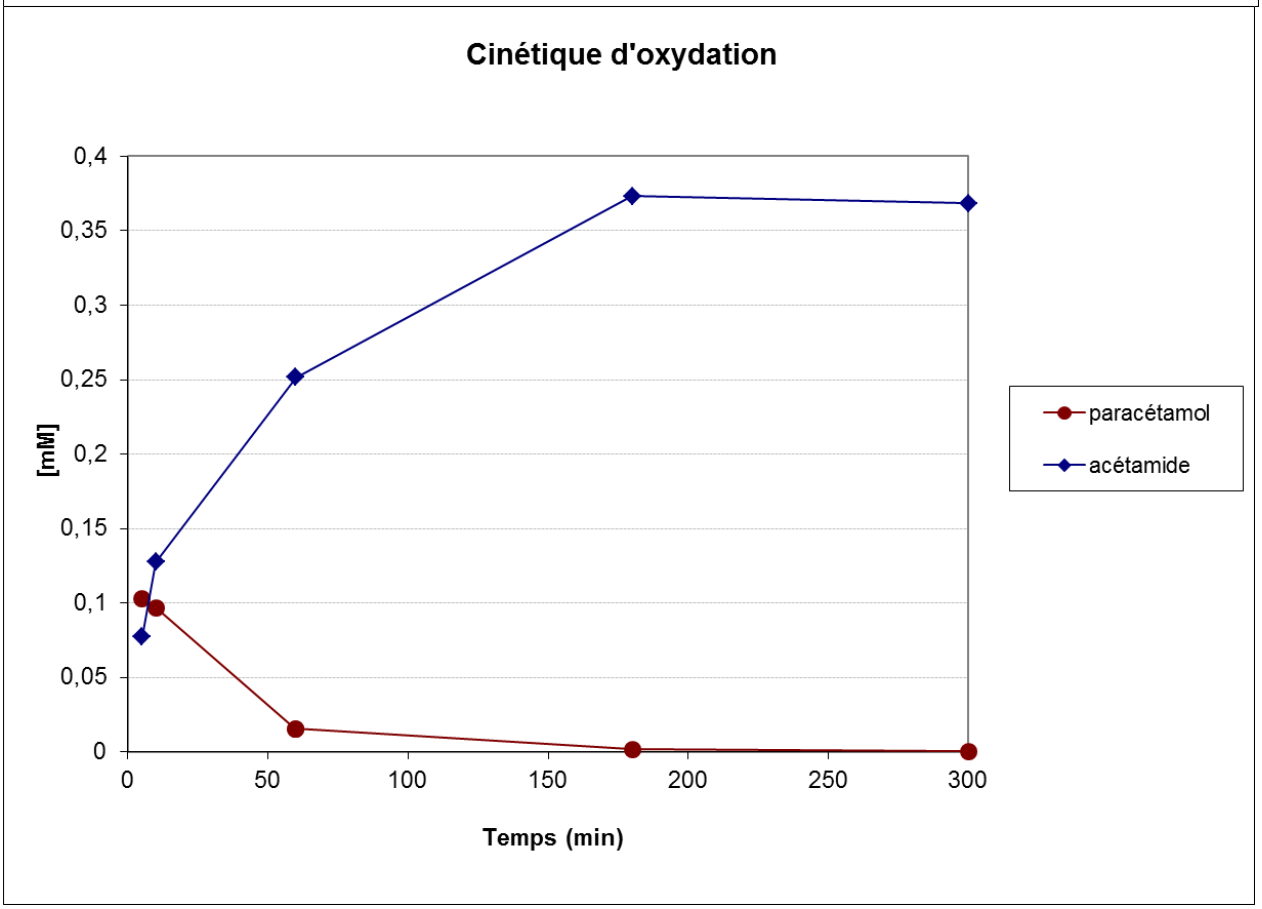


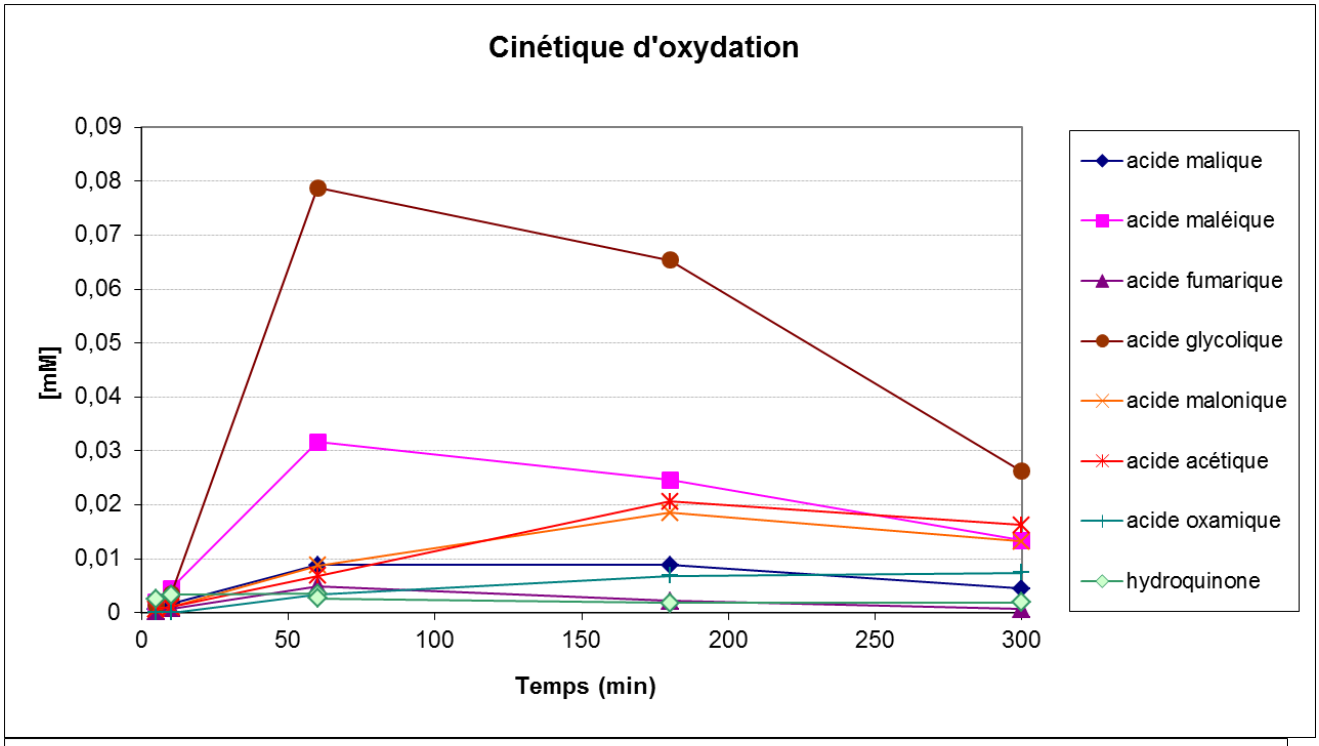

Cinétique d'oxydation
[mM]
0,035
0,03
0,025
0,02
0,015
0,01
0,005
0
0
50
100
150
200
250
300
Temps (min)
acide malique
acide maléique
acide fumarique
acide glycolique
acide malonique
acide acétique
acide oxamique
hydroquinone

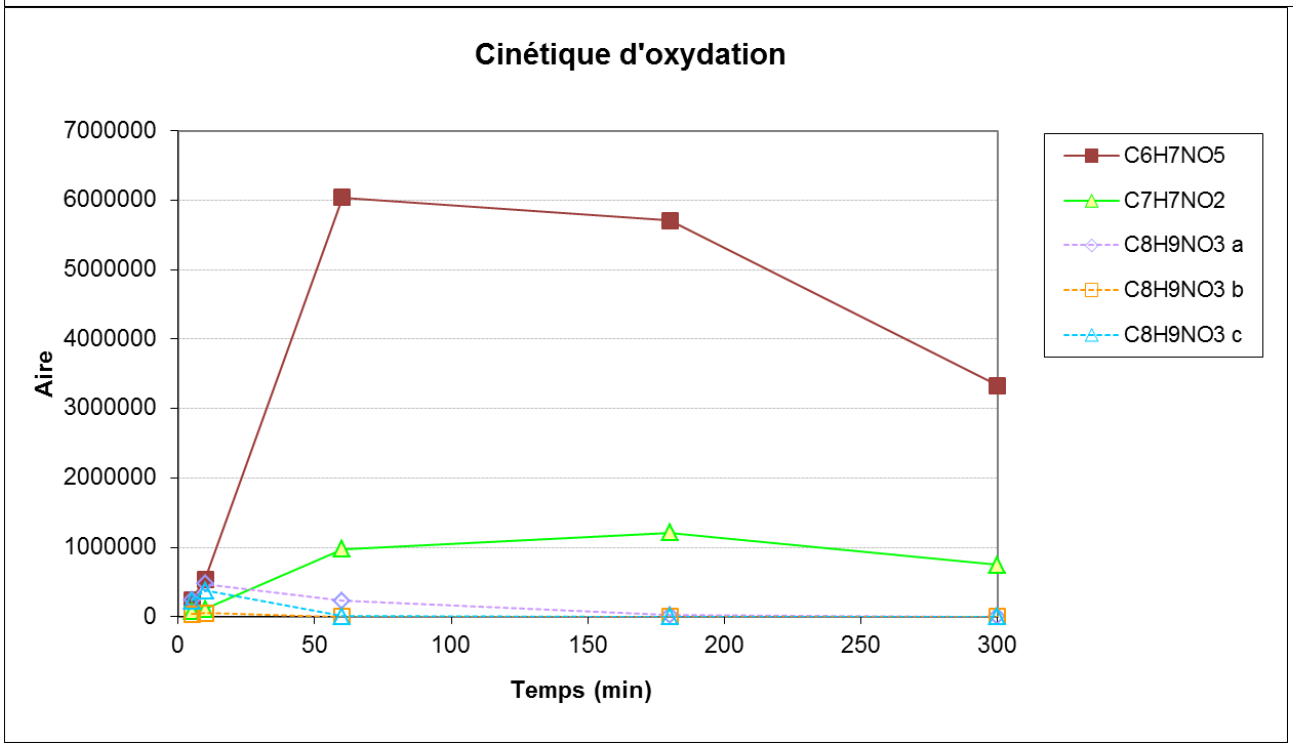

Cinétique d'oxydation
Aire
3500000
3000000
2500000
2000000
1500000
1000000
500000
0
0
50
100
150
200
250
300
Temps (min)
C6H7NO5
C7H7NO2
C8H9NO3 a
C8H9NO3 b
C8H9NO3 c

Cas Fe/BEA (oxydation Fenton)






Cinétique d'oxydation
[mM]
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
0
50
100
150
200
250
300
Temps (min)
acide malique
acide maléique
acide fumarique
acide glycolique
acide malonique
acide acétique
acide oxamique
hydroquinone


Cinétique d'oxydation
Aire
7000000
6000000
5000000
4000000
3000000
2000000
1000000
0
0
50
100
150
200
250
300
Temps (min)
C6H7NO5
C7H7NO2
C8H9NO3 a
C8H9NO3 b
C8H9NO3 c

Akmehmet I., Otker M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. *Chemosphere* **50**: 85-95.

Al-Ahmad A., Kummerer K. (2001). Biodegradation and Toxicity of the Antineoplastics Mitoxantron Hidrochloride and Treosulfane in the Closed Bottle Test. Bull. *Environ. Contam. Toxicol*. **5**: 704-711.

Alaton I., Caglayan A.E. (2006). Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent. *Ecotox. Environ.* Safe. **63:** 131-140.

Alaton I., Dogruel S., (2004). Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater*. **112**: 105-113.

Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D., Božić A.L. (2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination* **257**: 22-29.

Almeida L.C., Garcia-Segura S., Bocchi N., Brillas E. (2011). Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Appl. Catal. B* **103**: 21-30

Al-Rifai, J., Gabelish, C., Schafer, A. (2007). Occurrence of pharmaceutically active and nonsteroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* **69**: 803-815.

Amin M., Zilles, J., Greiner J., Charbonneau S., Raskin L., Morgenroth E. (2006). Influence of the Antibiotic Erythromycin on Anaerobic Treatment of a Pharmaceutical Wastewater. *Environ. Sci. Technol*. **40**: 3971-3977.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal.Today* **53** (1): 51-59.

Andreozzi R., Caprio V., Marotta R. (2002). Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. *Water. Res* **36**: 2761-2768.

Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Radovnikovic A. (2003a). Ozonation and H_2O_2/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *J. Hazard. Mater*. **103**: 233-246.

Andreozzi R., Caprio V., Marotta R., Vogna D. (2003b). Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H_2O_2/UV system. *Water. Res*. **37**: 993-1004.

Andreozzi R., Marotta R., Nicklas P. (2003c). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* **50**, 1319-1330.

Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.* **122:** 243-250.

Andreozzi R., Canterino M., Lo Giudice R., Marotta R., Pinto G., Pollio A. (2006). Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res.* **40:** 630-638.

Anipsitakis G.P., Dionysiou D.D., Gonzalez M.A. (2006). Cobalt-Mediated Activation of Peroxymonosulfate and Sulfate Radical Attack on Phenolic Compounds. Implications of Chloride Ions. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 1000-1007.

Arnold S.M., Hickey W.J., Harris R.F. (1995). Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol*. **29**: 2083-2089.

Bacardit J., Stötzner J., Chamarro E., Esplugas S. (2007a). Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *Ind. Eng. Chem. Proc.* **46**: 7615-7619.

Bacardit J., Oller I., Maldonado I.M., Chamarro E., Malato S., Esplugas S. (2007b). Simple Models for the Control of Photo-Fenton by Monitoring H_2O_2. *J. Adv. Oxid. Technol*. **10**: 219-228.

Bach A., Shemer H., Semiat R. (2010). Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. *Desalinisation* **264:** 188-192.

Badawy M.I., Wahaab R.A., El-Kalliny A.S. (2009). Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater.*Chem. Eng. J.* **167**: 567-574.

Baes C.F., Mesmer R.E. (1976). The hydrolysis of cations. New York "*Wiley*".

Barker T.B. (1994). Quality by Experimental Design, second ed., Marcel Dekker, New York.

Barreiro J.C., Capelato M.D., Martin-Neto L., Hansen H.C.B. (2007). Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H_2O_2/ferrihydrite system. *Water Res*. **41:** 55-62.

Barron, E., Deborde, M., Rabouan, S., Mazellier, P., Legube, B. (2006). Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone. *Water Res*. **40:** 2181-2189.

Bedner M., Maccrehan W. (2006). Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol*. **40**: 516-522.

Bejorklund K. (2005). Human antibiotics in sewage treatment plant effluents, recipient waters and sediments, http://www.chem.umu.se/Karin_Bjorklund.pdf.

Behar B., Stein G. (1966). Photochemical evolution of oxygen from certain aqueous solutions. *Science* **154**: 1012-1013.

Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldan G., Casas F. (2011). Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. *Chem. Eng. J.* **168**: 1149-1156.

Benkelberg H.J., Warneck P. (1995). Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO_4^- Quantum Yields. *J. Phys. Chem*. **99:** 5214-5221.

Benotti M., Trenholm R., Vanderford B., Holady J., Stanford B., Snyder A. (2009). Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environ. Sci. Technol*. **43**: 597–603.

Berto J., Rochenbach G.C., Barreiros M.A.B., Correâ A.X.R., Peluso-Silva S., Radetski C.M. (2009). Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf*. **72**: 1076-1081.

Besse J.P., Garric J. (2008). Human pharmaceuticals in surface waters Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation. *Toxicol. Lett.* **176:** 104-123.

Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B. (1985). Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *Radiation Chemistry Data Center.*

Blesa M.A., Marinovich H.A., Baumgartner E.C., Maroto A.J.G. (1987). Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid-Ferrous Ion Solutions. *Inorg. Chem.* **26:** 3713-3717.

Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L., Straub J.M., Wörner M., Braun A.M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. *J.Phys.Chem.* **102**: 5542-5550.

Bound J.P., Voulvoulis N. (2006). Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment. *Water Res.* **40**: 2885-2892.

Boxall A. (2004). The environmental side effects of medication. How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health? *EMBO reports* **5** (12).

Bozzi A., Yuranova T., Lais P., Kiwi J. (2005). Degradation of industrial waste waters on Fe/C-fabrics. Optimization of the solution parameters during reactor operation. *Water Res.* **39**: 1441-1450.

Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodriguez R.M., and Garrido J.A. (2005). Mineralization of Paracetamol in Aqueous Medium by Anodic Oxidation with a Boron-Doped Diamond Electrode. *Chemosphere* **58** (4): 399-406.

Brüggemann H., Köser H., Meyer E., Nguyen T.H. (2003). Sonolytic debromination of ambroxol process wastewater. *Water Research* **37:** 674-680.

Burbano A.A., Dionysiou D.D., Suidan M.T. (2008). Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Res*. **42**: 3225-3239.

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17:** 513-598.

Canonica S., Meunier L., von Gunten U. (2008). Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water. Res.* **42:** 121-128.

Carriazo J.G., Guelou E., Barrault J., Tatibouët J.M., Moreno S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays. Appl. Clay Sci. **22**: 303-308.

Chelliapan S., Wilby T., Sallis P.J. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water. Res.* **40**: 507-516.

Chen A., Ma X., Sun H. (2008). Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites. *J. Hazard. Mater.* **156**: 568-575.

Chen F., Li Y., Cai W., Zhang J. (2010). Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported α-Fe_2O_3. *J. Hazard. Mater.* **177**: 743-749.

Chen R., Pignatello J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **31**: 2399-2406.

Cleuvers M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett.* **142** (3): 185-194.

Coetsier C. (2009). Approche intégrée de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu récepteur : occurrence, impact et traitements tertiaires d'élimination. *Thèse de l'Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc.*

Collette-Bregand M. (2009). Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques - Etat des lieux et perspectives. *Archive Institutionnelle de l'Ifremer.*

Danchaivijitr S., Wongchanapai W., Assanasen S., Jintanothaitavorn D. (2005). Microbial and heavy metal contamination of treated hospital wastewater in Thailand. *J. Med. Assoc. Thai.* **88** (10): S59-64. http://www.medassocthai.org/journal.

Dantas T.L.P., Mendonça V.P., Jose H.J., Rodrigues A.E., Moreira R.F.P.M. (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe_2O_3/carbon. *Chem. Eng. J.* **118**: 77-82.

Dantas R.F., Rossiter O., Teixeira A.K.R, Simõesc A.S.M., Lins da Silva V. (2010). Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **158**: 143-147.

Daou T.J., Begin-Colin S., Grenche J.M., Thomas F., Derory A., Bernhardt P., Legar P., Pourroy G. (2007). Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *Chem. Mater.* **19:** 4494-4505.

De Laat J., Le Truong G., Legube B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2. *Chemosphere* **55**: 715-723.

Doll T., Frimmel F., (2004). Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO_2 materials. Determination of intermediates and reaction pathways. *Water Res.* **38**: 955-964.

Doll T., Frimmel F., (2005). Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Res.* **39**: 403-411.

Doong R.A., Chang W.H. (1998). Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. *Chemosphere* **37** (13): 2563-2572.

Duarte F., Madeira L.M. (2010). Fenton- and photo-Fenton-like degradation of a textile dye by heterogeneous processes with Fe/ZSM-5 zeolite. *Sep. Sci. Technol*. **45** (11): 1512-1520.

Durán A., Monteagudo J.M., Carnicer A., Ruiz-Murillo M. (2011). Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. *Desalination* **270**: 124-129.

Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B. (2001). Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.* **84**: 57-71.

Elmolla E.S., Chaudhuri M. (2010). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO_2 and UV/H_2O_2/TiO_2 photocatalysis. *Desalination*, **252**: 46-52.

Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato Blanco S. (1999). Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *J. Catal. Today* **54**: 309-319.

Faust B.C., Hoigne J. (1990). Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds fog and rain. *Atmos. Environ.* **24**: 79-89.

Fechete I., Wang Y., Védrine J.C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catal. Today* **189:** 2-27.

Feng W., Nansheng D. (2000). Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* **41**: 1137-1147.

Feng J., Hu X., Yue P.L., Zhu H.Y., Lu G.Q. (2003). A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chem. Eng. Sci.* **58**: 679-685.

Fent K., Weston A., Caminada D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* **76**: 122-159.

Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of Tartatic Acid in presence of Iron. *J. Chem. Soc.* **65**: 899-910.

Fick J., Söderström H., Richard H. Lindberg R.H., Phan C., Tysklind M., Larsson D.G.J. (2009). Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environ. Toxicol. Chem.* **28**: 2522-2527.

Flotron V. (2004). La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. *Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon.*

Flynn C.M. Jr. (1984). Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. *Chem. Rev.* **84**: 31-41.

Fu H., Suri R., Chimchirian R., Helmig E., Constable R. (2007). Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol*. **41**: 5869-5874.

Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H_2O_2. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.* **22:** 263-268.

Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Res.* **33**: 2929-2936.

Gao P., Ding Y., Li H., Xagoraraki I. (2012). Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. *Chemosphere* **88:** 17-24.

Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G, Mora M.L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Appl. Clay Sci*. **47:** 182-192.

Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *J. Mol. Catal. A: Chem*. **193**: 109-120.

Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Cáceres J., Bauer R., Fernández- Alba A.R. (2003). Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* **50**: 71-78.

Gernjak W., Maldonado M.I., Malato S., Cáceres J., Krutzler T., Glaser A., Bauer R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol. Energy* **77**: 567–572.

Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J., Malato S. (2006). Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *Appl. Catal. B* **64:** 121-130.

Gernjak W., Krutzler T., Bauer R., Malato S. (2007). Photo-fenton treatment of olive mill wastewater applying a combined fenton/flocculation pretreatment. *J. Sol. Energy* **29**: 53-59.

Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. (1987). The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* **9** (4): 335-352.

Göb S., Oliveros E., Bossmann S.H., Braun A.M., Nascimento C.A.O., Guardani R. (2001). Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Sci. Technol*. **44**: 339-345.

Goi A. (2005). Advanced Oxidation Processes for Water Purification and Soil Remediation. *PhD Thesis, Tallinn University of Technology,* ISSN 1406-4774, ISBN 9985-59-534-3, 83 p.

Gómez J., Petrovic M., Fernández-Alba A., Barceló D. (2006). Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *J. Chromatogr.* **A1114**: 224-233.

Gonçalves A.G., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., (2012). Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. *J. Hazard. Mater*. **239-240**: 167-174

González T., Domínguez J.R., Palo P., Sánchez-Martín J., Cuerda-Correa E.M. (2011). Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*. **280**: 197-202.

Gonzalez-Olmos R., Martin M.J., Georgi A., Kopinke F.D., Ollerc I., Malato S. (2012). Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. *Appl. Catal. B* **125**: 51-58.

Granberg R., Rasmuson C. (1999). Solubility of Paracetamol in Pure Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **44:** 1391-1395.

Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B. (2006). Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazard. Mater*. **136:** 763-769.

Gumy D., Fernández-Ibañez P., Malato S., Pulgarín C., Enea O., Kiwi J. (2005). Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo -Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. *Catal. Today* **101**: 375-382.

Haddou M. (2010). Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. *Thèse de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*.

Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P., Ingerslev F., Holten H., Jorgensen S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. *Chemosphere* **36** (2): 357-393.

Hanna K., Kone T., Medjahdi G. (2008). Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* **9:** 955-959.

Harder B. (2003). Extracting estrogens. *Science News* **164** (5): 67-68.

Harnagea-Theophilus E., Gadd S.L., Knight-Trent H.A., DeGeorge G.L., Michael R.M. (1999). Acetaminophen-induced proliferation of breast cancer cells involves estrogen receptors. *Toxicol. Appl. Pharm.* **155:** 273–279.

Hartmann, J., Bartels, P., Mau, U., Witter, M., Tumpling, W, Hofmann, J., Nietzschmann, E. (2008). Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere* **70:** 453-461.

Hassan H., Hameed B.H. (2011). Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe–zeolite Y type catalyst. *Desalination* **276**: 45-52.

Hincapié M., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Sánchez-Pérez J.A., Ballesteros M.M., Malato S. (2005). Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. *Catal. Today* **101**: 203-210.

Holm J.V., Ruegge K., Bjerg P.L., ChristensenT.H. (1995). Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater down-gradient of a landfill (Grindsted Denmark). *Environ. Sci. Technol.* **29**(5): 1415–1420.

Huber M., Canonica S., Youngpark G., Gunten U.V. (2003). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* **37**: 1016-1024.

Huerta-Fontela M., Galceran M.T., Ventura F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res*. **45**: 1432-1442.

Huston P.L., Pignatello J.J. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* **33**: 1238-1246.

Idel-aouad R, Valiente M., Yaacoubi A., Tanouti B., López-Mesas M. (2011). Rapid decolourization and mineralization of the azo dye C.I. Acid Red 14 by heterogeneous Fenton reaction. *J. Hazard. Mater*. **186**: 745-750.

Ikehata K, Naghashkar N.J, El-Din M. (2006). Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.* **28** (6): 353-414.

IMS health (2008) annual report.

Ishtchenko V.V., Huddersman K.D., Vitkovskaya R.F. (2003). Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. A* **242**: 123-137.

Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res*. **45**: 1167-1176.

Johnson K.A., Plumb R. (2005). Investigating the human metabolism of acetaminophen using UPLC and exact mass OA-TOF MS. *J. Pharmaceut. Biomed.* **39**: 805–810.

Jones O.A., Lester J., Voulvoulis N. (2005). Pharmaceuticals: A threat to drinking water? *Trends Biotechnol*. **23** (4): 164 -167.

Jones O.A., Voulvoulis N., Lester J.N. (2002). Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res.* **36**: 5013-5022.

Joss A., Zabczynski S., Gobel, A., Hoffmann B., Loffler, D., McArdell C., Ternes T., Thomsen, A., Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* **40**: 1686-1696.

Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *J. Hazard. Mater*. **138**: 384-391.

Kanel S.R., Neppolian B., Jung H., Choi H. (2004). Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environ. Eng. Sci.* **21:** 741–751.

Kasiri M.B., Aleboyeh H., Aleboyeh A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B* **84**: 9-15.

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

Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A. (2011). Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE* **12**: 12-17.

Kinney C.A., Furlong E.T., Zaugg S.D., Burkhardt M.R., Werner S.L., Cahill J.D., Jorgensen G.J. (2006). Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environ. Sci. Technol.* **40** (23): 7207-7215.

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V. (2000). Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-). *Environ. Sci. Technol.* **34**: 2162-2168.

Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* **35**: 402-417.

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormons and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*. **36:** 1202-1211.

Kolthoff I.M., Medalia A.I. (1949). The reaction between ferrous iron and peroxides. I. Reaction with hydrogen peroxide in the absence of oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **71** (11): 3777-3783.

Kondawar M.S., Shah R.R., Waghmare J.J., Shah N.D., Malusare M.K. (2011). UV Spectrophotometric estimation of Paracetamol and Lornoxicam in Bulk drug and Tablet dosage form using Multiwavelength method. *International Journal of PharmTech Research* **3:** 1603-1608.

Koprivanac N., Kušić H. (2007). AOP as an effective tool for the minimization of hazardous organic pollutants in colored wastewater; chemical and photochemical processes, in: A.A. Lewinsky (Ed.), Hazardous Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis (Chap. 5), *Nova Science Publishers*, New York.

Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., Malato S., Blanco J. (1999). Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catal. Today* **54**: 321-327.

Kulik N., Trapido M., Goi A., Veressinina Y., Munter R. (2008). Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere* **70**: 1525–1531.

Kummerer K., Al-Ahmad A. (1997). Biodegradablility of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure, and synergistic toxicity with hospital effluents. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **25**: 166-172.

Kummerer K., Helmers E. (2000). Hospitals as a source of Gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol*. **34**: 573-577.

Kummerer K., Erbe T., Gartiser S., Brinker L. (1998). AOX Emissions from hospitals in municipal wastewaters. *Chemosphere* **36** (11): 2437-2445.

Kummerer K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewaters by hospitals in relation to others sources- A review. *Chemospher*e **45**: 957-969.

Kuznestsova E.V.P., Vanina M.P., Preis S. (2008). The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI. *Catal. Commun*. **9**: 381-385.

Kušić H., Koprivanac N., Selanec I. (2006). Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere* **65**: 65-73.

Kwan W.P., Voelker B.M. (2003). Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environ. Sci. Technol.* **37:** 1150-1158.

Kwan W.P., Voelker B.M. (2004). Influence of electrostatics on the oxidation rates of organic compounds in heterogeneous Fenton systems. *Environ. Sci. Technol.* **38**: 3425-3431.

Langford C.H., Carey J.H. (1975). The charge transfer photochemistry of the hexaaquo(III), the chloropentaquoIII ion, and the μ-dihydroxo dimer explored with t-butyl alcohol scavenging. *Can. J. Chem.* **53**: 2430- 2435.

Lardy-Fontan S. (2008). Les substances émergentes dans les écosystèmes aquatiques français. Une application aux alkylphénol-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutiques. *Thèse de l'Université Bordeaux I.*

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **93**: 671-698.

Letaïef S., Casal B., Aranda P., Martín-Luengo M.A., Ruiz-Hitzk E. (2003). Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Appl. Clay Sci.* **22:** 263-277.

Lim H., Lee J., Jin S., Kim J., Yoon J., Hyeon T. (2006). Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica. *Chem. Commun.***4**: 463-465.

Lin S.S., Gurol M.D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.* **32**: 1417-1423.

Liou M.J., Lu M.C. (2008). Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater*. **151:** 540-546.

Liu X., Garoma T., Chen Z., Wang L., Wu Y. (2012). SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study. *Chemosphere* **87**: 1134-1140.

Luna M.D.G., Briones R.M., Su C.C., Lu M.C. (2013). Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere* **90**: 1444-1448.

Louvet F., Delplanque L. (2005). Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, *Ouvrage collectif de l'association Expérimentique.*

Machulek Jr. A., Moráes J.E.F., Vautier-Gongo C., Silverio C.A., Friedrich L.C., Nascimiento C.A.O., González M., Quina F.H. (2007). Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environ. Sci. Technol.* **41**: 8459-8463.

Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V. (2006). Catalytic detoxification of 1, 1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system. *Appl. Catal. B* **68**: 85–91.

Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández P., Gernjak W., Oller I. (2005). Treatment of chlorinated solvents by TiO_2 photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere* **58**: 391-398.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* **147:** 1-59.

Martínez F., Calleja G., Melero, J.A. Molina R. (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Appl. Catal. B* **60**: 181-190.

Matta R., Hanna K., Chiron S. (2007). Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total Environ.* **385**: 242–251.

Maurya M.R., Titinchi S.J.J., Chand S. (2003). Oxidation of phenol with H_2O_2 catalysed by Cr(III), Fe(III) or Bi(III) N,N'-bis(salicylidene) diethylenetriamine (H_2saldien) complexes Encapsulated in zeolite-Y. *J. Mol. Catal. A* **193**: 165-176.

Mestre A.S., Bexiga A.S., Proença M., Andrade M., Pinto M.L., Matos I., Fonceca I.M., Carvalho A.P. (2011). Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technol.* **102**: 8253-8260

Melero J., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2010). Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.* **43**: 4010-4018.

Méndez, F., Torres, R., Pétrier, C., Espulgas, S., Jiménez, J., Pulgarin, C. (2008). Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res.* **42:** 4243-4248.

Moctezuma M., Leyva E., Aguilar C.A., Luna R.A., Montalvo C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *J. Hazard. Mater.* **243:** 130-138.

Mohee R. (2005). Medical wastes characterisation in healthcare institutions in Mauritius. *Waste Manag.* **25**: 575-581.

Montgomery D.C., Runger G.C. (1999). Applied Statistics and Probability for Engineers, second ed., John Wiley & Sounds, New York.

Montgomery D.C. (2001). Design and Analysis of Experiments, fifth ed., John Wiley & Sons, New York.

Moreno-Castilla C., Salas-Peregrin M.A., Lopez-Garzon F.J. (1995). Hydrogenation of CO_2 and CO by Fe catalysts obtained from $Fe_2(CO)_9$ and $Fe_3(CO)_{12}$ clusters supported on activated carbons. *Fuel* **95:** 830-835

Munter R. (2001). Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.***50:** 59-80.

Nasuhoglu D., Rodayan A., Berk D., Yargeau V. (2012). Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO_2 photocatalysis. *Chem. Eng. J.* **189-190**: 41-48.

Neamtu M., Catrinescu C., Kettrup A. (2004a). Effect of dealumination of iron(III)- exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Appl. Catal. B* **51**: 149-157.

Neamtu M., Zaharia C., Catrinescu C., Yediler A., Macoveanu M., Kettrup A. (2004b). Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL. *Appl. Catal. B* **48**: 287-294.

Nogueira R.F.P., Silva M.R.A., Trovo A.G. (2005). Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Sol. Energy* **79**: 384-392.

Noh J.S., Schwarz J.A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid. Interface Sci.* **130**: 157-164.

Ohura S., Harada H., Shiki M., Kawakita H., Biswas B.K. (2013). Decoloration of Acid Red 88 using synthetic-zeolite-based iron as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Environ. Pollut.* **2**: 36-45.

Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. (2006). Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. Hazard. Mater.* **138**: 507-517.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Pérez- Estrada L.A. (2007). Advanced oxidation process–biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant. *Water Sci. Technol.* **55**: 229-235.

Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A.M. (1997). Industrial waste water treatment: large scale development of a light enhanced Fenton reaction. *Chem. Eng. Process.* **36**: 397–405.

Ononye A.I., McIntosh A.R., Bolton J.R. J. (1986). Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions. 2. Optical flash photolysis studies. *Phys. Chem.* **90**: 6266-1270.

Park J.Y., Lee Y.J., Khanna P.K., Jun K.W., Bae J.W., Kim Y.H. (2010). Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer–Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide. *J. Mol. Catal. A* **323**: 84-90.

Peng S., Sun S. (2009). Chemical Synthesis of Monodisperse Magnetic Nanoparticles. *Material Matters* **1**: 14-18.

Pépin J.M. (2006). Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. *Sherbrooke*, Québec, Canada.

Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water. Res.* **36**: 2703-2710.

Pérez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Aguilera A., Thurman E.M., Ferrer I., Fernández-Alba A., (2005a). Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environ. Sci. Technol.* **39** (21): 8300-8306.

Pérez-Estrada L., Maldonado M.I., Gernjak W., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Ballesteros M.M., Malato S. (2005b). Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today* **101**: 219-226.

Pérez-Estrada L.A., Malato S., Agüera A., Amadeo R., Fernández-Alba A. (2007). Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment. *Catal. Today* **129:** 207-214.

Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **26**: 944-951.

Pignatello J.J., Liu D., Huston P. (1999). Evidence for an additional oxidant in the photoassisted fenton reaction. *Environ.Sci.Technol*. **33**: 1832 - 1839.

Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Envi. Sci. Technol.* **36**: 1-84.

Qiang Z., Chang J., Huang C. (2003). Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. *Water Res*. **37**: 1308-1319.

Quesada I., Julcour-Lebigue C., Jáuregui-Haza U.J., Wilhelm A.M., Delmas H. (2009). Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem*. **16**: 610-616.

Real F.J., Acero J.L., Benitez F.J., Roldán G., Fernández L.C. (2010). Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems. *Chem. Eng. J.* **160**: 72-78.

Rapport de l'Académie nationale de Pharmacie « *Médicaments et environnement* », **septembre 2008.**

Rodriguez E.M., Nunez B., Fernandez G., Beltran F.J. (2009). Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Appl. Catal. B* **89**: 214-222.

Rodríguez-Gil J.L., Catalá M., Alonso S.G., Maroto R.R., Valcárcel Y., Segura Y., Molina R., Melero J.A, Martínez F. (2010). Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay. *Chemosphere* **80:** 381-388.

Rosenfeldt E., Linden K., (2004). Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol*. **38**: 5476-5483.

Rusevova K., Kopinke F.D., Georgi A. (2012). Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions—Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *J. Hazard. Mater*. **241-242:** 433-440.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Carter S.R. (1997). Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy* **56**: 439-444.

Sagawe G., Lehnard A., Lubber M., Rochendorf G., Bahnemann D. (2001). The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helv. Chim. Acta* **84**: 3742-3759.

Sang K., Jaeweon C., In K., Brett V., Shane S. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.***41**: 1013-1021.

Saritha P, Aparna C, Himabindu V, Anjaneyulu Y. (2007). Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2nitrophenol. *J. Hazard. Mater*. **149**: 609–614.

Sarría Muñoz V. (2003). Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. *Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.*

Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C. (2003). An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *J. Photochem Photobiol. A* **159**: 89-99.

Shafiani S., Malik A. (2003). Tolerance of pesticides and antibiotic resistance in bacteria isolated from wastewater irrigated soil. *World J.Microbiol. Biotechn.* **19**: 897-901.

Shemer H., Kunukcu Y., Linden K. (2006). Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* **63**: 269-276.

Silva M.R.A., Trovó A.G., Nogueira R.F.P. (2007). Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A* **191**: 187-192.

Skoumal M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Rodriguez R.M., Garrido J.A., Brillas E. (2006). Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+}, Cu^{2+} and UVA light. *Appl. Catal. B* **66:** 228-240.

SMPA, 2004. Environmental impact from medicinal products and cosmetic and hygiene products. *Report of Swedish Medical Products Agency*.

Stuer-Lauridsen F., Birkved M., Hansen L.P., Holten H.C., Halling-Sorensen B. (2000). Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere* **40**: 783-793.

Stumm W. (1997). Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids Surfaces A* **120:** 143-166.

Sun Y., Pignatello J.J. (1992). Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. *J. Agric. Food Chem*. **40**: 322-327.

Sun Y., Pignatello J.J. (1993). Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron(3+)/hydrogen peroxide and iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. *J. Agric. Food Chem*. **41**: 1139-1142.

Sun Y., Pignatello J.J. (1993b). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe^{3+}/H_2O_2/UV. *Environ. Sci. Technol*. **27**: 304-310.

Suri R., Nayaka M., Devaiah U., Helmig E. (2007). Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration. *J. Hazard. Mater*. **146**: 472-478.

Sychev A.Y., Isaak V.G. (1995). Iron compounds and the mechanisms of the homonogenous catalysis of the activation of O_2 and H_2O_2 and of oxidation of organic substrates. *Russ. Chem. Rev*. **64**: 1105.

SWITCH (2007). Sustainable Water Management in the City of the Future. Integrated Project Global Change and Ecosystems. Deliverable D 4.1.2 R A Pharmaceutical compounds in environment - Pre-selection of representative compounds for laboratory degradation tests. *Sixth Framework Programme* 2002- 2006.

Taghizadeh M.T., Abdollahi R. (2011). Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO_2 nanoparticles. *Ultrason. Sonochem*. **18:** 149-157.

Tauxe Wursch A. (2005). Wastewaters: occurrence of pharmaceutical substances and genotoxicity. *Thèse de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.*

Tekbas M., Yatmaz H.C., Bektas N. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Micropor. Mesopor. Mater*. **115**: 594-602.

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S., Balta T., Ceribasi Sanin, F., Dilek F., Yetis U. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J.Hazard. Mater*. **136**: 258-265.

Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res*. 32: 3245-3260.

Ternes T.A., Joss A., Siegrist H. (2004). Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol*. **38**: 393-398.

Thomas A., Ternes T. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Resour.* **32** (11): 3245-3260.

Thomas K., Dye C., Schlabach M., Langford K. (2007). Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *J. Environ. Monit.* **9**: 1410-1418.

Torrades F., Pérez M., Mansilla H.D., Peral J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere* **53**: 1211-1220.

Üstün G.E., Solmaz S.K.A., Morsünbül T., Azak H.S. (2010). Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes. *J. Hazard. Mater*. **180:** 508-513.

Utset B., Garcia J., Casado J., Domenech X. (2000). Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* **41**: 1187-1192.

Valdés H., Zaror C. (2006a). Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *Chemosphere* **65**: 1131-1136.

Valdés H., Zaror C. (2006b). Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties. *J. Hazard. Mater*. **137**: 1042-1048.

Valdez H.C.A, Jiménez G.G., Granados S.G., de León C.P. (2012). Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO_2 and CuO/TiO2/Al_2O_3. *Chemosphere* **89**: 1195-1201.

Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *J. Hydrol*. **389:** 416-428.

Vogna D., Marotta R., Napolitano A., d'Ischia M. (2002). Advanced Oxidation Chemistry of Paracetamol. UV/H_2O_2-Induced Hydroxylation/Degradation Pathways and 15N-Aided Inventory of Nitrogenous Breakdown Products. *J. Org. Chem.* **67** (17): 6143-6151.

Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M. (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H_2O_2 and ozone. *Water Res.* **38**: 414–422.

von Sonntag C., Dowideit P., Fang X., Mertens R., Pan X., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P. (1997). The fate of peroxyl radicals in aqueous solution. *Water Sci. Technol*. **35**: 9-15.

Vulliet E., Cren-Olivé C., Grenier-Loustalot M.F. (2011). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ. Chem. Lett.* **9**: 103-114.

Walling C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Chem. Res*. **8**: 125-131.

Waterston K., Weijun Wang, J., Bejan, D., Bunce, J. (2006). Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *J. Appl. Electrochem*. **36**: 227-232.

Wu J.J., Muruganandham, M. Yang J.S., Lin S.S. (2006). Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H_2O_2 at neutral pH. *Catal. Commun*. **7**: 901-906.

Xue X., Hanna K., Deng N. (2009). Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *J. Hazard. Mater.* **166**: 407-414.

Yaman Y.C., Gündüz G., Dükkancı M. (2012). Degradation of CI Reactive Red 141 by heterogeneous Fenton-like process over iron-containing ZSM-5 zeolites. *Color. Technol*. **129**: 69-75.

Yang L., Yu L.E., Ray M.B. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis. *Water Res.* **42**: 3480-3488.

Yang L., Yu L.E., Ray M.B. (2009). Photocatalytic Oxidation of Paracetamol: Dominant Reactants, Intermediates, and Reaction Mechanisms. *Environ. Sci. Technol*. **43:** 460-465.

Yavuz Y. (2007). EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. *Sep. Purif. Technol*. **53**: 135-140.

Yeh C.K.J., Hsu C.Y., Chiu C.H., Huang K.L. (2008). Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *J. Hazard. Mater.* **151:** 562–569.

Yoon Y., Ryu J., Oh J., Choi B.G., Snyder S.A. (2010). Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Sci. Total Environ.* **408**: 636-643.

Younghee K., Kyungho C., Jinyong J., Sujung P., Pan-Gyi K., Jeongim P. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ. Int.* **33**: 370-375.

Yu J., Bouwer E., Coelhan M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agr. Water Manage.* **86**: 72-80.

Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodriguez J.J. (2006). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/Active carbon catalyst. *Appl. Catal. B* **65**: 261-268.

Zepp R.G., Faust B.C., Hoigne J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* **26**: 313-319.

Zhang J., Hu F.T., Liu Q.Q., Zhao X., Liu S.Q. (2011). Application of heterogenous catalyst of tris(1,10)- phenanthroline iron(II) loaded on zeolite for the photo-Fenton degradation of methylene blue. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **103**: 299-310.

Zhang Z., Zhu H., Wen X., Si X. (2012). Degradation behavior of 17α-ethinylestradiol by ozonation in the synthetic secondary effluent. *J. Environ. Sci.* **24** (2): 228-233.

Zhong X., Royer S., Zhang H., Huang Q., Xiang L., Valange S., Barrault J. (2011). Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of C.I. Acid Orange 7 using sono–photo-Fenton process. *Sep. Purif. Technol.* **80:** 163-171.

Zuccato E. Castiglioni S., Fanelli R., Bagnati R., Reitano G., Calamari D. (2004). Risk related to the discharge of pharmaceuticals in the environment: Further research is needed. In Kumered, K. (ed), *Pharmaceuticals in the Environment*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Haidedelberg.

Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the italian aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* **122**: 205-209.