



HAL
open science

Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte

Lionel Domergue

► **To cite this version:**

Lionel Domergue. Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte. Matériaux. Université de Rennes, 2019. Français. NNT : 2019REN1S028 . tel-02897390

HAL Id: tel-02897390

<https://theses.hal.science/tel-02897390v1>

Submitted on 12 Jul 2020

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

École Doctorale N° 596
Matière, Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie Procédés et Environnement

Par

Lionel DOMERGUE

« Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte »

« Régénération de zéolithes et de monolithes de carbone par procédés d'oxydation avancée »

Thèse présentée et soutenue à RENNES, le 11 juillet 2019

Unité de recherche : UMR CNRS 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Hervé GALLARD, Professeur, Université de Poitiers
Christine VAUTRIN-UL, Professeur, Université d'Orléans

Composition du jury :

Président : Hervé GALLARD, Professeur, Université de Poitiers
Examineurs : Marie-Hélène MANERO, Professeur, Université de Toulouse
Christine VAUTRIN-UL, Professeur, Université d'Orléans

Dir. de thèse : Didier HAUCHARD, Maître de Conférences, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
Co-dir. de thèse : Nicolas CIMETIÈRE, Maître de Conférences, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
Sylvain GIRAUDET, Maître de Conférences, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
Invité(s) : Anett GEORGI, Maître de Conférences, Helmholtz Centre for Environmental Research-UFZ (ALL)

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du personnel de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP-UMR CNRS 6226) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), de l'Université de Rennes 1 (UR1) et de l'école doctorale Matière, Molécules et Matériaux (3M), pour m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, le Dr. Didier Hauchard, pour m'avoir choisi afin de travailler avec lui sur ce projet. Tu m'as permis de travailler avec une grande autonomie, tout en me fournissant tes connaissances scientifiques pour réfléchir sur ce sujet. Ta sympathie et ta gentillesse durant nos discussions, m'ont beaucoup aidé à me sentir bien durant cette aventure. Pour ta gentillesse, pour ton savoir et pour notre amitié, je souhaite t'exprimer ma très grande gratitude.

Je veux remercier mes co-directeurs, les Dr. Sylvain Giraudet et Dr. Nicolas Cimetière. Difficile de vous séparer dans mes remerciements, vous êtes les premières personnes à m'avoir fait confiance pour travailler à l'ENSCR. Nous avons vécu une longue histoire ensemble. Je veux exprimer ma très grande fierté d'avoir pu travailler avec vous. Vous avez marqué ma vie de chercheur et j'espère avoir pu marquer votre vie d'enseignant. Je souhaite vous remercier sincèrement pour tout ce que j'ai connu depuis notre rencontre que ce soit professionnel ou personnel. Toutes ces choses ont fait mon histoire dans cette si belle ville rennaise.

Je remercie l'École des Docteurs de l'Université Bretagne Loire, qui m'a soutenu par le financement d'une bourse de mobilité sortante. Ce financement m'a permis de vivre une très belle expérience dans un nouveau laboratoire de recherche, et de découvrir la très jolie ville de Leipzig en Allemagne. C'était une opportunité pour moi.

Dans le prolongement, je souhaite remercier chaleureusement les Dr. Anett Georgi et le Pr. Frank-Dieter Kopinke, du département du génie environnemental du Centre Helmholtz pour la recherche environnementale-UFZ de Leipzig, par ce texte en anglais.

« I would like to thank Prof. Frank-Dieter Kopinke for his interest in my work and in my story. You are a smart person and a very good chief for the team. I

am very grateful to Dr. Anett Georgi for supervising my research internship. You have been a very nice meeting for me. You are a very friendly and warm person. You have made me discover and appreciate many things from my stay in Leipzig. You put me in an office with two really great people with Navid Saeidi and Silke Woszidlo. It had a pleasure for me. Navid, we lived a beautiful football world cup together and for my greatest pleasure the victory of France. I wish you the best for your Ph.D and for your future. Silke, you helped me a lot in my understanding of the laboratory and German language (I didn't make much progress in German unfortunately). I hope that you miss my French south-west pronunciation in English. I hope we have an opportunity to meet together and share a good diner in Leipzig. I would like to thank all the people on the team who helped me and lived this wonderful experience for me in Germany. »

Je veux exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du personnel de l'équipe CIP : techniciens, ingénieurs, maîtres de conférences, professeurs, stagiaires, doctorants et post-doctorants. J'ai vu passer beaucoup de monde durant mon parcours à l'école. Il y a eu beaucoup de rencontres et de découvertes. Je voudrais les remercier pour l'aide qu'ils m'ont apportée et leur transmettre par ces quelques mots mes encouragements dans leurs projets. Je veux particulièrement remercier Mlle Meriem Sassi pour son travail et sa sympathie. Je lui souhaite beaucoup de réussite dans ses projets.

J'ai envie de remercier également, Mr. Laurent Mattlé, du Pôle Numérique de Rennes à Beaulieu au LabFab (PNRB) pour m'avoir aidé à réaliser, par impression 3D, la cellule électrochimique pour l'étude de la régénération du monolithe de carbone. Cela a été l'occasion pour moi de découvrir beaucoup de choses au LabFab. J'ai aussi eu la chance de travailler avec une personne très motivée par les nouvelles expériences, enthousiaste et très sympathique.

Je souhaite remercier mes amis Fayrouz Kaidi, Kheir-Eddine Sellami, Hiba Al Jawed et Walaa Sayed. J'ai eu un grand plaisir de vous rencontrer au cours de mon doctorat. Nous avons partagé les mêmes difficultés et surtout de très bons moments ensemble. Je veux très sincèrement vous dire merci pour tout cela. J'espère vous retrouver bientôt que ce soit en France, en Algérie ou au Liban.

Je veux ajouter à ces remerciements le Dr. Florence Fourcade. Tu auras été plus qu'une collègue sudiste pour moi, tu auras été un soutien sincère. Je veux te dire merci pour tout ce que tu as fait pour moi.

Je remercie aussi toutes les personnes que je n'ai pas citées et qui se reconnaîtront dans mon histoire à l'ENSCR. Je dois avouer qu'en écrivant ces remerciements,

j'ai senti la difficulté de pouvoir remercier tout le monde. J'aurai l'occasion de vous remercier de vive voix. Je vous remercie pour toutes les choses qui m'auront permis d'arriver jusqu'au bout de mon travail de thèse.

Pour terminer mes remerciements, je remercie ma famille, qui m'a fourni tout ce dont j'ai eu besoin pour pouvoir me débrouiller et vivre cette aventure. Ils m'ont élevé et vu grandir. Si j'ai eu ce parcours aujourd'hui, c'est parce que, j'ai été très bien entouré et eu la chance de vivre une tendre enfance dans ma si chère ville natale castraise. Je souhaiterais vous embrasser et partager avec vous ce travail de thèse.

Je souhaiterais remercier la personne la plus importante de ma vie, ma très chère demoiselle et maintenant madame Dr. Arwa Abou Dalle. Tu m'as accompagné dans ma vie au laboratoire, mais plus important encore, tu m'accompagnes tout simplement dans ma vie. Si je n'ai qu'une seule chose à garder de cette aventure, c'est bien toi. Je te remercie pour tout ce que tu fais pour moi. Je t'embrasse très fort mon tendre amour ... habibti.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	25
1 Revue bibliographique	29
1.1 Méthodes de régénération des matériaux adsorbants	30
1.1.1 Processus d'adsorption	31
1.1.2 Mécanismes de régénération des matériaux adsorbants	37
1.1.3 Désorption d'une molécule	37
1.1.3.1 Régénération par voie thermique	38
1.1.3.1.1 Désorption par énergie thermique	38
1.1.3.1.2 Désorption par irradiation micro-ondes	40
1.1.3.2 Régénération par voie non thermique	41
1.1.3.2.1 Désorption par extraction dans un solvant	41
1.1.3.2.2 Désorption par extraction fluides supercritiques	43
1.1.3.2.3 Désorption par méthodes électrochimiques	43
1.1.4 Désorption associée à la dégradation de molécules adsorbées	48
1.1.4.1 Biorégénération	49
1.1.4.2 Régénération par les ultrasons	49
1.1.4.3 Régénération par oxydation directe	50
1.2 Régénération par POA des matériaux adsorbants	54
1.2.1 Procédés d'oxydation avancée	54
1.2.2 Régénération d'adsorbants par la réaction de Fenton	56
1.2.2.1 Réactivité des radicaux HO [•]	56
1.2.2.1.1 Action des HO [•] sur les composés aliphatiques	58
1.2.2.1.2 Action des HO [•] sur les composés aromatiques	60
1.2.2.1.3 Les réactions parasites des radicaux HO [•]	62
1.2.2.2 Procédé de Fenton en phase homogène	63
1.2.2.2.1 Effet du pH	64
1.2.2.2.2 Influence de la concentration du catalyseur	66
1.2.2.2.3 Effet de la quantité de H ₂ O ₂	66

TABLE DES MATIÈRES

1.2.2.2.4	Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	67
1.2.2.3	Procédé de Fenton en phase hétérogène	69
1.2.2.3.1	Mécanismes Fenton en phase hétérogène	69
1.2.2.4	Procédé électro-Fenton	71
1.2.2.4.1	Impact de la concentration en oxygène	71
1.2.2.4.2	Impact de la température	72
1.2.2.4.3	Impact de l'intensité du courant	72
1.2.2.5	Régénération d'adsorbants par procédé Fenton	73
1.2.3	Régénération d'adsorbants par le radical $SO_4^{\bullet-}$	74
1.2.3.1	Formation du radical $SO_4^{\bullet-}$	75
1.2.3.2	Activation thermique du radical sulfate	76
1.2.3.3	Réactivité du radical $SO_4^{\bullet-}$ en absence de polluants	77
1.2.3.4	Réactivité du radical sulfate sur les polluants organiques	78
1.2.3.5	Effet inhibiteur des ions inorganiques	80
1.2.3.6	Comparaison entre les radicaux HO^{\bullet} et $SO_4^{\bullet-}$	81
1.2.3.6.1	Sélectivité	81
1.2.3.6.2	Réactivité sur les composés aromatiques	82
1.2.3.7	Régénération d'adsorbants par les radicaux sulfates	82
1.3	Adsorption et régénération sur des zéolithes hydrophobes	86
1.3.1	Zéolithes naturelles et synthétiques	86
1.3.2	Caractéristiques physico-chimiques des zéolithes	87
1.3.3	Procédé de désalumination des zéolithes	90
1.3.3.1	Désalumination par des agents non siliciques	90
1.3.3.1.1	Désalumination par l'eau	90
1.3.3.1.2	Désalumination par traitement acide	91
1.3.3.2	Désalumination par des agents siliciques	91
1.3.4	Mécanismes et facteurs influençant l'adsorption sur zéolithes	92
1.3.4.1	Caractère hydrophobe des zéolithes à haute teneur en Si	93
1.3.4.2	Diffusion des adsorbats dans les zéolithes	94
1.3.4.3	Forces d'interaction et sites d'adsorption	95
1.3.5	Traitement de micropolluants par zéolithes hydrophobes	95
1.3.6	Méthodes de régénération aux zéolithes hydrophobes	96
1.4	Adsorption et régénération sur monolithe de carbone	100
1.4.1	Présentation des adsorbants carbonés	100

1.4.1.1	Généralités sur les adsorbants carbonés	100
1.4.1.2	Structure poreuse des matériaux carbonés	101
1.4.1.3	Structure chimique des matériaux adsorbants carbonés	102
1.4.2	Présentation des monolithes en forme de nid d'abeilles	104
1.4.3	Développement et synthèse des monolithes de carbone	105
1.4.3.1	Préparation des monolithes revêtus de carbone	105
1.4.3.1.1	Revêtement de carbone par trempage	106
1.4.3.1.2	Revêtement de carbone par CVD	107
1.4.3.2	Méthodes de préparation des monolithes non-composites	107
1.4.4	Adsorption de composés organiques sur monolithe de carbone .	109
1.4.5	Méthodes de régénération de monolithe de carbone	111
1.5	Conclusion	114
2	Matériels et Méthodes	115
2.1	Présentation et caractérisation des matériaux adsorbants	115
2.1.1	Méthodes de caractérisation des matériaux adsorbants	116
2.1.1.1	Détermination de la surface spécifique et de la porosité	116
2.1.1.2	Détermination du volume mésoporeux par porosimètre	117
2.1.1.3	Détermination du PCN par titrage massique	117
2.1.1.4	Détermination du PCN par titrage acido-basique	119
2.1.1.5	Dosage des fonctions de surface par titration Boehm .	120
2.1.1.6	Mesure du potentiel zêta par électrocinétique	121
2.1.1.7	Cristallographie de la zéolithe DAY par DRX	123
2.1.1.8	Imagerie par MEB et analyse élémentaire par EDS . .	124
2.1.1.9	Analyse élémentaire de la zéolithe par XRF	125
2.1.1.10	Analyse des fonctions chimiques par DRIFT	126
2.1.2	Caractérisation des matériaux adsorbants	127
2.1.2.1	La zéolithe DAY	127
2.1.2.2	Le monolithe de carbone	130
2.2	Présentation des molécules cibles et des méthodes analytiques	134
2.2.1	Caractéristiques physico-chimiques du BPA et du DCF	134
2.2.2	Les méthodes analytiques utilisées	135
2.2.2.1	Suivi du BPA et DCF par spectrophotométrie UV-visible	135
2.2.2.2	Suivi du BPA et DCF par UPLC-UV	136

TABLE DES MATIÈRES

2.2.2.3	Dosage du Carbone Organique Dissous	137
2.2.2.4	Dosage des ions par chromatographie ionique	138
2.2.2.5	Dosage des radicaux hydroxyle par méthode DMSO	138
2.2.2.6	Dosage des ions Fe(II,III) par l'orthophénanthroline	140
3	Dosage du peroxyde d'hydrogène par DPP	143
3.1	Les méthodes d'analyse de H ₂ O ₂ pour le suivi de POA	143
3.2	Conditions expérimentales	145
3.2.1	Produits utilisés	145
3.2.2	Mesures polarographiques	145
3.2.3	Méthode de dosage par iodométrie	146
3.2.4	Méthode de dosage du H ₂ O ₂ par le DMP	147
3.2.5	Procédé Fenton et électro-Fenton	148
3.3	Développement de la méthode de dosage de H ₂ O ₂ par DPP	149
3.3.1	Optimisation des paramètres de la méthode polarographique	149
3.3.2	Validation de la méthode DPP pour le dosage de H ₂ O ₂	152
3.3.2.1	Calibration de la méthode DPP	153
3.3.2.2	Répétabilité de la méthode	154
3.3.2.3	Justesse de la méthode	155
3.3.2.4	Sélectivité de la méthode	155
3.3.3	Détermination H ₂ O ₂ par méthode DPP dans procédés Fenton	159
3.4	Conclusion	163
4	Étude de la régénération de zéolithe DAY après adsorption de BPA	165
4.1	Développement du protocole expérimental	166
4.1.1	Adsorption du BPA sur la zéolithe DAY	166
4.1.2	Protocole de régénération de la zéolithe DAY par POA	167
4.1.2.1	Régénération par les radicaux HO [•]	168
4.1.2.2	Régénération par radicaux SO ₄ ^{•-}	169
4.1.3	Étude de la dégradation du BPA par POA	170
4.1.3.1	Réactivité du BPA en présence de H ₂ O ₂	170
4.1.3.2	Étude de la dégradation du BPA par les radicaux HO [•]	172
4.1.3.2.1	Dégradation et minéralisation du BPA	172
4.1.3.2.2	Suivi des sous-produits de dégradation du BPA	173
4.1.3.2.3	Suivi des réactifs de Fenton H ₂ O ₂ et Fe ²⁺	175

4.1.3.3	Étude de la dégradation du BPA par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$	177
4.1.3.3.1	Dégradation et minéralisation du BPA	177
4.1.3.3.2	Suivi des sous-produits de dégradation du BPA	178
4.1.3.3.3	Suivi du réactif $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	181
4.1.4	Étude de la réactivité de la zéolithe DAY vis-à-vis des POA	181
4.1.4.1	Adsorption de fer sur la zéolithe DAY	182
4.1.4.2	Décomposition du peroxyde d'hydrogène sur DAY	183
4.1.4.3	Analyse par DRIFT de la zéolithe DAY	184
4.2	Étude de l'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY	185
4.2.1	Cinétique d'adsorption du BPA sur zéolithe DAY	185
4.2.2	Isotherme d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY	186
4.3	Étude de la régénération de la zéolithe DAY	188
4.3.1	Isothermes d'adsorption BPA sur zéolithe DAY sans régénération	188
4.3.2	Isothermes d'adsorption BPA sur zéolithe DAY avec régénération	190
4.3.3	Caractérisation de désorption du BPA sur DAY	192
4.3.3.1	Analyse par diffraction à rayons X	192
4.3.3.2	Analyse DRIFT de la zéolithe avant et après régénération	193
4.3.3.3	Analyse phase aqueuse durant procédé Fenton	195
4.3.3.3.1	Analyses par chromatographie UPLC-UV	195
4.3.3.3.2	Analyses par chromatographie ionique	196
4.3.3.3.3	Analyses par COT-mètre	197
4.4	Conclusion	199
5	Étude de la régénération de zéolithe DAY après adsorption de DCF	201
5.1	Développement du protocole expérimental	201
5.1.1	Adsorption du DCF sur la zéolithe DAY	202
5.1.2	Régénération de la zéolithe DAY par procédé d'oxydation avancée	202
5.1.3	Étude de la dégradation du DCF par procédés d'oxydation avancée	202
5.1.3.1	Réactivité du DCF en présence de H_2O_2	203
5.1.3.2	Étude de la dégradation du DCF par les radicaux HO^\bullet	204
5.1.3.3	Étude de la dégradation du DCF par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$	207
5.1.4	Utilisation de l'EDDS en procédé Fenton	209
5.1.4.1	Propriétés physico-chimiques de l'EDDS	210
5.1.4.2	Complexation de Fe-EDDS	211

TABLE DES MATIÈRES

5.1.4.3	Cinétique d'adsorption de Fe-EDDS sur la zéolithe DAY	213
5.1.4.3.1	Conditions opératoires	213
5.1.4.3.2	Formation du complexe Fe(II)-EDDS	214
5.1.4.3.3	Cinétique d'adsorption de Fe-EDDS	214
5.1.4.4	Dégradation du DCF par Fenton avec Fe(II)-EDDS	215
5.2	Adsorption du diclofénac sur la zéolithe DAY	217
5.2.1	Cinétique d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY	217
5.2.2	Isotherme d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY	219
5.3	Étude de la régénération de la zéolithe DAY par POA	220
5.3.1	Isothermes d'adsorption de DCF sans régénération	221
5.3.2	Isothermes d'adsorption de DCF avec régénération	222
5.3.2.1	Régénération par les radicaux HO [•]	222
5.3.2.2	Régénération par Fenton avec catalyseur Fe(II)-EDDS	223
5.3.2.3	Régénération par les radicaux SO ₄ ^{•-}	226
5.3.2.4	Comparaison des Q_m avec et sans régénération	227
5.3.3	Caractérisation de la désorption du DCF de la zéolithe DAY	229
5.3.3.1	Analyse DRIFT de la zéolithe avant et après régénération	229
5.3.3.2	Analyses durant étape de régénération par Fenton	230
5.3.3.3	Extraction par solvant du DCF sur la zéolithe	232
5.4	Conclusion	233
6	Étude de la régénération de zéolithes imprégnées en fer par Fenton	235
6.1	Préparation et caractérisation des zéolithes imprégnées en fer	236
6.1.1	Protocole expérimental pour l'imprégnation en fer de la zéolithe	236
6.1.2	Analyse des zéolithes imprégnées en fer	238
6.1.2.1	Caractérisations physico-chimiques des zéolithes	238
6.1.2.2	Quantification du fer dans les zéolithes-Fe	239
6.1.2.2.1	Analyses réalisées par XRF	239
6.1.2.2.2	Analyses réalisées par MEB-EDS	240
6.1.2.3	Caractérisation du fer imprégné dans la zéolithe	242
6.1.2.3.1	Méthode de spectroscopie de réflexion UV-visible	242
6.1.2.3.2	Méthode d'analyse des spectres	242
6.1.2.3.3	Analyses des échantillons zéolithes-Fe	243
6.1.2.3.4	Analyses des zéolithes-Fe après calcination	245

6.2	Étude de l'utilisation des zéolithes-Fe dans un procédé Fenton	246
6.2.1	Détermination de la stabilité du fer imprégné dans la zéolithe . . .	246
6.2.1.1	Protocole opératoire	247
6.2.1.2	Quantification du fer libéré en solution	248
6.2.1.3	Quantification du fer restant dans la zéolithe-Fe	250
6.2.1.4	Caractérisation du fer restant dans la zéolithe-Fe	251
6.2.2	Caractérisation de la réaction Fenton sur la zéolithe-Fe	252
6.2.2.1	Suivi de la consommation en H ₂ O ₂ sur zéolithe-Fe	252
6.2.2.1.1	Dosage de H ₂ O ₂ par la méthode au sel de titane	252
6.2.2.1.2	Cinétique de dégradation de H ₂ O ₂ sur zéolithe-Fe	253
6.2.2.2	Étude de l'activité catalytique des zéolithes-Fe	256
6.2.2.2.1	Optimisation du procédé Fenton-like	257
6.2.2.2.2	Utilisation de zéolithe-Fe sur plusieurs cycles	259
6.2.2.3	Quantité de radicaux hydroxyle produite sur zéolithes-Fe	261
6.3	Étude de la régénération de la zéolithe-Fe par procédé de type Fenton . . .	263
6.3.1	Conditions opératoires pour l'adsorption et la régénération	264
6.3.2	Régénération de zéolithes et zéolithes-Fe par Fenton	265
6.3.2.1	Cinétique d'adsorption du DCF sur les zéolithes	265
6.3.2.2	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir	266
6.3.3	Extraction du DCF adsorbé sur une zéolithe régénérée	268
6.3.3.1	Développement du protocole d'extraction	268
6.3.3.2	Extraction du DCF adsorbé après régénération	270
6.3.4	COT adsorbé sur zéolithe après régénération par Fenton	271
6.4	Conclusion	273
7	Étude de la régénération du monolithe de carbone	275
7.1	Conception des unités expérimentales pour l'étude de la régénération . . .	275
7.1.1	Unité expérimentale pour la régénération par procédé Fenton	276
7.1.2	Cellule et unité pour la régénération par procédé électro-Fenton	276
7.1.2.1	Adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone	277
7.1.2.2	Réalisation de la cellule électrochimique	278
7.1.2.3	Unité expérimentale pour la régénération	279
7.1.2.4	Optimisation du procédé électro-Fenton sur l'unité	280
7.1.2.4.1	Densité de courant	281

TABLE DES MATIÈRES

7.1.2.4.2	Débit de la solution	283
7.1.2.4.3	pH de la solution	286
7.1.2.5	Quantification de la production radicaux HO [•]	287
7.1.2.6	Bilan	289
7.2	Étude de la régénération du monolithe de carbone par Fenton	290
7.2.1	Adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone	290
7.2.1.1	Cinétique d'adsorption du diclofénac	290
7.2.1.2	Isotherme d'adsorption du diclofénac	291
7.2.2	Étude de la régénération par le procédé Fenton	292
7.3	Étude de la régénération du monolithe de carbone par électro-Fenton	295
7.3.1	Premier cycle adsorption/régénération	296
7.3.1.1	Cinétique d'adsorption du diclofénac	296
7.3.1.2	Régénération du monolithe et suivi analytique	297
7.3.2	Deuxième cycle adsorption/régénération	300
7.3.2.1	Cinétique d'adsorption du diclofénac	300
7.3.2.2	Régénération du monolithe et suivi analytique	302
7.4	Conclusion	303
Conclusion		305
A Détermination des constantes cinétiques de réaction		311
A.1	Modèle cinétique d'ordre 0	312
A.2	Modèle cinétique d'ordre 1 et de pseudo-ordre 1	312
A.3	Modèle cinétique ordre 2	313
B Modélisation du mécanisme d'adsorption		315
B.1	Méthode de calcul des capacités d'adsorption	315
B.2	Modèle cinétique d'adsorption de pseudo-ordre 2	315
B.3	Modèle isotherme d'adsorption selon Langmuir	316
B.4	Modèle isotherme d'adsorption selon Freundlich	316
C Méthodes de calcul de paramètres		319
C.1	Détermination du taux de minéralisation	319
C.2	Calcul de la concentration en COD	319
C.3	Développement de la méthode de déconvolution	320

D Résultats expérimentaux	321
D.1 Paramètres et spectres de déconvolution des spectres de réflexion . . .	321
D.2 Spectres de réflexion UV-visibles des échantillons de zéolithes-Fe . . .	325
D.3 Échange ionique et complexation du fer dans les zéolithes-Fe	326
D.4 Étude paramétrique pour l'optimisation du procédé Fenton-like	327
D.5 Évaluation de la quantité de radicaux hydroxyle à partir de MS^-	328
D.6 Quantification de la formation de MS^- par procédé Fenton-like	328
D.7 Extraction du DCF adsorbé sur les zéolithes après régénération	329
D.8 Quantification du méthanesulfonate dans le procédé électro-Fenton . .	330
Bibliographie	368

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES FIGURES

1	Mécanismes de dégradation/désorption d'une molécule adsorbée	26
1.1	Schéma de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant	31
1.2	Processus d'adsorption d'un adsorbat dans un solide	33
1.3	Représentation des différents régimes de diffusion	34
1.4	Diagramme représentant le $D_{i,eff}$ en fonction du rapport d_p/d_m	35
1.5	Techniques développées pour la régénération d'un adsorbant	38
1.6	Différents mécanismes de désorption par électrochimie	44
1.7	Principe de la dégradation d'une molécule adsorbée	48
1.8	Schéma simplifié du principe d'action des POA	54
1.9	Arbre technologique des POA	55
1.10	Mécanisme des HO• sur un composé aliphatique	59
1.11	Mécanisme d'oxydation du phénol par HO•	61
1.12	Spéciation de espèces de Fe ³⁺ en fonction du pH	65
1.13	Proposition de mécanisme d'attaque radicalaire SO ₄ ^{•-} du BPA	79
1.14	Zéolithe commerciale à haute teneur en silice	87
1.15	Taille des ouverture des pores de zéolithes	89
1.16	Exemples de cages et de chenaux de zéolithes	89
1.17	Mécanisme de désalumination par l'eau d'un aluminosilicate	90
1.18	Mécanisme de désalumination par traitement acide d'une aluminosilicate	91
1.19	Protocole opératoire de la désalumination par des agents siliciques . .	92
1.20	Bloc de monolithe de carbone en nid d'abeilles	100
1.21	Structure physico-chimique du charbon actif	102
1.22	Les différents groupes fonctionnels de surface d'un matériau carboné .	103
1.23	Méthodes pour la préparation de monolithe de carbone revêtu	106
2.1	Courbe de l'isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ sur zéolithe DAY .	116
2.2	Détermination du pH_{PCN} par titrage massique	119
2.3	Détermination du pH_{PCN} par titrage acido-basique	120
2.4	Mesure du potentiel zêta : zéolithe DAY et monolithe de carbone	122

TABLE DES FIGURES

2.5	Spectre DRX zéolithe DAY et faujasite <i>Ultrastable Y, Dehydrated</i>	124
2.6	Image MEB de la zéolithe DAY	125
2.7	Spectre DRIFT de la zéolithe DAY et du monolithe de carbone	127
2.8	Structure cristalline d'une zéolithe Faujasite de type Y	128
2.9	Voltampéro-cyclique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sur électrode carbone	132
2.10	Évolution de i_p en fonction de v sur électrode carbone	133
2.11	Droites d'étalonnage du BPA et du DCF par spectrophotométrie UV	136
2.12	Schéma réactionnel de la dégradation du DMSO par radical HO^\bullet	139
2.13	Droite d'étalonnage du méthanesulfonate par chromatographie ionique	140
2.14	Droite d'étalonnage de Fe-ortho par spectrophotométrie visible	141
3.1	Instrument polarographique pour la détermination de H_2O_2	146
3.2	Schéma d'une électrode à goutte de mercure multimode	147
3.3	Droite d'étalonnage de H_2O_2 par le DMP	148
3.4	Photographie du montage expérimental pour le procédé électro-Fenton	149
3.5	Polarogramme d'une solution de peroxyde d'hydrogène	150
3.6	Étude du pic de réduction de H_2O_2 en fonction du paramètre ΔE	150
3.7	Évolution de A_p et de I_p en fonction de t_g	151
3.8	Évolution de l'aire de pic en fonction du pH de la solution	152
3.9	Courbe de calibration externe pour le dosage de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ par DPP	153
3.10	Polarogramme en DPP d'une solution H_2O_2 en présence de Fe^{3+}	157
3.11	Droites d'étalonnage H_2O_2 par méthode DPP avec et sans FeCl_3	157
3.12	Polarogramme de H_2O_2 avec ajout de Zn^{2+}	158
3.13	Détermination H_2O_2 dans un procédé Fenton par iodométrie et DPP	160
3.14	Dosage de H_2O_2 par titrage iodo et DPP en électro-Fenton	162
3.15	Détermination de la concentration de H_2O_2 par DMP et par DPP	162
4.1	Schéma du protocole de régénération de la zéolithe	166
4.2	Unité de pilote pour l'adsorption BPA sur la zéolithe DAY	167
4.3	Étude de la dégradation du BPA en présence de H_2O_2	171
4.4	Dégradation et minéralisation du BPA par procédé Fenton	173
4.5	Concentration des acides organiques et COD pour BPA/ HO^\bullet	174
4.6	Mécanisme de dégradation du bisphénol A par attaque radicalaire HO^\bullet	175
4.7	Consommation H_2O_2 et Fe^{2+} en réaction Fenton	176
4.8	Dégradation et minéralisation du bisphénol A par radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$	178

4.9	Concentration des acides organiques et COD pour BPA / $\text{SO}_4^{\bullet-}$	179
4.10	Mécanisme de dégradation du BPA par attaque radicalaire $\text{SO}_4^{\bullet-}$	180
4.11	Consommation du réactif $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au cours du procédé d'oxydation	181
4.12	Étude de l'adsorption du Fe^{2+} et du fer total sur la zéolithe DAY	182
4.13	Suivi de la décomposition de H_2O_2 sur zéolithe DAY	183
4.14	Spectres DRIFT de zéolithe DAY avant et après traitement oxydant	184
4.15	Cinétique d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY	186
4.16	Isotherme d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY	187
4.17	Isothermes d'adsorption du BPA sur zéolithe DAY sans régénération	189
4.18	Isothermes d'adsorption du BPA sur zéolithe DAY régénéré par HO^\bullet	191
4.19	Isothermes d'adsorption du BPA sur zéolithe DAY régénéré par $\text{SO}_4^{\bullet-}$	191
4.20	Spectre DRX des zéolithe DAY, BPA adsorbé et H_2O	193
4.21	Spectres DRIFT de zéolithe DAY, BPA adsorbé et régénéré par $\text{SO}_4^{\bullet-}$	194
4.22	Suivi par UPLC-UV durant une phase de régénération par Fenton	196
4.23	Suivi par Cl durant une phase de régénération par Fenton	197
4.24	Suivi du COD durant deux phases de régénération par Fenton	198
5.1	Étude de la dégradation du DCF en présence de H_2O_2	204
5.2	Dégradation et minéralisation du DCF par procédé Fenton	205
5.3	Concentration en acides organiques et COD pour DCF / HO^\bullet	206
5.4	Schéma réactionnel de dégradation du DCF par attaque HO^\bullet	207
5.5	Dégradation et minéralisation du DCF par radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$	208
5.6	Concentration en acides organiques et COD pour DCF / $\text{SO}_4^{\bullet-}$	209
5.7	Proposition de schéma réactionnel de dégradation du DCF par $\text{SO}_4^{\bullet-}$	210
5.8	Distribution du complexe Fe(III)-EDDS en fonction du pH	211
5.9	Mécanisme de formation des HO^\bullet par Fenton avec Fe-EDDS	213
5.10	Cinétique d'adsorption du complexe Fe-EDDS sur la zéolithe DAY	215
5.11	Dégradation du DCF par procédé Fenton avec et sans chélatant EDDS	216
5.12	Minéralisation des composés Fe-EDDS/DCF par procédé Fenton	217
5.13	Cinétique d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY	218
5.14	Isotherme d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY	219
5.15	Schéma du protocole de régénération de la zéolithe DAY	220
5.16	Isothermes d'adsorption du DCF sur zéolithe DAY sans régénération	221
5.17	Isothermes d'adsorption du DCF sur zéolithe DAY régénéré par HO^\bullet	223
5.18	Régénération de la zéolithe par Fenton avec Fe(II)-EDDS	224

TABLE DES FIGURES

5.19 Régénération de la zéolithe par Fenton avec et sans Fe-EDDS	225
5.20 Isothermes d'adsorption du DCF sur zéolithe DAY régénéré par $\text{SO}_4^{\bullet-}$.	226
5.21 Comparaison des $Q_m/Q_{m\ P1}$ pour la zéolithe sans et avec régénération	227
5.22 Spectres DRIFT d'échantillons pour la régénération de la zéolithe	229
5.23 Analyses phase aqueuse durant régénération par Fenton	231
6.1 Image MEB des zéolithes DAY-Fe et FAU55-Fe	241
6.2 Spectres de réflexion UV-vis des zéolithes-Fe et de Fe_3O_4	244
6.3 Spectres de réflexion des zéolithes-Fe avant et après calcination	245
6.4 Diagramme de spéciation de l'acide oxalique en fonction du pH	247
6.5 Protocole opératoire pour le relargage du fer de la zéolithe-Fe	248
6.6 Relargage du fer par les zéolithes-Fe en présence H^+ , Ca^{2+} ou $[\text{C}_2\text{HO}_4^-]$	249
6.7 Spectres de réflexion des zéolithes-Fe après lavage par acide oxalique	251
6.8 Droite d'étalonnage de H_2O_2 par TiO^{2+} à $\lambda = 510\text{ nm}$	253
6.9 Cinétique de décomposition de H_2O_2 par la Bea-Fe	254
6.10 Activité catalytique des zéolithes-Fe après avec lavage acide oxalique .	256
6.11 Optimisation de l'activité catalytique des zéolithes-Fe	258
6.12 Activité catalytique relative des zéolithes-Fe sur 3 phases d'oxydation .	260
6.13 Quantité cumulée de radicaux HO^\bullet par Fenton-like sur zéolithes-Fe . . .	262
6.14 Rendement de transformation de H_2O_2 en HO^\bullet des zéolithes-Fe	262
6.15 Cinétique d'adsorption du DCF sur des zéolithes	265
6.16 $Q_m/Q_{m\ P1}$ selon Langmuir pour la régénération de zéolithes	268
6.17 Rendement d'extraction par solvant du DCF adsorbé sur les zéolithes .	269
6.18 Taux de traitement du DCF de la zéolithe après régénération	271
6.19 Taux de minéralisation ZI et ZNI au cours de la régénération par Fenton	272
7.1 Réacteur pour l'adsorption du DCF sur le monolithe de carbone	277
7.2 Dessins et photographie de la cellule d'électrochimique	278
7.3 Schéma de l'unité expérimentale pour la régénération par électro-Fenton	280
7.4 Production de H_2O_2 en fonction de J sur E_{MC}	282
7.5 Production de H_2O_2 au bout de 2 h d'électrolyse en fonction de v sur E_{MC}	285
7.6 Évolution de H_2O_2 en fonction de t selon le pH sur E_{MC}	286
7.7 Quantité cumulée de radicaux HO^\bullet au cours du procédé EF	289
7.8 Cinétique d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone	291
7.9 Isotherme d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone	292

7.10 Isotherme d'adsorption du diclofénac sur MT et MR sur plusieurs cycles	293
7.11 Comparaison des rapport Q_m/Q_{m1} selon Langmuir sur MT et MR	294
7.12 Cinétique d'adsorption du diclofénac sur MT et MR dans cellule	297
7.13 Concentration des acides et COD durant régénération MC par EF	298
7.14 Évolution du COD durant la phase de régénération	300
7.15 Étude de la cinétique d'adsorption du DCF sur MC régénéré	301
7.16 Étude de la variation des ions chlorure et oxalate lors de la régénération	302
7.17 Comparaison COD durant phase 1 et 2 régénération par EF	303
D.1 Déconvolution des spectres des zéolithes-Fe avec et sans calcination	323
D.2 Déconvolution des spectres zéolithes-Fe après lavage par acide	324
D.3 Spectres de réflexion UV-visible des zéolithes-Fe avec et sans calcination	325
D.4 Spectres de réflexion UV-visible des zéolithes-Fe après lavage	325
D.5 Production de MS^- au cours du temps par procédé Fenton-like	329
D.6 Production de MS^- au cours du temps par procédé EF	330

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Synthèse sur la régénération d'adsorbants par désorption	47
1.2	Potentiel de réduction pour différents oxydants en milieu acide	51
1.3	Synthèse sur la régénération d'adsorbants par dégradation	53
1.4	Potentils standards en milieu aqueux d'espèces oxydantes	56
1.5	Orientation de la réaction d'hydroxylation	58
1.6	Réactions d'oxydation des composés organiques (RH) par HO•	59
1.7	Constantes de vitesse des HO• sur composés aliphatiques	60
1.8	Constantes de vitesse des HO• sur composés aromatiques	62
1.9	Réactions de compétition des radicaux HO• par des ions minéraux	62
1.10	Principales réactions et constantes cinétiques de la réaction Fenton	64
1.11	Mécanisme radicalaire proposé en Fenton hétérogène	70
1.12	Mécanisme non-radicalaire proposé en Fenton hétérogène	70
1.13	Performances des méthodes de régénération par procédé Fenton	74
1.14	Mécanismes réactionnels de thermolyse du radical sulfate	77
1.15	Cinétique de dégradation de composés par radical sulfate	80
1.16	Constantes de vitesses de réaction de SO ^{4•-} sur les ions inorganiques	81
1.17	Constantes de vitesse de réactions entre HO• ou SO ₄ ^{•-}	82
1.18	Performances des méthodes de régénération par radical sulfate	84
1.19	Capacité d'adsorption de zéolithes selon Si/Al	93
1.20	Performances d'adsorption de polluants organiques sur des zéolithes	96
1.21	Performances des méthodes de régénération sur zéolithe	98
1.22	Effet du temps et de la température d'activation sur monolithe de carbone	109
1.23	Capacités d'adsorption de polluants organiques sur monolithe de carbone	111
1.24	Performances des méthodes de régénération sur monolithe de carbone	112
2.1	Détermination des fonctions de surface du carbone par Boehm	121
2.2	Caractérisation physico-chimique de la zéolithe DAY	129
2.3	Caractérisation physico-chimique du monolithe de carbone	131
2.4	Propriétés physico-chimique du BPA et du DCF	135

LISTE DES TABLEAUX

2.5	Conditions analytiques pour la chromatographie UPLC-UV	137
2.6	Détermination des acides organique par chromatographie ionique	138
3.1	Synthèse des différentes méthodes pour le dosage de H ₂ O ₂	145
3.2	Détermination des LD et LQ méthode DPP	154
3.3	Paramètres de répétabilité de la méthode DPP	154
3.4	Évaluation de la justesse de la méthode DPP	156
5.1	Propriétés physico-chimiques de l'EDDS	211
5.2	Valeurs des paramètres pour la modélisation de Langmuir Fe-EDDS . . .	224
5.3	Résultats de l'extraction par solvant du DCF de la zéolithe DAY	233
6.1	Caractéristiques physico-chimiques des zéolithes et zéolithes-Fe	238
6.2	Quantification du fer dans les zéolithes synthétisées par analyse XRF .	239
6.3	Quantification du fer dans les zéolithes-Fe par analyse EDS	241
6.4	Quantification du fer dans les zéolithes après lavage par acide oxalique	250
6.5	Constantes cinétiques de dégradation de H ₂ O ₂ sur zéolithes-Fe	255
6.6	Capacités maximales d'adsorption du DCF sans régénération	266
6.7	Capacités maximales d'adsorption du DCF avec régénération	267
6.8	Minéralisation du COT adsorbé sur zéolithes	272
7.1	Détermination du <i>Re</i> dans le monolithe de carbone en fonction de <i>v</i> . . .	285
7.2	Paramètres du modèle de Langmuir du diclofénac sur MT et MR	293
D.1	Valeurs des paramètres de déconvolution pour les différents spectres .	321
D.2	Résultats expérimentaux du lavage des zéolithes-Fe	326
D.3	Cinétique de dégradation de H ₂ O ₂ sur zéolithe-Fe	327
D.4	Extraction du DCF par solvant après régénération par Fenton	329

INTRODUCTION

De nombreuses activités humaines conduisent à la libération d'espèces polluantes dans l'environnement. Que ce soit pour limiter les rejets à la source ou pour utiliser une ressource déjà polluée, il est souvent nécessaire de mettre en place des traitements visant à éliminer les substances polluantes. Les procédés d'adsorption sont communément mis en œuvre pour traiter des effluents aqueux ou gazeux [1]. Nous nous focaliserons ici essentiellement sur la problématique des effluents aqueux pollués par des micropolluants organiques.

L'adsorption permet d'accumuler un ou plusieurs polluants à la surface d'un matériau solide. Ce dernier présente le plus souvent une porosité importante pour accroître notablement sa capacité d'adsorption. La vitesse et la capacité d'adsorption diminuent quand la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente. Après un temps d'utilisation, l'adsorbant est généralement remplacé ou régénéré [2]. Le développement de techniques de régénération à la fois économiques, efficaces, et simples à mettre en œuvre est un véritable challenge, notamment pour les adsorbants à forte valeur ajoutée (zéolithes de synthèse, monolithes et tissus de carbone activé ...) [3-5]. Ce travail a pour objectif de mettre en œuvre des processus de régénération d'adsorbants par des procédés d'oxydation avancée qui conduisent à l'oxydation indirecte des micropolluants adsorbés jusque dans la porosité des matériaux.

Plusieurs méthodes existent d'ores et déjà pour régénérer les adsorbants. Leurs modes d'action peuvent être regroupés selon deux grandes voies [6] : (i) la désorption de la molécule adsorbée du site d'adsorption vers le cœur du fluide en contact ; (ii) la dégradation de la molécule adsorbée avec la désorption vers le cœur du fluide des sous-produits formés. La seconde voie de régénération est l'enjeu principal des travaux de recherche menés pendant ce doctorat. Nos travaux se sont portés sur les réactions d'oxydation et de dégradation des molécules adsorbées, par le radical hydroxyle HO^\bullet et le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Le radical HO^\bullet a été produit par la réaction de Fenton, et est issu de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en présence d'un catalyseur ferreux Fe^{2+} [7]. Cette réaction est réalisée en phase homogène (Fenton : le catalyseur et le réactif dissous en phase aqueuse), en phase hétérogène (Fenton-like : catalyseur

supporté sur une surface solide) ou par électrochimie (électro-Fenton : espèces produites et régénérées par électrochimie) [8-10]. Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, quant à lui, été généré par l'activation thermique du persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en solution [11]. Dans ce cas, la réaction n'est pas produite par la rencontre de deux réactifs, mais par l'activation faiblement énergétique ($T = 30^\circ\text{C}$) d'un unique réactif oxydant. La production du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est alors homogène dans le réacteur, que ce soit dans la phase aqueuse, à la surface de l'adsorbant ou du polluant adsorbé dans la porosité [12].

Bien que la réactivité de ces radicaux soit dorénavant bien documentée pour nombre de molécules organiques en phase homogène [13], de nombreux verrous scientifiques subsistent pour estimer cette réactivité envers des molécules organiques adsorbées dans la porosité d'un solide (figure 1). En effet, l'accessibilité des molécules pour réagir

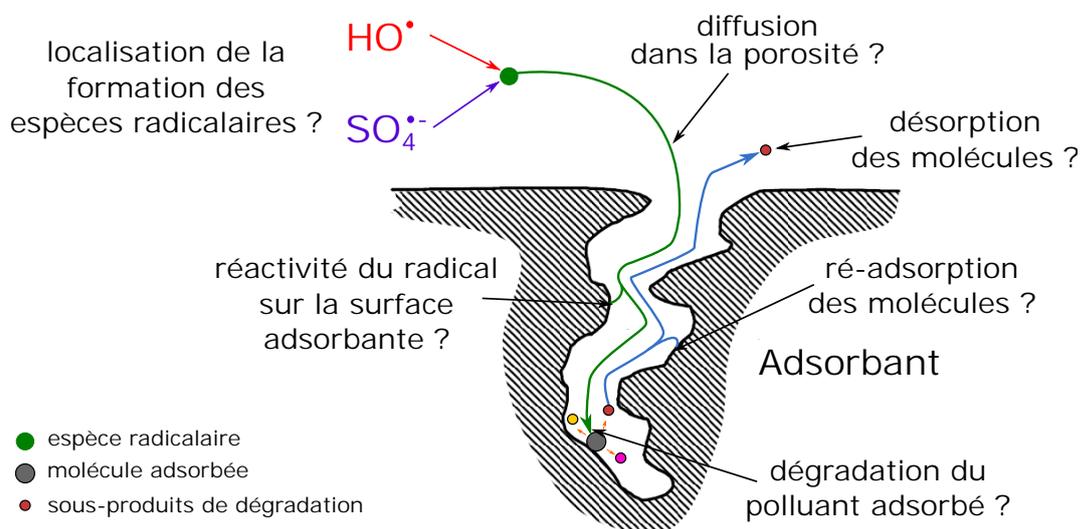


FIGURE 1 – Questionnement entourant la compréhension des mécanismes de dégradation/désorption d'une molécule dans la porosité d'un adsorbant par des espèces radicalaires

avec les espèces radicalaires est moins évidente dans l'espace confiné de la porosité d'un adsorbant. Cela pose la question de la diffusion des réactifs (permettant la formation des radicaux) et/ou de l'espèce radicalaire dans la porosité, vers la molécule adsorbée. Les espèces radicalaires possèdent une durée de vie très courte, ce qui limite leur temps de diffusion [14]. Pour permettre la dégradation des molécules adsorbées, le mieux semble être de pouvoir générer le radical au plus près du site d'adsorption. Il faut cependant que les espèces oxydantes produites ne réagissent pas avec la surface de l'adsorbant pour d'une part, ne pas obtenir un taux d'efficacité du radical

produit trop faible pour pouvoir dégrader la molécule cible (radicaux réagissant majoritairement avec l'adsorbant), et d'autre part ne pas oxyder la surface de l'adsorbant, et modifier ainsi sa chimie de surface et par conséquent ses propriétés d'adsorption [15]. De plus, si le radical parvient à dégrader le polluant adsorbé, il faut aussi que les sous-produits de dégradation puissent se désorber dans la porosité du matériau, pour parvenir au cœur du fluide et ainsi libérer le site d'adsorption précédemment occupé. Ces nouvelles molécules produites pourraient, lors de leur désorption, être adsorbées à la surface du matériau. Dans nos travaux de recherche, nous nous sommes intéressés à l'impact de la localisation de la production de l'espèce radicalaire vis-à-vis du polluant adsorbé, et nous avons étudié sa réactivité pour la dégradation du polluant en vue de la régénération de l'adsorbant.

Au cours de ce projet de recherche, deux classes de matériaux adsorbants ont été étudiées : les zéolithes hydrophobes et les monolithes de carbone. Les zéolithes hydrophobes sont des aluminosilicates possédant une structure cristalline tridimensionnelle, appauvrie en aluminium, stable chimiquement, et avec une bonne capacité d'adsorption pour les polluants organiques en phase aqueuse [16]. Ce sont des matériaux de synthèse, relativement chers, ce qui empêche une utilisation à grande échelle. Ces zéolithes possèdent l'avantage d'être un excellent échangeur ionique permettant une imprégnation préalable en fer (catalyseur de Fenton) dans sa porosité [17]. Ce dernier aspect est particulièrement intéressant pour générer les radicaux hydroxyle à la surface du catalyseur, directement au sein de la porosité. Les monolithes de carbone sont définis comme des structures carbonées continues et uniques, hautement réticulées et poreuses. Le plus souvent, la structure carbonée est activée, et le monolithe de carbone possède alors des propriétés d'adsorption proches de celles des charbons actifs en grain ou en poudre utilisés habituellement, c'est-à-dire une grande surface spécifique et un volume poreux très important (principalement microporeux) [18]. Cette porosité permet d'avoir une bonne capacité d'adsorption des molécules organiques. Les monolithes en forme de nid d'abeille sont des structures pleines, possédant des canaux parallèles et droits, s'étendant à travers le bloc, dans lesquels la solution polluée peut circuler. Les monolithes possèdent une très faible résistance hydraulique du fait de la présence de canaux et une conductivité électrique élevée [19]. Cette dernière propriété va permettre d'envisager l'utilisation de ce matériau comme électrode (cathode) dans une cellule électrochimique conçu pour sa régénération. Les espèces radicalaires HO[•] pourront être générées indirectement à la surface du maté-

riau, à proximité immédiate des molécules adsorbées, suite à la réduction de l'oxygène dissous en peroxyde d'hydrogène intervenant dans la réaction de Fenton.

Le choix des molécules cibles s'est porté sur deux molécules « modèles » : le bisphénol A et le diclofénac. Ces deux molécules sont dégradables par voie radicalaire et leurs mécanismes de dégradation ainsi que les sous-produits formés sont d'ores et déjà bien détaillés dans la bibliographie scientifique [20, 21]. Le bisphénol A est un perturbateur endocrinien et le diclofénac est un composé (résidu) pharmaceutique. Ce sont des polluants organiques fréquemment retrouvés à de faibles concentrations dans les eaux de surface et en sortie de station de traitements biologiques des eaux usées.

Le document s'articule en sept chapitres. Tout d'abord, le chapitre 1 présente une revue bibliographique des différents sujets d'étude. Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes de régénération d'adsorbants, au développement des procédés d'oxydation avancée avec les mécanismes de réaction et de production des radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, et à la description des matériaux adsorbants sélectionnés : zéolithes hydrophobes et monolithes de carbone ; avec la synthèse des méthodes de régénération par les procédés d'oxydation avancée trouvées sur ces matériaux. Le chapitre 2 présente les techniques expérimentales qui ont permis la caractérisation des matériaux adsorbants, ainsi que les méthodes analytiques pour le suivi des molécules cibles (bisphénol A et diclofénac) et des sous-produits de dégradation. Le chapitre 3 est dédié au développement et à la validation d'une méthode sensible d'analyse de H_2O_2 par polarographie impulsionnelle différentielle pour le suivi de procédé d'oxydation avancée, pour les étapes de régénération, faisant appel à la réaction de Fenton. L'adsorption et la régénération (procédé Fenton et activation persulfate) de zéolithes hydrophobes font l'objet du chapitre 4 et 5 pour respectivement l'élimination du bisphénol A et du diclofénac. Le chapitre 6 concerne l'impact de l'imprégnation du fer sur des zéolithes hydrophobes, pour leur régénération par procédé Fenton-like. Ces travaux ont été réalisés en grande partie au cours d'un stage à Leipzig (Allemagne), au Centre Helmholtz pour la recherche environnementale (UFZ). Finalement, le chapitre 7 a pour but de présenter l'utilisation du monolithe de carbone dans une cellule électrochimique comme cathode, après adsorption de diclofénac, pour pouvoir faire sa régénération par procédé électro-Fenton.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette revue bibliographique s'est attachée à apporter des éléments pour comprendre l'activité des espèces radicalaires pour la dégradation de molécules adsorbées dans la porosité d'un matériau adsorbant en vue de sa régénération. Le raisonnement a été développé en suivant quatre grandes parties :

- 1^{re} partie :** Un panorama des méthodes de régénération trouvées dans la littérature est présenté. Dans ce cadre, les méthodes ont été classées selon deux mécanismes d'action : (i) l'« extraction » de la molécule adsorbée dans la porosité vers le coeur du fluide (ii) la « dégradation » de la molécule adsorbée en des molécules moins adsorbable, voire désorbable. Une description des conditions expérimentales et des performances de régénération y sera présentée.
- 2^e partie :** L'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POA) pour la génération des espèces radicalaires HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$, en vue de la régénération de matériaux adsorbants est détaillée dans cette partie. Après avoir décrit les POA, la formation des radicaux hydroxyle HO^\bullet par la réaction de Fenton sera présentée. La réactivité du radical, ses modes de formation (homogène, hétérogène, électro-Fenton) et son utilisation pour la régénération d'adsorbants seront alors présentés. Une étude similaire sera menée sur la formation du radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$, avec ses mécanismes d'action, son activation par voie thermique et son utilisation potentielle pour la régénération d'adsorbants.
- 3^e partie :** La synthèse bibliographique correspondant à cette partie se concentrera sur les matériaux adsorbants, et notamment sur les zéolithes hydrophobes. Cet aluminosilicate est décrit en détail avec la présentation de sa structure, de ses caractéristiques physico-chimiques et des méthodes de désalumination de la zéolithe permettant de passer d'un matériau hydrophile à hydrophobe. Les propriétés et mécanismes d'adsorption de la zéolithe ont été étudiés, notamment pour l'élimination des micropolluants organiques en phase aqueuse. Une synthèse des

méthodes de régénération de la zéolithe est ensuite présentée en décrivant là aussi les mécanismes et les performances obtenues.

4^e partie : Le monolithe de carbone a également été étudié. Les propriétés d'adsorption de ce matériau sont proches du charbon actif. Dans cette partie, ses caractéristiques physico-chimiques seront décrites. Les méthodes de préparation du monolithe de carbone y seront présentées : revêtement d'une structure composite par une pâte de carbone, ou extrusion de charbon actif en forme de nid d'abeille. Des données expérimentales sur l'adsorption de composés organiques par le monolithe y ont été regroupées. Les méthodes de régénération et leurs mécanismes d'action ont été, là aussi, synthétisés et discutés.

1.1 Méthodes de régénération des matériaux adsorbants

L'adsorption de molécules organiques dans l'eau à la surface de matériaux est un phénomène très étudié dans la littérature scientifique et les procédés d'adsorption sont largement utilisés industriellement [1, 22, 23]. L'affinité des molécules organiques pour le matériau adsorbant va provoquer un transfert de la phase aqueuse vers la surface du matériau, voire à l'intérieur de sa porosité, jusqu'à tendre vers un équilibre thermodynamique de partage. L'accumulation de molécules sur l'adsorbant a pour conséquence de limiter progressivement la capacité d'adsorption du matériau par l'occupation de ses sites d'adsorption [15]. Dans les procédés d'adsorption pour le traitement de l'eau, après un temps d'utilisation du matériau, il est nécessaire de le remplacer ou de le régénérer. Contrairement au remplacement, la régénération des matériaux adsorbants usagés permet de les réutiliser et de prolonger leur durée de vie, et par conséquent d'éviter la production ou la réactivation énergivore de nouveaux adsorbants. Cette phase de régénération doit permettre d'éliminer ou d'extraire les polluants de leurs sites d'adsorption afin de retrouver les capacités d'adsorption du matériau. Un schéma simplifié en figure 1.1 illustre ces différentes étapes pour la mise en œuvre de la régénération.

La première méthode de régénération à échelle commerciale a été réalisée en chauffant des charbons actifs fabriqués à partir d'os d'animaux en 1828 [24]. Les méthodes se sont ensuite développées et diversifiées. Les méthodes de régénération sont aujourd'hui basées sur la désorption (augmentation de la température ou extraction avec un solvant) et/ou sur la décomposition du polluant (procédé chimique,

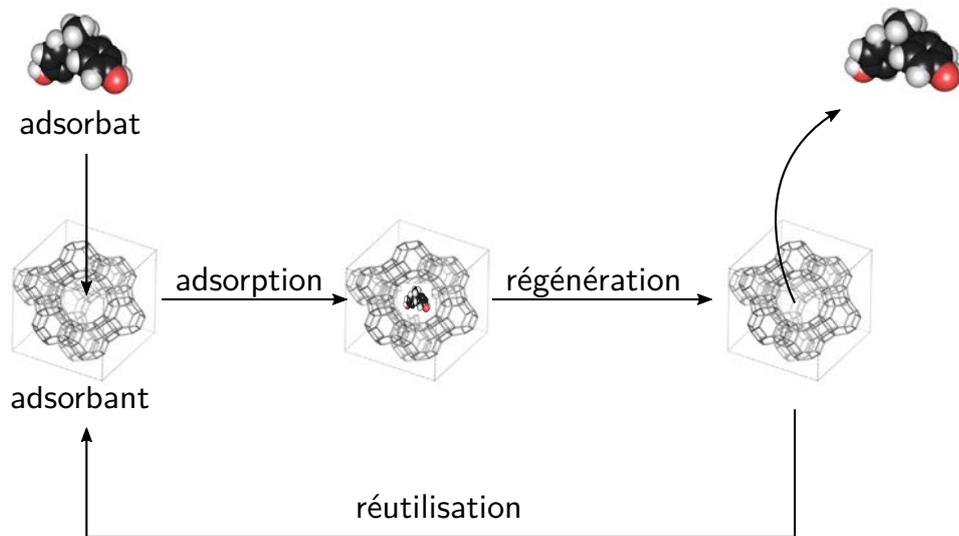


FIGURE 1.1 – Schéma explicatif de la régénération d'un adsorbant saturé par un polluant

électrochimique ou microbiologique). Certaines techniques sont à un stade avancé et sont très employées dans l'industrie, d'autres sont encore au stade de recherche et de développement en laboratoire. Comme il sera vu par la suite, les phénomènes et les mécanismes conduisant à l'adsorption de molécules organiques seront tout d'abord abordés. Ensuite, deux conceptions de la régénération d'un matériau seront exposées : l'une avec l'extraction de la molécule (migration de phase - désorption) et l'autre avec la dégradation de la molécule (changement des propriétés physico-chimiques de la molécule adsorbée). Nous décrirons les mécanismes liés à la régénération du matériau adsorbant. Nous présenterons quelques méthodes de régénération retrouvées dans la littérature associées à ces concepts. La régénération par oxydation indirecte des matériaux adsorbants, que ce soit par voie chimique ou électrochimique, sera développée en détail dans le chapitre 1.2.

1.1.1 Processus d'adsorption

L'adsorption d'une molécule à la surface d'un matériau est liée à la force des interactions mises en jeu. Ainsi, ce phénomène est défini selon deux types de processus : l'adsorption physique ou physisorption (phénomène réversible), l'adsorption chimique ou chimisorption (phénomène irréversible).

L'adsorption physique met en jeu les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation dans les micropores. Elle est ca-

ractérisée par une faible énergie de liaison (inférieure à 40 kJ mol^{-1}). L'adsorption physique se fait sans modification de la structure moléculaire et est réversible. Cela signifie que les molécules adsorbées peuvent être « facilement » désorbées.

L'adsorption chimique est un processus qui résulte de la formation de liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus élevée que dans le cas de la physisorption (supérieure à 40 kJ mol^{-1}). Elle correspond à la formation de liaisons covalentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [25].

La physisorption est un processus spontané qui rassemble des énergies d'interactions électrostatiques et non électrostatiques. Ces dernières sont toujours des forces attractives et regroupent les liaisons hydrogène (plus énergétiques) et les interactions de Van der Waals, par exemple les interactions dispersives de London [26]. Les interactions électrostatiques peuvent être attractives ou répulsives et dépendent des densités de charge présentes sur l'adsorbant et l'adsorbat. Les interactions dispersives induisent une forte attraction entre la surface hydrophobe du matériau et les molécules aromatiques. En contact avec une solution aqueuse, ce type d'interaction est aussi appelé interaction hydrophobe.

Dans les procédés d'adsorption, à l'échelle industrielle, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption. Néanmoins, les deux phénomènes ne sont pas si aisés à distinguer et ils peuvent intervenir simultanément et contribuer conjointement à l'adsorption d'un composé [27]. Dans ce cas, si les molécules adsorbées par physisorption peuvent être désorbées pendant la régénération, celles retenues à la surface par chimisorption seront beaucoup plus difficilement extraites.

L'adsorption étant un phénomène de surface, il est donc nécessaire de maximiser la surface disponible par unité de volume ou de masse de matériau. Une porosité importante permet de développer une surface interne importante également dans le matériau. Pour ces particules poreuses, bien que la force motrice reste les interactions entre molécule adsorbée et surface, l'adsorption est largement contrôlée par différentes étapes de transfert qui vont du transfert de la molécule du cœur de la phase liquide à la surface externe du solide, et du transport dans la porosité, jusqu'à son adsorption sur un site dans la porosité du matériau. Il est possible de segmenter ce phénomène en quatre étapes [28].

1. La diffusion de la molécule de la phase fluide vers la couche limite de diffusion ;

2. Le transfert de la molécule dans le film vers la surface de l'adsorbant : diffusion de film ou diffusion externe ;
3. La diffusion interne : de la surface externe vers l'intérieur de la porosité ;
4. La fixation de la molécule sur le site final d'adsorption.

Ces étapes sont schématisées sur la figure 1.2.

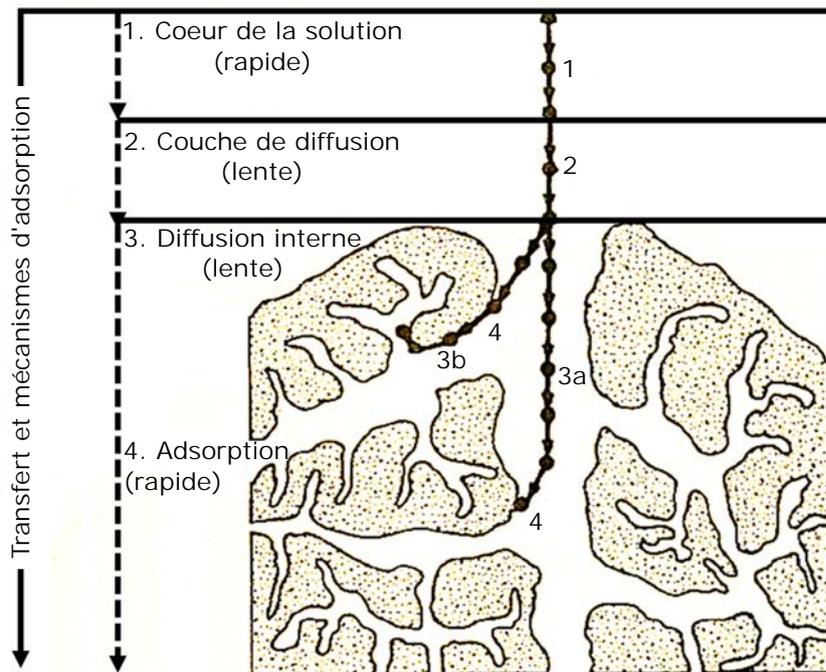


FIGURE 1.2 – Processus d'adsorption d'une molécule adsorbée dans un solide (1) diffusion dans le fluide vers la couche limite de diffusion ; (2) diffusion externe ; (3a) diffusion interne dans la porosité ; (3b) diffusion de surface dans la porosité ; (4) adsorption sur site [28]

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composants du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition. Ainsi, la nature de la texture poreuse (taille, forme et surface des pores) et de la composition chimique de la surface, les caractéristiques de l'adsorbat (forme, taille, charge, solubilité, caractère hydrophobe et aromaticité), les conditions expérimentales (pH, force ionique, température, présence d'autres espèces en solution) sont des facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption d'un soluté [29].

Le transfert de matière dans un milieu poreux est la conséquence de collisions d'une molécule considérée avec d'autres molécules et les parois du solide. Le transfert de masse interne (de la molécule vers le site d'adsorption) est alors gouverné par des mécanismes de diffusion [2, 30, 31]. En fonction des propriétés physiques et géométriques du système, différents mécanismes de diffusion sont possibles [32], comme l'illustre la figure 1.3. La diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen décrivent la

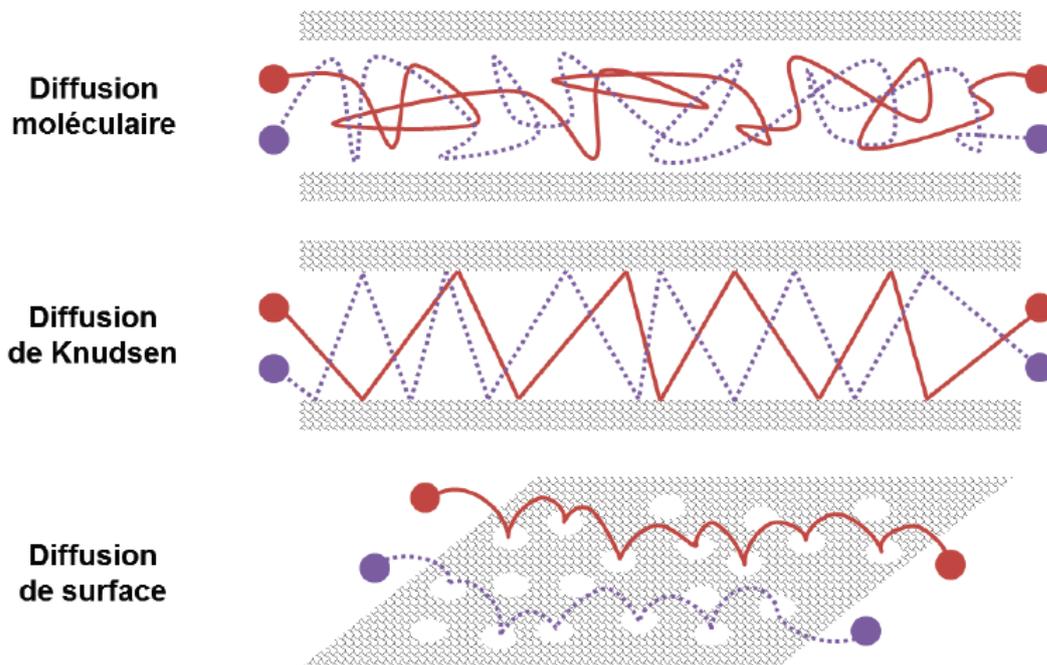


FIGURE 1.3 – Représentation des différents régimes de diffusion : diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen, diffusion de surface [33]

diffusion des molécules en phase fluide dans les pores :

- ❑ Lorsque la résistance au flux de matière dans un milieu poreux provient de la collision entre les molécules, le régime de diffusion dans les pores a lieu par diffusion moléculaire, comme pour une phase fluide sans solide. Le solide apporte seulement une contrainte sur le fluide.
- ❑ Dans le cas d'un gaz, les molécules sont relativement espacées. Dans ce cas, les collisions avec les parois des pores peuvent être plus fréquentes qu'entre les molécules elles-mêmes. Ce qui provoque une diminution du coefficient de diffusion effectif. On parle de régime de diffusion de Knudsen. Dans le cas d'un

liquide, les interactions entre les molécules sont trop nombreuses et ce régime n'est pas possible [34].

L'interaction entre le solide et les molécules diffusantes peut être à l'origine d'un phénomène de diffusion en phase adsorbée appelée diffusion de surface. Entre les états soluté et adsorbat, la molécule peut passer par une énergie intermédiaire ne permettant pas sa désorption, mais le passage d'un site d'adsorption à l'autre [35]. La diffusion de surface est un processus activé dont la dépendance vis-à-vis de la température est décrite par une équation de forme Arrhenius. Lorsque les pores sont du même ordre de grandeur que les molécules, les molécules sont plus ou moins physiquement liées à la surface. On parle alors de régime de diffusion configurationnelle. Dans ce régime de diffusion, le transfert des molécules a uniquement lieu par diffusion de surface.

Le transfert de matière (coefficient de diffusion effectif $D_{i,eff}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans un milieu poreux peut se faire selon les trois régimes décrits ci-dessus. Le régime dominant est fonction des propriétés physiques du milieu et principalement du rapport entre le diamètre des pores d_p et le diamètre des molécules d_m . L'influence de ce rapport sur les différents régimes de diffusion est représentée sur la figure 1.4 [36]. Les frontières

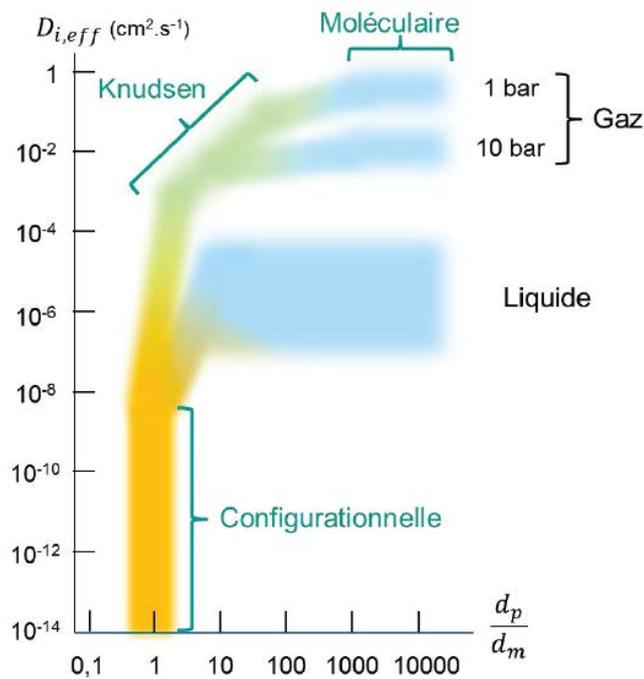


FIGURE 1.4 – Diagramme représentant la variation de la diffusion ($D_{i,eff}$) en fonction du rapport entre le diamètre des pores (d_p) et le diamètre des molécules (d_m) [36]

entre les différents régimes de diffusion ne sont pas clairement établies et sont dépendantes des systèmes. Dans certains systèmes, on utilisera une combinaison des différents régimes de diffusion. Pour une phase liquide dans un solide, le régime de diffusion de Knudsen n'étant pas possible, le processus de diffusion se fera par diffusion moléculaire et/ou diffusion de surface. Lorsque la taille des pores est grande devant la taille des molécules, on considère généralement la diffusion de surface comme négligeable devant la diffusion moléculaire.

1.1.2 Mécanismes de régénération des matériaux adsorbants

Le transfert d'un adsorbat de la phase aqueuse vers le site d'adsorption est régi par des mécanismes de diffusion dans la porosité qui vont être plus ou moins favorables selon les conditions (taille moléculaire et taille de pore, charge(s) électrostatique(s), etc.). Cela signifie que pour régénérer un matériau adsorbant, c'est-à-dire libérer un site d'adsorption, il faut se placer dans des conditions pour compenser et même dépasser les forces d'interaction entre les molécules adsorbées et la surface. Dans ce cas, deux options sont envisageables :

- soit extraire les molécules adsorbées vers un nouveau fluide par le changement du rapport d'affinité fluide/adsorbat/adsorbant ou la rupture des liaisons permettant l'adsorption du composé ;
- soit modifier chimiquement la molécule adsorbée (oxydation, réduction, protonation, etc.) afin de changer son affinité vis-à-vis du support, mais aussi vis-à-vis du solvant. En utilisant cette voie de désorption, le matériau peut lui-même être impacté et ses propriétés physico-chimiques irrémédiablement différentes à l'issue de l'étape de régénération.

Les méthodes de régénération sont donc classées en deux catégories : les méthodes par désorption et les méthodes par dégradation. Il est possible de voir, en figure 1.5, un arbre technologique développé [6]. Parmi les méthodes de régénération par désorption, sont regroupées les méthodes qui vont utiliser l'énergie thermique (vapeur, micro-ondes) ou non thermique (solvant, fluide supercritique). Les méthodes de régénération par décomposition comprennent, quant à elles, des méthodes microbiologiques, chimiques, électrochimiques ou par ultrasons qui doivent permettre la dégradation de l'adsorbat dans la porosité. Les méthodes utilisant l'oxydation indirecte (chimique et électrochimique) seront particulièrement détaillées au chapitre 1.2 comme dit précédemment.

1.1.3 Désorption d'une molécule

La méthode est basée sur le transfert de la molécule adsorbée à la surface poreuse de l'adsorbant vers le cœur de la solution (ou un autre fluide). Il a été rapporté précédemment que les forces d'adsorption mises en jeu par physisorption sont de quelques kilojoules. Cette réaction d'adsorption exothermique est possiblement réver-

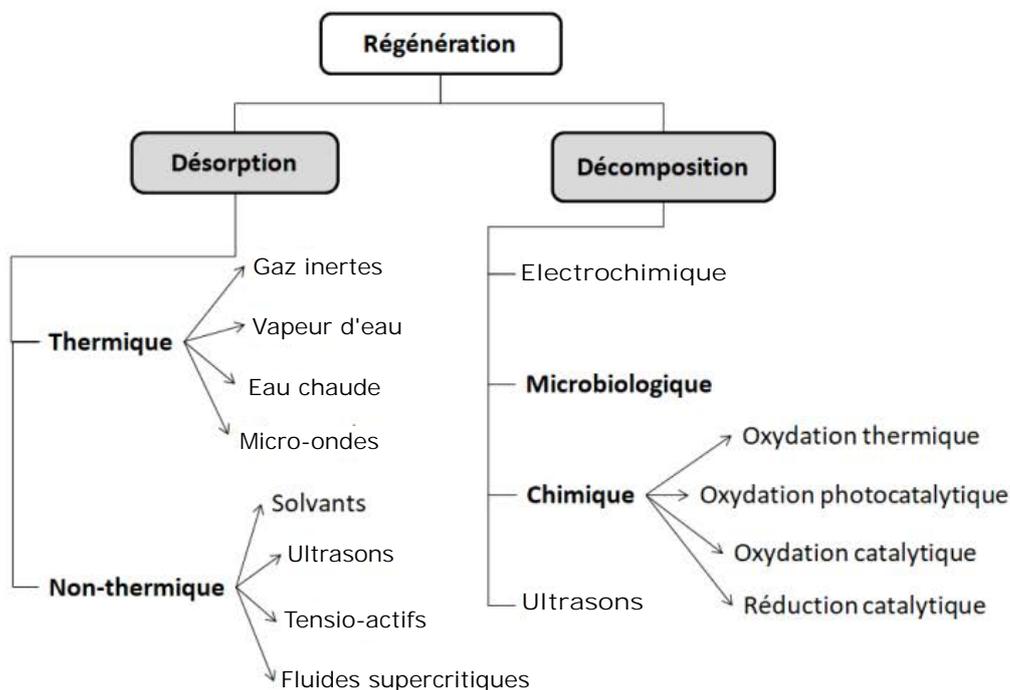


FIGURE 1.5 – Techniques développées pour la régénération d'un adsorbant [6]

sible si une énergie capable de compenser ces forces d'adsorption est apportée au système [37]. L'énergie peut être d'origine thermique, pour réaliser l'excitation des liaisons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant (chauffage, polarisation électrique, micro-ondes). Elle peut aussi être de nature chimique avec l'immersion de l'adsorbant dans une phase pouvant changer la chimie de la molécule (extraction par solvant), en changeant la chimie du matériau (changement du pH de surface) ou bien en utilisant le matériau pour la génération d'espèce entraînant la désorption du composé adsorbé (formation de bulles de gaz par électrochimie).

1.1.3.1 Régénération par voie thermique

1.1.3.1.1 Désorption par énergie thermique

Pour la désorption, l'une des voies les plus utilisées industriellement est la régénération thermique qui va permettre une désorption accélérée de l'adsorbant, des composés préalablement adsorbés [38]. Pour des cas impliquant uniquement la désorption, et aucune dégradation des molécules organiques, le processus utilise des températures faibles, inférieures à 105 °C. La température doit néanmoins permettre

une évaporation de l'eau d'imprégnation. Chern *et al.* [39] ont travaillé sur l'adsorption et la désorption de composés colorants (rouge, jaune et jaune moutarde - Sumitomo Chemical Corp., Japon) par un charbon actif en faisant varier la température de 15 à 50 °C de la phase liquide en contact avec l'adsorbant. Ils ont ainsi montré que la phase aqueuse, même en étant chauffée jusqu'à 50 °C, ne permettait pas une désorption significative du colorant jaune préalablement absorbé, pour une capacité d'adsorption à l'équilibre de $Q_e = 1179 \text{ mg g}^{-1}$.

La majorité des études s'attarde davantage sur la régénération à haute température (de 700 à 1000 °C) en présence de gaz inertes (N_2) ou oxydants (vapeur d'eau ou CO_2) [40]. Travailler à haute température et atmosphère oxydante, permet une désorption (transfert du polluant vers la phase gazeuse) des composés, mais aussi une décomposition des molécules désorbées [41-43]. Il est donc difficile de classer cette méthode de régénération parmi les techniques de désorption, mais plutôt parmi les techniques de régénération par dégradation, qui seront abordées par la suite. Néanmoins, même à haute température, la voie thermique est classée habituellement comme méthode par désorption [24] et c'est la raison pour laquelle cette méthode est présentée ici.

Dans cette méthode, les adsorbants sont régénérés dans des fours et les polluants désorbés, ainsi que les sous-produits d'oxydation thermique, sont rejetés dans l'air [42, 44]. Deux étapes sont généralement utilisées dans la régénération thermique [38]. La première est une pyrolyse réalisée à 800 °C pendant 1 heure sous atmosphère inerte N_2 . La seconde est une étape oxydante avec l'ajout de vapeur d' H_2O pendant une durée de 0 à 60 min pour effectuer une gazéification contrôlée. Les conditions opératoires sont similaires à celles de la production des charbons actifs avec l'activation par voie physique. Cette méthode de régénération possède l'inconvénient de dégrader l'adsorbant. Il en résulte une perte de masse à chaque cycle estimée entre 10 % et 15 % qu'il faut remplacer par de nouveaux charbons actifs [45].

Sabio *et al.* [46] ont étudié la régénération d'un charbon actif ayant adsorbé du *p*-nitrophénol par un traitement thermique. Pour des températures allant jusqu'à 400 °C pour la régénération, environ 60% du *p*-nitrophénol est éliminé. Pour des températures supérieures à 650 °C, la quantité de polluant éliminée est supérieure à 90%. Malgré de bonnes performances à haute température, la régénération totale du matériau n'est pas observée. Des résultats expérimentaux ont montré que des charbons actifs perdaient une partie de leurs caractéristiques de porosité et de surface lorsqu'ils étaient chauffés à 800 °C dans des conditions inertes. Les charbons actifs régénérés présen-

taient des surfaces BET comprises entre 669 et 970 m² g⁻¹ et des volumes de micropores allant de 0,302 à 0,381 mL g⁻¹. Cela représente entre 64 et 93% et entre 77 et 97% de la surface et du volume de micropores du matériau initial [38].

Le but de la régénération est de restaurer au maximum le réseau poreux et d'altérer le moins possible les propriétés physico-chimiques de surface des adsorbants. Ce qui n'est pas possible avec cette méthode. La méthode thermique altère les propriétés du charbon actif au fur et à mesure des cycles de régénération [2]. Ce constat fait de cette méthode une technique souvent décriée et difficile à mettre en place sur plusieurs cycles d'adsorption/régénération.

1.1.3.1.2 Désorption par irradiation micro-ondes

Une autre méthode de régénération par voie thermique est l'irradiation par micro-ondes d'adsorbants saturés en polluants [47]. Cette technique est basée sur la capacité à pouvoir chauffer ou plus exactement exciter les liaisons sur le plan moléculaire. La méthode conduit à des réactions thermiques rapides et homogènes à l'interface molécule/adsorbat permettant la désorption des composés [48].

L'emploi des micro-ondes est très efficace notamment sur les molécules d'eau qui par leur excitation et leur entraînement, vont permettre la désorption de la molécule adsorbée. La déshydratation de zéolithe a été très largement étudiée [49-51]. Il a été démontré que les micro-ondes interagissent avec les molécules d'eau adsorbées permettant la désorption de celles-ci selon une vitesse répondant à une cinétique de premier ordre dont les valeurs α , selon les conditions expérimentales $P = 50 - 150\text{W}$ varient de 93 à 271 s⁻¹. Hashisho et *al.* [52] ont montré que dans le cas de fibres de charbon actif utilisées comme adsorbant la polarité de l'adsorbat n'a pas d'influence significative sur la régénération sous micro-ondes. Celle-ci est efficace, aussi bien pour les composés apolaires que polaires, car la désorption est contrôlée par les pertes diélectriques du charbon actif lui-même.

Dans une étude expérimentale, Foo et *al.* [53] ont utilisé un four à micro-ondes domestique modifié et utilisant une puissance de 600 W et une fréquence de 2,45 GHz pour régénérer un charbon actif sous atmosphère inerte (N₂). Il a été démontré que, dans ces conditions, 2 à 3 minutes étaient suffisantes pour régénérer un charbon actif ayant adsorbé du bleu de méthylène. Les auteurs ont pu vérifier sur cinq cycles d'adsorption/régénération que le charbon actif conservait de 75 à 77% de sa capacité d'adsorption initiale ($Q_{max} = 383\text{ mg g}^{-1}$ selon modèle de Langmuir). D'autre part, Liu

et *al.* (2004) ont mené une étude similaire en utilisant une puissance plus importante de 800 W et ils ont montré l'efficacité des micro-ondes pour désorber et dégrader du pentachlorophénol adsorbé dans un charbon actif [54]. La formation de sous-produits de dégradation a été mise en évidence par la détection de molécules par chromatographie liquide. Il a également été constaté une minéralisation des composés. Ces résultats montrent que, dans ces conditions d'expérimentation, la méthode n'est pas uniquement basée sur la désorption des molécules organiques, mais se rapproche du principe de régénération par dégradation des composés adsorbés. Cette conclusion est similaire à celle tirée pour la régénération thermique à haute température. De plus, il a été confirmé que le charbon actif était réutilisable sur plusieurs cycles avec des capacités d'adsorption pouvant être supérieure au charbon vierge. L'explication est une activation du charbon actif lors de l'irradiation par micro-ondes (création de pores par oxydation de la surface), qui se traduit avec une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux (microporosité) [47, 55].

La régénération par micro-ondes présente certains avantages par rapport aux autres techniques, tels qu'un chauffage direct de la phase adsorbée et donc une meilleure efficacité, la possibilité de chauffage sélectif et rapide pour atteindre la désorption. Cependant, elle possède l'inconvénient de demander un environnement d'application contraignant (source de micro-ondes à grande échelle) et de modifier le matériau adsorbant [48, 54].

1.1.3.2 Régénération par voie non thermique

Dans ce paragraphe, nous allons chercher à présenter des méthodes n'utilisant pas l'énergie thermique pour pouvoir désorber la molécule de son site d'adsorption. Il sera vu des méthodes plutôt d'ordre chimique par le changement de la solubilité de la molécule adsorbée dans le solvant ou des propriétés chimiques locales dans l'environnement de la molécule adsorbée (comme par exemple le pH ou la salinité).

1.1.3.2.1 Désorption par extraction dans un solvant

Dans les méthodes de régénération par désorption non thermique la plus répandue est celle utilisant les solvants. La régénération par l'utilisation de solvant est une alternative qui présente des avantages : elle peut être réalisée *in situ* et l'adsorbant n'est pas impacté par le changement de phase (pas de perte ni de changement physique)

[56].

L'une des méthodes utilisées est basée sur le changement du pH dans la porosité de l'adsorbant. La variation de pH entraîne un déséquilibre entre la surface et la forme ionisée de la molécule adsorbée, rendant le processus d'adsorption défavorable. Par exemple, ce procédé a été utilisé dans une étude sur la désorption du phénol d'un charbon actif [57]. L'adsorbant a tout d'abord été saturé par une solution de phénol ($[C]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_{max} = 49,72 \text{ mg g}^{-1}$). Le charbon est ensuite récupéré et mis dans une solution d'hydroxyde de sodium, avec des concentrations allant de $[\text{NaOH}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ à $0,30 \text{ mol L}^{-1}$, pendant deux heures. La désorption du phénol varie parallèlement à la concentration en NaOH avec des rendements de 25 à 61%. Le maximum de désorption est atteint pour une valeur de $[\text{NaOH}] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ et reste stable même avec l'augmentation de la concentration en HO^- .

Une autre méthode repose sur l'extraction par un solvant organique pour lequel la molécule adsorbée va posséder une plus grande affinité. Les adsorbats sont transférés de la surface vers le coeur du solvant. L'acétone et le méthanol sont deux des solvants les plus couramment utilisés pour la régénération des matériaux chargés de composés organiques. Les deux sont capables de dissoudre une large gamme de produits organiques. Par exemple, l'utilisation de l'acétone et du méthanol pour la régénération de phénol adsorbé sur du charbon actif a été expérimentée [56], et des taux de 85,7% pour l'acétone et de 70,6% pour le méthanol ont été déterminés pour la récupération des capacités d'adsorption initiales. L'utilisation sur dix cycles de l'acétone a montré une perte de capacité de 30% [58] tandis qu'après quatre cycles avec le méthanol, la capacité de régénération était maintenue [56]. Cela démontre que l'usage de solvants permet de désorber une partie des composés, mais l'accessibilité de certaines molécules adsorbées peut être difficile. L'action du solvant peut être limitée du fait de la forte interaction entre la molécule et la surface du matériau, ou de la présence de gaz dans la porosité du matériau, qui restreint l'accessibilité du solvant pour la molécule adsorbée [59].

La désorption par extraction a l'avantage d'être simple d'emploi puisqu'elle ne met en jeu que des solvants (acide/base ou solvant organique). L'un des inconvénients de cette méthode réside dans le fait que la régénération peut être incomplète et que le polluant se retrouve dans un solvant qu'il faudra ensuite traiter.

1.1.3.2.2 Désorption par extraction dans des fluides supercritiques

Il est également possible d'utiliser une régénération par extraction dans des fluides supercritiques (souvent le CO₂) pour la désorption de composés adsorbés. Dans ce processus, un gaz est chauffé à une pression donnée pour atteindre son point critique. La masse volumique du fluide est à un intermédiaire entre le gaz et le liquide permettant la dissolution des composés organiques.

Cette méthode s'est avérée efficace pour la désorption de molécules organiques dans des charbons actifs. Les avantages de prendre le CO₂ comme agent de désorption sont, tout d'abord, qu'il n'y a aucune altération du matériau adsorbant. Ce solvant apolaire va également pénétrer préférentiellement dans la porosité et déplacer l'eau préalablement imprégnée et adsorbée dans le matériau. Heidari *et al.* (2013) ont immergé un charbon actif sous 55 °C et 140 bar de CO₂ pour régénérer l'adsorbant ayant préalablement capturé des molécules de cyclohexane. Une régénération à hauteur de 68% en capacité d'adsorption a été estimée [60]. En outre, pour un autre matériau, le métasilicate de magnésium, une expérience similaire a été menée pour la désorption du cholestérol à 40 °C et 241 bar [61]. La régénération est réalisée dans une solution à 10% d'éthanol dans le CO₂ en phase supercritique. L'exploitation des équilibres d'adsorption (selon le modèle de Langmuir) a montré une augmentation des capacités maximales d'adsorption avec $Q_{max\ 1} = 13,6\ \mu\text{mol g}^{-1}$ et $Q_{max\ 2} = 20,5\ \mu\text{mol g}^{-1}$ avant et après régénération, respectivement. Cette observation est expliquée par l'activation ou la réactivation de l'adsorbant (augmentation de la porosité et de la surface spécifique). Dans ces conditions, les caractéristiques du matériau sont modifiées et il peut être délicat de déterminer si le matériau est régénéré par désorption des polluants ou par la création de nouveaux sites d'adsorption.

Pour conclure, la méthode est intéressante du point de vue de l'accessibilité de la molécule pour la désorption. Elle demande néanmoins des conditions de manipulations pouvant être difficiles à mettre en œuvre (manipulation sous haute pression).

1.1.3.2.3 Désorption par méthodes électrochimiques

La figure 1.6 illustre les différentes méthodes pour régénérer un matériau adsorbant, placé dans une cellule électrochimique entre deux électrodes. Le matériau adsorbant peut être mis en œuvre dans un système dans lequel soit il est placé entre les deux électrodes, soit il constitue lui-même une des deux électrodes. Plusieurs phé-

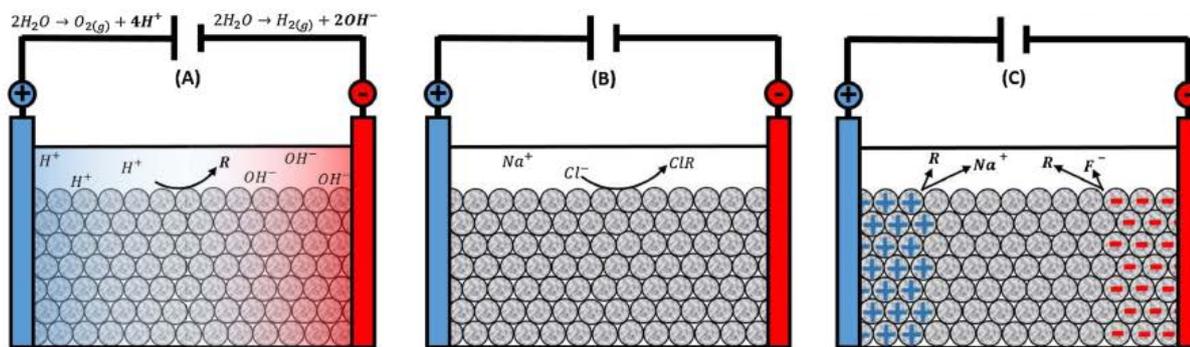
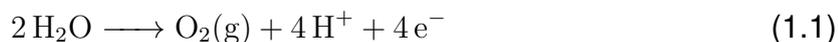


FIGURE 1.6 – Représentation des différents mécanismes de désorption de molécule adsorbé sur un adsorbant placé entre deux électrodes par électrochimie (a) désorption due au changement de pH (b) désorption due au changement local de la salinité permettant une réaction avec des espèces ionisées (c) électro-désorption d'espèces chargées [4]

nomènes sont possibles. Il peut y avoir de la désorption par changement de pH à la surface du matériau et dans sa porosité due à l'électrolyse de l'eau (figure 1.6(a)). Une modification de la salinité de la solution (par le flux de migration entre les électrodes) va également permettre la désorption des composés (figure 1.6(b)). Enfin, il est possible d'obtenir de l'électro-désorption de molécules ionisées par la polarisation de la surface ou du champ électrique (figure 1.6(c)).

Concernant la désorption de molécules par le changement de pH (figure 1.6(a)), dans une cellule électrochimique, des électrons migrent entre deux électrodes permettant la polarisation des électrodes (anode et cathode) lors de la mise sous courant électrique. L'électrolyse de l'eau à ces électrodes permet la formation d'espèces gazeuses, d'ions hydroxyde et hydronium. Il se produit donc l'oxydation de l'eau à l'anode (équation 1.1) avec la formation de proton H^+ et de dioxygène. Et, la réduction a lieu à la cathode (équation 1.2) avec la formation d'ion hydroxyde HO^- et de dihydrogène.



Les changements locaux de pH vont déséquilibrer les interactions d'adsorption entre la molécule adsorbée et la surface. Il est ainsi possible de faire désorber la molécule. Karimi-Jashni et Narbaitz [62] ont travaillé sur la régénération d'un charbon actif ayant adsorbé du phénol par ce type de traitement. Dans une cellule électrochimique à com-

partiments séparés, du côté de la cathode, à pH 12, la régénération du matériau était 30 % plus grande que dans celui de l'anode à un pH de 2. L'interprétation de cette observation met en avant la dissociation du phénol à pH 12 sous forme d'ion phénolate, qui se désorbe dû à la répulsion électrostatique entre l'espèce anionique et les groupements anioniques du charbon actif [63]. La production d'ion hydroxyde HO^- permet d'augmenter la solubilité de nombreux composés organiques adsorbés avec l'augmentation du pH (déprotonation des fonctions carboxyliques, etc.) [64]. *A contrario*, la diminution du pH à l'anode diminue la solubilité de ces composés et neutralise la majorité des groupements fonctionnels du charbon actif. La conclusion est que des pH élevés seront le plus souvent favorables à la désorption d'une majorité de composés organiques. En effet, cette tendance est corroborée par Berenguer *et al.* (2010) [65]. À pH élevés, la désorption était favorisée par la solubilité accrue des contaminants et par la répulsion électrostatique amplifiée entre les composés ionisés et la surface de l'adsorbant. L'oxydation électrochimique de l'adsorbant peut conduire jusqu'à 91 % de régénération du charbon actif pour le bleu de méthylène par l'électrolyse de l'eau [66].

De manière similaire, la migration des espèces ioniques issues de la solution d'électrolyte support peut entraîner une déstabilisation des interactions molécules-surface (figure 1.6(b)). Par exemple, Zhang *et al.* [67, 68] ont travaillé avec l'électrolyte support de chlorure de sodium. Lors de l'application d'un courant dans la cellule électrochimique contenant du charbon actif chargé en phénol, la formation de phénolate de sodium est détectée à la cathode. Le mécanisme de régénération électrochimique du charbon actif saturé de phénol montre que la molécule est d'abord désorbée de la surface du charbon actif. Sous l'influence du champ électrique, Na^+ migre vers la cathode pour former le phénolate de sodium qui est difficilement adsorbable par le charbon actif. Cette espèce est très soluble dans l'eau et permet sa désorption dans la phase aqueuse. La régénération du matériau à la cathode était de l'ordre de 86 %, et d'après l'étude, 20 % supérieure à celle du matériau près de l'anode, en contact avec l'ion chlorure.

La dernière méthode est qualifiée par le terme électro-désorption (figure 1.6(c)) et permet de désorber les espèces ioniques par polarisation. Ainsi, l'adsorption et la désorption du toluène ont été étudiées par polarisation en courant cathodique et anodique du charbon actif [69]. La désorption du toluène en solution est proche de 99 % par rapport à sa concentration initiale ($[C]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$) sans détérioration significative du matériau et en utilisant des cycles d'adsorption/régénération successifs.

L'emploi d'un courant polarisant le matériau pour la désorption peut dans un sens

accélérer la désorption et permettre de franchir les différentes étapes par les forces électrostatiques de répulsion appliquées. Cependant, l'application d'une polarisation positive peut ne pas rester sans effet sur la texture poreuse du matériau. Dans le cas du charbon actif, une augmentation du volume poreux et de la distribution en taille des pores a été observée, et ceci même si le potentiel appliqué restait en dessous du potentiel d'oxydation du carbone. Han *et al.* [70] retrouvent dans leur étude une augmentation de la surface spécifique BET de $1335 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $1561 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ avec l'augmentation du potentiel de travail 0 mV à 600 mV. Ce changement de texture aboutit à l'accélération de la cinétique d'adsorption et des capacités d'adsorption, ce qui fausse les taux de régénération calculés.

Synthèse sur la régénération par désorption

De nombreuses études ont porté sur la régénération de matériaux adsorbants (particulièrement sur charbon actif) par des méthodes de désorption. Les méthodes peuvent s'avérer plutôt efficaces pour certaines molécules. Quelques performances de régénération ont été regroupées dans le tableau 1.1. Le mécanisme d'action est le même dans toutes ces méthodes. Il s'agit de permettre le transfert de la molécule adsorbée, par changement d'affinité ou rupture des liaisons d'adsorption, du site d'adsorption vers le cœur du fluide. Cependant, la séparation entre les mécanismes de désorption et de dégradation des molécules est parfois difficile à discerner pour ces méthodes. En effet, dans des conditions sévères, notamment pour les méthodes thermiques à fortes énergies, la désorption des molécules peut être due à leur dégradation par oxydation dans la porosité. Il peut être aussi observé une dégradation de l'adsorbant par une oxydation de la surface.

Tableau 1.1 – Synthèse d'articles scientifiques sur la régénération d'adsorbants par désorption (CA : Charbon Actif, Q_e et Q_m : capacité d'adsorption du polluant respectivement à l'équilibre ou maximale selon Langmuir R (%) : efficacité de la méthode de régénération)

Composé	Adsorbant	Technique	Conditions	R (%)	Réf.
<i>p</i> -nitrophénol	CA	therm. ^a	$Q_e = 100 \text{ mgPNP g}_{CA}^{-1}$, $T = 500 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 15 - 25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	52-79	[71]
<i>p</i> -nitrophénol	CA	pyrolyse	$Q_m = 185 \text{ mgPNP g}_{CA}^{-1}$, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_{N_2} = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	76	[46]
diclofenac	CA	hydro. ^b	$Q_e = 1 \text{ mgDCF g}_{CA}^{-1}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$	100	[72]
phénol	CA	pyrolyse	$Q_e = 0,211 \text{ g g}^{-1}$, $T = 1123 \text{ K}$, $r = 20 \text{ K min}^{-1}$	90	[73]
bleu méthylène	zéolithe	therm.	$Q_e = 1,7 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, $T = 540 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$	60	[3]
promethazine	CA	μ -ondes	$Q_e = 100 \text{ mgPMET g}_{CA}^{-1}$, $T = 200 - 500 \text{ }^\circ\text{C N}_2$, $t = 1 \text{ h}$	40	[74]
acide salicylique	CA	μ -ondes	$[C] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$, $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2000 \text{ W}$, $F = 2450 \text{ MHz}$	95	[75]
phénol	CA	μ -ondes	$Q_e \approx 0,130 \text{ g g}^{-1}$, $P = 850 \text{ W}$, $F = 2450 \text{ MHz}$	70-80	[54]
phénol	CA	solvant	$Q_e = 0,2 \text{ g g}^{-1}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$	78	[56]
toluène	CA	CO ₂ super	$[C] = 1,74 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 318 \text{ K}$, $P = 157 \text{ atm}$	85	[76]
cyclohexane	CA	CO ₂ super	$Q_m = 0,536 \text{ g g}^{-1}$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 140 \text{ bar}$	68	[60]
diclofenac	CA	électr. ^c	$Q_m = 0,7 \text{ mmol g}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,01 \text{ M}$, $I = -10 \text{ mA}$	12	[77]

^a thermique

^b hydrothermal

^c électrochimique

1.1.4 Désorption associée à une réaction chimique de la molécule adsorbée

Une régénération du matériau adsorbant est envisageable suite à la décomposition des molécules adsorbées. Ces dernières vont former des sous-produits de dégradation qui seront désorbés de la surface poreuse. En cas d'oxydation avancée, une minéralisation des composés organiques est même possible. La figure 1.7 schématise ce concept. La dégradation de molécules (illustrées par des cercles rouges) permet la formation d'autres molécules (cercles verts, bleus et violets) qui vont migrer dans la porosité pour être désorbées en phase aqueuse. La force motrice est alors le changement physico-chimique de la structure moléculaire qui entraîne sa désorption par diffusion et par dissolution dans la phase liquide externe. Finalement, le matériau est ainsi régénéré et sa capacité d'adsorption restaurée. Un processus idéal serait d'utiliser une méthode qui ne dégrade pas l'adsorbant. En effet, les méthodes employées peuvent altérer fortement la composition chimique et les propriétés physiques du solide (augmentation ou diminution de la surface spécifique par exemple, oxydation de la surface avec un développement de groupement acide, etc.). L'impact, selon les méthodes étudiées, sera donc décrit. Trois groupes seront présentés successivement : microbiologiques, ultrasons et chimiques (oxydation directe). A cette liste il faut ajouter les procédés d'oxydation indirecte, mais ce sujet sera traité plus en détail par la suite.

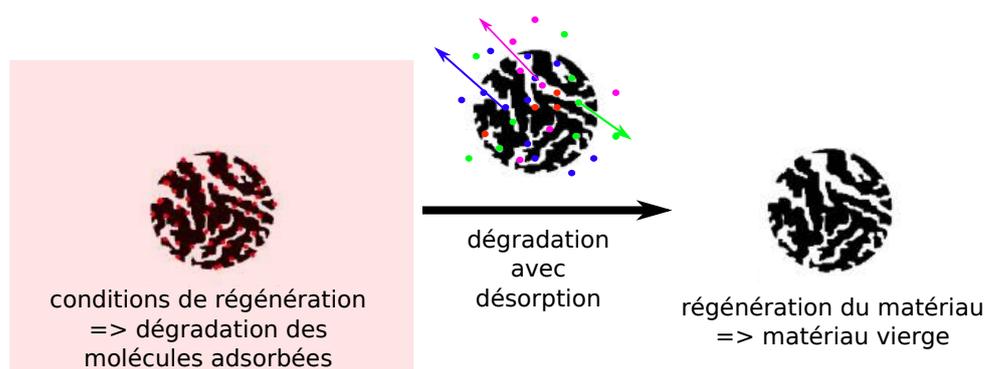


FIGURE 1.7 – Principe de la dégradation d'une molécule adsorbée sur un matériau adsorbant pour sa régénération

1.1.4.1 Biorégénération

La biorégénération peut restaurer la capacité d'adsorption d'un adsorbant chargé de composés organiques grâce à l'action de micro-organismes. Ces derniers vont utiliser les composés organiques désorbables comme substrat organique pour finalement les décomposer en molécules ou ions plus simples, tels que le CO_2 , le méthane et Cl^- [5, 78, 79]. Les conditions pour le développement microbien optimal dépendent de la température, des niveaux d'azote et de phosphore disponibles, les niveaux d'oxygène dissous, les rapports stœchiométriques microbiens/substrat et le temps de résidence dans le réacteur.

Une étude applicative [80] a été menée sur la régénération de plusieurs charbons actifs (activés par voie thermique ou chimique) saturés en phénol ($Q_0 = 138 \text{ mg g}^{-1}$ à 170 mg g^{-1}) à 25°C , $[\text{O}_2] = 4 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH} = 4,6$ à $7,2$. La biorégénération a atteint des taux importants allant de 58 à 94% pour des temps de biorégénération de 24 à 72 h. L'efficacité du procédé peut cependant être variable selon la molécule adsorbée et requérir de longues périodes de contact. En effet, dans une étude sur un charbon actif en grain, un colorant acide orange 7 ($Q_{max} = 192 \text{ mg g}^{-1}$) a été adsorbé pour atteindre après 264 heures, une régénération de 15% [81].

Un effet synergique peut être observé entre les phénomènes de sorption et de biodégradabilité [82, 83]. Deux hypothèses différentes ont été rapportées sur les mécanismes de la biorégénération. Des travaux suggèrent que les micro-organismes étant trop larges pour pénétrer dans la structure poreuse, leur dégradation est provoquée par leurs exo-enzymes [84, 85]. Ces biomolécules diffusent jusqu'à la microporosité, où elles réagissent avec les adsorbats et favorisent leur désorption par gradient de concentration dans le coeur du fluide. D'autres travaux réfutent cette théorie, assurant que les exoenzymes sont trop volumineuses pour atteindre les micropores où la plupart des adsorbats sont retenus [81]. Actuellement, la théorie communément admise assure que les adsorbats doivent être désorbés et diffusés au coeur de la solution par gradient de concentration, dans laquelle sont localisés les micro-organismes (ou leurs exo-enzymes) qui vont pouvoir les dégrader [86, 87].

1.1.4.2 Régénération par les ultrasons

Une autre méthode de régénération utilise les ultrasons. Depuis 1990, les ultrasons ont été employés pour détruire les contaminants organiques présents dans l'eau [88].

En comparaison avec d'autres traitements, la dégradation sonochimique présente des avantages importants, tels que la sécurité, la propreté sans causer de pollutions secondaires (changement thermique, pH, salinité) des eaux [89, 90]. Les ultrasons agissent par le biais du phénomène de cavitation. La cavitation peut être définie comme le phénomène de croissance et d'implosion de microbulles dans l'eau, se produisant dans un intervalle de temps de quelques millisecondes. L'effondrement de ces bulles crée des conditions extrêmes, telles que températures et pressions élevées à l'interface locale de la bulle. Ces conditions extrêmes peuvent briser les liaisons chimiques de H_2O et générer des espèces hautement réactives telles que les radicaux d'oxygène O^\bullet , hydroxyle HO^\bullet , hydrogène H^\bullet et hydroperoxyde HO_2^\bullet qui permettent l'attaque des polluants organiques comme par exemple du phénol présent dans le milieu [91].

Juang *et al.* [92] ont mené une étude sur l'adsorption et la désorption du phénol sur des charbons actifs en grain régénérés par ultrasons. Les conditions étaient une température de 25 °C avec une puissance des ultrasons de 46-133 W et une fréquence de 48 kHz. L'application des ultrasons a permis d'obtenir une régénération du matériau de 70% des capacités d'adsorption initiale du phénol qui était à $Q_{max} = 2,90 \text{ mol kg}^{-1}$. La technique est puissante, mais présente des limites quant à la modification des sites d'adsorption. Il a été montré que l'utilisation des ultrasons avait un impact sur la porosité de l'adsorbant avec une réduction de la surface spécifique BET $S_{BET} = 732 \text{ g m}^{-2}$ et du volume poreux $V_{pore} = 0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ avant régénération, qui diminue pour atteindre $S_{BET} = 653 \text{ g m}^{-2}$ et $V_{pore} = 0,42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ après régénération.

1.1.4.3 Régénération par oxydation directe

La littérature concernant la régénération d'adsorbant en utilisant des oxydants chimiques tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ou le permanganate de potassium, est riche. Il s'agit ici d'utiliser les propriétés oxydantes de ces éléments pour les faire réagir la molécule adsorbée. Le tableau 1.2 présente les potentiels d'oxydo-réduction de plusieurs agents chimiques. Il y apparaît que l'ozone possède un des potentiels les plus importants, ce qui en fait un agent chimique de choix pour l'oxydation de composés adsorbés.

L'utilisation d'un flux d'ozone gazeux (pur ou en mélange O_2/O_3) dans la colonne d'adsorption (ozone en phase liquide) permet l'oxydation des solutés adsorbés [95, 96]. Le mécanisme d'action est le suivant : le gaz oxydant est chimisorbé sur la surface du matériau et il réagit ensuite avec les adsorbats, qui sont les plus oxydables.

Tableau 1.2 – Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide [93, 94]

Oxydant	Réaction	E° (V _{/ESH})
O ₃ (ozone)	$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2O + O_2$	2,07
H ₂ O ₂ (peroxyde d'hydrogène)	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,77
MnO ₄ ⁻ (ion permanganate)	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2(g) + 2 H_2O$	1,67
Cl ₂ (chlore)	$Cl_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1,36
O ₂ (dioxygène)	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,23

Les produits de dégradation sont finalement désorbés par la différence de propriété physico-chimique. La réaction peut se faire directement entre l'ozone et la molécule (oxydation directe par O₃ moléculaire), ou en passant par la formation d'une espèce radicalaire provenant de la décomposition de l'ozone sur le matériau [97]. La régénération par l'ozone de charbons actifs saturés a été retrouvée dans la littérature pour le traitement de l'amoxicilline [96], le phénol [73], l'acide gallique [95], l'acétone ou le benzène [98] pour des taux de régénération proches à 80–90%. Les pertes de capacité d'adsorption sont attribuées à l'incapacité de l'O₃ à éliminer complètement les adsorbats dans la porosité, la formation de sous-produits de dégradation non désorbés et la destruction de sites actifs d'adsorption [95]. Un procédé à l'ozone est utilisé pour régénérer à hauteur de 80% un charbon actif en grain (CAG) saturé en phénol à température ambiante avec une dose de 0,45 g_{O₃}/g_{CAG} [73]. L'influence que peut avoir une espèce oxydante comme l'ozone sur la surface du charbon actif n'est pas négligeable et il a été montré que la chimie de surface était influencée par l'oxydation par l'ozone. Sur un charbon actif (Filtrisorb 400), le point de charge nul (PCN) est $pH_{PCN} = 8,8$ avant la mise en contact avec l'ozone pour devenir $pH_{PCN} = 2,0$ après 120 min de contact [99]. Cela est expliqué par l'oxydation des sites basiques du charbon actif par l'ozone en sites acides. Pendant le traitement, de nouveaux sites acides sont générés, en raison de la réaction de l'ozone avec la double liaison C=C de la structure du carbone. L'oxydation permet la génération des groupes acides (anhydride, lactones et acide carboxylique). L'action de l'ozone a également un impact sur la texture du carbone. La surface spécifique diminue en raison de l'attaque à l'ozone et en raison de l'augmentation des groupes oxygénés empêchant la diffusion de l'azote lors de la mesure de caractérisation de physisorption, en obstruant les entrées des micropores. Valdez et al. [99] ont montré que la surface spécifique d'un charbon actif vierge évalué à $S_{BET} = 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diminuait à $S_{BET} = 632 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ après 120 min de contact avec O₃. Le volume microporeux est aussi impacté avec un volume de 0,474 cm³ g⁻¹ à l'état initial

qui diminue jusqu'à $0,297 \text{ cm g}^{-3}$. Ces phénomènes réduisent également la capacité du carbone à adsorber un polluant. Dans cette étude, le bleu de méthylène est capable d'occuper une surface de $328 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour l'échantillon vierge et diminue jusqu'à $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour ce charbon actif après 120 min de contact avec l'ozone. Ces études semblent montrer que l'utilisation de l'ozone permet de recouvrer une partie des propriétés d'adsorption du charbon actif préalablement saturé en polluant organique. La limitation de la méthode semble provenir du développement des groupements oxydés à la surface du carbone, qui entraîne un blocage de la porosité.

Les méthodes d'oxydation sont une voie intéressante avec la possibilité de dégrader une large gamme de composés organiques. Les conditions d'utilisation peuvent être facilement combinées pour réaliser des cycles d'adsorption/oxydation pour la régénération *in situ* de l'adsorbant. Les limites de compréhension restent cependant l'étape de désorption des composés de la porosité. La problématique est donc d'utiliser une dose d'oxydant suffisante pour dégrader le polluant et entraîner la désorption des sous-produits, sans utiliser une dose trop importante qui pourrait endommager la structure de l'adsorbant et perturberaient une adsorption ultérieure [73, 95, 98, 99].

Synthèse sur la régénération par dégradation

Il existe plusieurs méthodes pour permettre la régénération d'adsorbant par dégradation des molécules adsorbées. Dans le tableau 1.3, quelques études portant sur la régénération des matériaux adsorbants par la dégradation des composés adsorbés ont été rassemblées. Le mécanisme d'action permet de dégrader la molécule dans la porosité pour ensuite, par la libération des liaisons d'interaction entre la molécule et l'adsorbant, rendre possible la désorption des sous-produits de dégradation, vers la phase aqueuse. La méthode semble plutôt efficace et permet le traitement de la pollution. Cependant, elle peut entraîner une modification de la surface de l'adsorbant.

Tableau 1.3 – Synthèse d'articles scientifiques sur la régénération d'adsorbants par dégradation (CA : Charbon Actif, Q_e et Q_m : capacité d'adsorption du polluant respectivement à l'équilibre ou maximale selon Langmuir R (%) : efficacité de la méthode de régénération)

Composé	Adsorbant	Régénération	Conditions	R (%)	Réf.
toluène	CA	bio. ^a	$Q_e = 498 \mu\text{g g}^{-1}$, $t = 355 \text{ h}$, <i>Ps sp. et Rh. r.</i> ^b	46	[100]
<i>p</i> -nitrophénol	CA	bio. ^a	$Q_e = 138 \text{ mg g}^{-1}$, $t = 20 \text{ j}$, [B.A.] ^c = 2225 mg dm^{-3}	94	[80]
phénol	CA	ultrasons	$Q_m = 2,01 \text{ mmol g}^{-1}$, [NaOH] = 0,1 mol L^{-1} , $P = 110 \text{ W}$	70	[92]
trichloro-éthylène	CA	ultrasons	$Q_e = 2,0 \text{ g g}^{-1}$, $P = 20 \text{ W}$, $t = 1 \text{ h}$	64	[88]
phénol	CA	ozone	$Q_m = 209 \text{ mg g}^{-1}$, [O ₃] = 2 $\text{g O}_3 \text{ g}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{-1}$, $t = 90 \text{ min}$	75-80	[73]
azmoxiciline	CA	ozone	$Q_m = 63,5 \text{ mg g}^{-1}$, [O ₃] = 252 $\text{mg O}_3 \text{ g}_{\text{CA}}^{-1}$	79	[96]
acide gallique	CA	ozone	$Q_m = 270 \text{ mg g}^{-1}$, [O ₃] = 0,3 $\text{g O}_3 \text{ g}_{\text{CA}}^{-1}$, $pH = 6$	90	[95]

^a biologique

^b *Pseudomonas sp. et Rhodococcus rhodochrous*

^c boue activée

1.2 Régénération par les procédés d'oxydation avancée (oxydation indirecte) des matériaux adsorbants

1.2.1 Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés pour permettre le traitement de molécules récalcitrantes dans l'eau. Ces techniques sont basées sur la formation d'espèces chimiques radicalaires oxydantes. Le but est de dégrader des polluants en sous-produits et si possible, de les minéraliser en CO_2 , H_2O et en ions minéraux [13, 101, 102]. Ce principe est illustré de manière simplifiée par la figure 1.8.

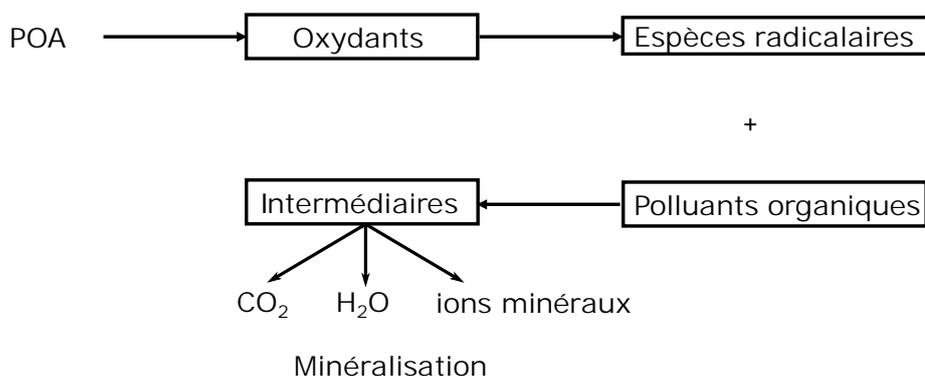


FIGURE 1.8 – Schéma simplifié du principe d'action des POA

Les POA regroupent diverses approches permettant la formation d'espèces radicalaires. C'est le principe ou la source d'activation permettant de former le radical qui peut permettre de classer ces méthodes. Un schéma est présenté en figure 1.9 et regroupe les différentes voies de production des espèces radicalaires. Les POA retrouvés peuvent être classés ainsi :

- décomposition catalytique de l'ozone ;
- procédés photocatalytiques (UV) ;
- par voie électrochimique (ePOA) ;
- par voie catalytique (cPOA) ;
- par apport d'énergie physique (pPOA).

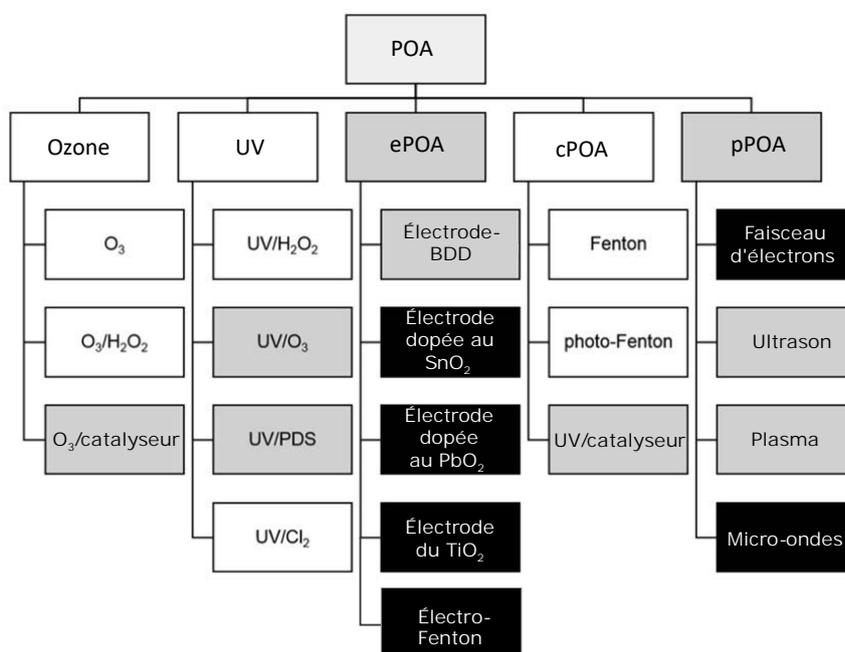


FIGURE 1.9 – Arbre technologique des POA [103]

Au travers de ces procédés, il est possible de former des espèces radicalaires à partir d'une grande variété de réactifs oxydants comme l'ozone (O_3/O_2 , $E^0 = 2,07 V_{/ENH}$), le peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$, $E^0 = 2,12 V_{/ENH}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2/H_2O , $E^0 = 1,77 V_{/ENH}$), le permanganate (MnO_4^-/Mn^{2+} , $E^0 = 1,51 V_{/ENH}$), l'acide hypochloreux ($HClO/Cl^-$, $E^0 = 1,49 V_{/ENH}$) ou le chlore (Cl_2/Cl^- , $E^0 = 1,36 V_{/ENH}$) [104]. Cependant, dans la littérature scientifique, l'espèce oxydante la plus souvent étudiée est la formation du radical hydroxyle (HO^\bullet/H_2O , $E^0 = 2,80 V_{/ENH}$) [104]. Cela est dû au fait que les radicaux hydroxyle ont le pouvoir oxydant le plus élevé après l'élément fluor. Le tableau 1.4 donne les potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [105]. Le radical hydroxyle y apparaît bien en haut de liste, parmi les plus grands potentiels d'oxydation.

Le radical hydroxyle HO^\bullet est le principal radical produit par la réaction de Fenton que ce soit par l'activation chimique, UV ou électrochimique. Nous détaillerons ainsi sa réactivité ainsi que les méthodes basées sur la réaction de Fenton pour le produire. Son application pour la régénération d'adsorbants sera alors développée. Le radical

Tableau 1.4 – Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [105]

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V _{ENH})
Fluor	$F_2(g) + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 HF$	3,05
Radical hydroxyle	$HO^\bullet + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate	$SO_4^{\bullet-} + e^- \longrightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ozone	$O_3(g) + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow O_2(g) + 2 H_2O$	2,07
Ion peroxodisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2 e^- \longrightarrow 2 SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,76
Ion permanganate(I)	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow MnO_2(g) + 2 H_2O$	1,67
Ion hydroperoxyl(I)	$HO_2^\bullet + 3 H^+ + 3 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,65
Ion permanganate(II)	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
Ion hydroperoxyl(II)	$HO_2^\bullet + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O_2$	1,51
Ion bichromate	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,36
Chlore	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-$	1,36
Dioxyde de Manganèse	$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O$	1,23
Oxygène	$O_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,23
Brome	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-$	1,06

sulfate $SO_4^{\bullet-}$ est un oxydant moins étudié, mais intéressant, car il possède plusieurs méthodes d'activation (catalyseur métallique, température, électrochimique). Son utilisation ainsi que ses mécanismes réactionnels seront là aussi présentés. Des exemples d'application pour la régénération de matériaux adsorbants permettront d'illustrer son efficacité.

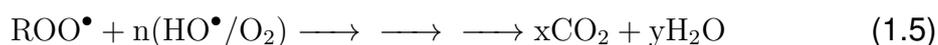
1.2.2 Régénération d'adsorbants par la réaction de Fenton

1.2.2.1 Réactivité des radicaux HO^\bullet

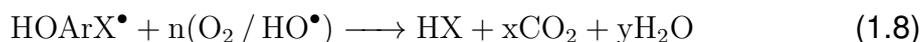
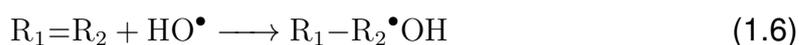
Le radical hydroxyle HO^\bullet est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [106]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques) et inorganiques [107]. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de

l'ordre de 10^{-9} s [108, 109]. Les radicaux hydroxyle sont des entités qui diffusent peu, à cause de leur réactivité très élevée [110]. Leur coefficient de diffusion est de l'ordre de 2×10^{-5} cm² s⁻¹ dans l'eau à $T = 25$ [111]. Le pK_a dans l'eau du radical hydroxyle ($HO^\bullet/O^{\bullet-}$) est égal à 11,9 [14]. Le mécanisme d'action des HO^\bullet sur les composés organiques se fait selon 3 types d'attaques réactionnelles :

Arrachement d'un atome d'hydrogène : Les radicaux hydroxyle peuvent réagir avec des composés organiques (RH) saturés menant ainsi à une rupture homolytique d'une liaison C–H (équation 1.3). Ensuite, le radical libre R^\bullet réagit avec l'oxygène moléculaire pour générer le radical peroxyde (équation 1.4). Ce dernier sert à initier une séquence de réactions (équation 1.5) afin de minéraliser la molécule organique RH [14].



Addition électrophile sur des liaisons insaturées (hydroxylation) : L'oxydation des liaisons insaturées donne lieu à la formation d'espèces radicalaires dans le cas respectivement d'une chaîne éthylénique (équation 1.6) ou aromatique (équation 1.7) (Ar : chaîne aromatique ; X : groupement).

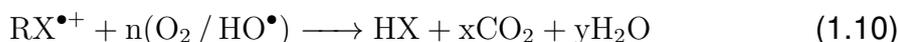


L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique permet de prédire le site et/ou les sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques. Il apparaît que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activant ($-OH$, $-NH_2$) que sur ceux qui présentent des groupements désactivant ($-NO_2$, $-COOH$). Le tableau 1.5 donne les groupements chimiques activant et désactivant pour une molécule aromatique.

Tableau 1.5 – Orientation de la réaction d'hydroxylation lors de la substitution électrophile sur les cycles aromatiques [112]

Orientateurs en ortho et en para	Orientateurs en méta
Activant modérés et forts : $-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2,$ $-\text{NHCOR}, -\text{OH}, -\text{OR}$	Désactivants forts : $-\text{NO}_2, -\text{CF}_3, -\text{NR}_3^+, -\text{COOH},$ $-\text{COOR}, -\text{COR}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{CN}$
Activants faibles : alkyle, phényle	Désactivants faibles : $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$

Transfert d'électron : La molécule organique peut être oxydée par les radicaux hydroxyle aboutissant à l'ionisation de la molécule (équation 1.9), et générant des radicaux organiques. Par addition de dioxygène, ces espèces donneront des radicaux peroxyés, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation (équation 1.10) du composé de départ. Ce mode d'action est peu courant et intervient lorsque les réactions d'hydroxylation et de déshydrogénation ne sont pas possibles.



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions présentés en tableau 1.6 :

- des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des radicaux organiques R^\bullet ;
- des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^\bullet qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution ;
- des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

1.2.2.1.1 Action des radicaux HO^\bullet sur les composés aliphatiques

À titre d'exemple, le mécanisme d'oxydation du méthanol par HO^\bullet est illustré en figure 1.10. Le radical hydroxyle arrache un atome d'hydrogène pour former un radical R^\bullet qui déclenche par la suite des réactions successives où alternent les radicaux HO^\bullet

Tableau 1.7 – Constantes de vitesse de réaction des HO• sur des composés organiques aliphatiques

Composé	$k_{\text{HO}\cdot}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
acide oxalique	$1,4 \times 10^6$	[114]
acide formique	$1,3 \times 10^8$	[114]
acide acétique	$2,0 \times 10^7$	[114]
éthanol	$1,6 \times 10^9$	[14]
méthanol	$9,7 \times 10^8$	[14]
2-propanol	$1,9 \times 10^9$	[14]
formaldéhyde	$1,0 \times 10^9$	[114]
dibromométhane	$9,0 \times 10^7$	[115]
1,2-dicloropropane	$3,2 \times 10^8$	[115]

1.2.2.1.2 Action des radicaux HO• sur les composés aromatiques

Pour illustrer le mécanisme d'action de HO• sur les composés aromatiques, le mécanisme d'oxydation du phénol est présenté en figure 1.11. Le radical hydroxyle, qui a un caractère électrophile, réagit rapidement avec les composés aromatiques qui possèdent des groupements donneurs d'électrons, pour former essentiellement des produits ortho- et para-hydroxylés. Les composés majoritairement retrouvés sont l'hydroquinone, le catéchol ; et minoritairement le résorcinol. Les composés formés vont réagir à leur tour et être attaqués par le radical HO•, ce qui va conduire à l'ouverture du cycle. Des acides organiques comme l'acide maléique ou l'acide fumarique sont alors formés. Au final, l'attaque radicalaire mène à la formation de CO₂ et H₂O [116].

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical HO• sur ces composés organiques est généralement comprise entre 10⁶-10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹ [14, 115] comme indiqué dans le tableau 1.8. Compte tenu de la forte réactivité du radical HO• sur de nombreuses classes de composés organiques, le radical HO• se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cela peut représenter un inconvénient pour certaines applications. Cette forte réactivité implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. À titre d'exemple, la durée de demi-vie du radical HO• en solution aqueuse, en présence d'un composé organique M ($[M]_0 = 10^{-3}$ mol L⁻¹ ayant pour constante cinétique de réaction égale à 10⁸ L mol⁻¹ s⁻¹) est de 6,9 μs.

Il est possible de conclure que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés tels que les aromatiques, que sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques (aliphatiques) qui sont des sous-produits d'oxydation. Le

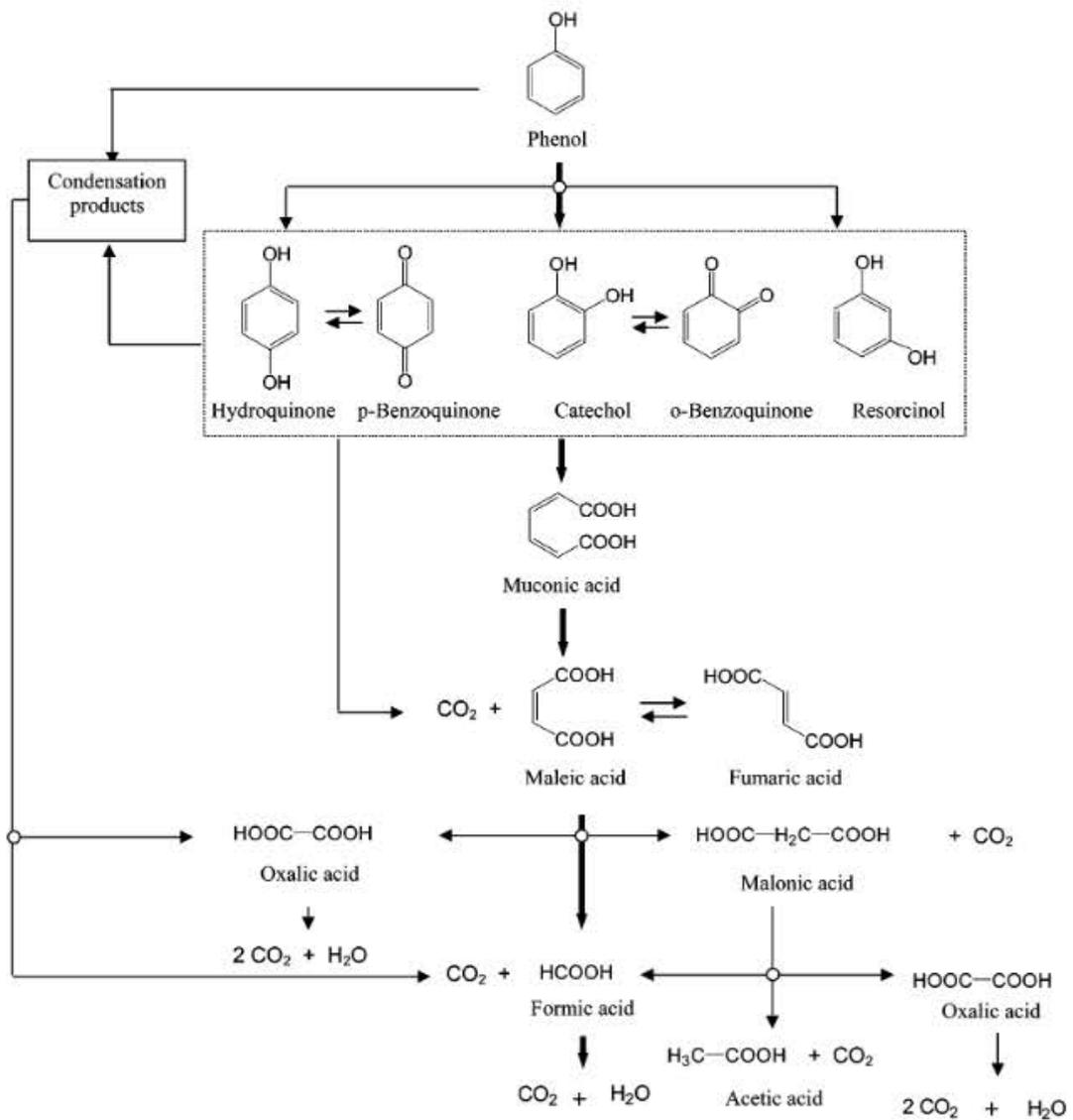


FIGURE 1.11 – Mécanisme d'oxydation du phénol par le radical hydroxyle [117]

Tableau 1.8 – Constantes de vitesse de réaction des HO• sur des molécules organiques aromatiques en milieu aqueux

Composé	$k_{\text{HO}\cdot}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Référence
acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$	[114]
alachlor	$7,0 \times 10^9$	[115]
aniline	15×10^9	[114]
benzène	$7,8 \times 10^9$	[14]
benzamide	$3,4 \times 10^9$	[114]
chlorobenzène	$5,0 \times 10^9$	[115]
nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$	[14]
phénol	14×10^9	[114]

mode d'action, le plus dominant, du radical hydroxyle sur les alcools et les acides aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. En effet, l'effet inductif donneur du groupement alkyle stabilise le radical formé [118]. Il faut noter que les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'insaturations sont moins sensibles aux réactions d'oxydation par radicaux hydroxyles.

1.2.2.1.3 Les réactions parasites des radicaux HO•

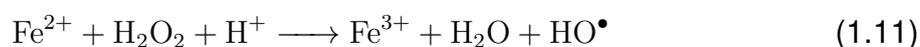
Les radicaux HO• réagissent avec les composés organiques avec des constantes de vitesse très élevées (10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹). Cela implique que l'oxydation d'un composé est limitée par la disparition des HO• dans des réactions parasites. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques tels que (HCO₃⁻ / CO₃²⁻, Fe²⁺) et/ou les réactifs eux-mêmes (O₃, H₂O₂, Fe²⁺). Ces réactions, parasites, affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques. Quelques exemples de réactions parasites sont présentés dans le tableau 1.16.

Tableau 1.9 – Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux HO• par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [119]

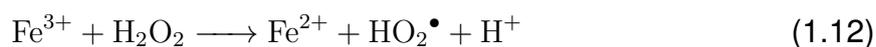
Réaction	$k_{\text{HO}\cdot}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
$\text{HO}\cdot + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3\cdot$	$8,5 \times 10^6$
$\text{HO}\cdot + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{2-\cdot}$	$3,9 \times 10^8$
$\text{HO}\cdot + \text{PO}_4^{3-} \longrightarrow \text{HO}^- + \text{PO}_4^{2-\cdot}$	2×10^7
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
$\text{HO}\cdot + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}\cdot + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$

1.2.2.2 Procédé de Fenton en phase homogène

En 1894, Henry John Horstman Fenton [7] a décrit la formation d'un composé coloré après l'oxydation de l'acide tartrique par du peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux à faible concentration. Des travaux ultérieurs ont montré que le mélange H_2O_2 et Fe^{2+} (nommé « réactif de Fenton ») était un oxydant puissant et efficace pour le traitement de composés organiques assez variés. En 1934, il a été montré que le radical hydroxyle HO^\bullet est l'espèce oxydante produite par la réaction de Fenton à des pH voisins de 3 (équation 1.11) [120, 121].

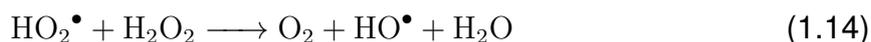
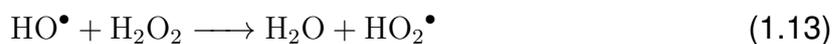


Le réactif de Fenton est capable de produire d'autres radicaux, tels que HO_2^\bullet (équation 1.12) et $\text{O}_2^{\bullet-}$, mais ceux-ci possèdent une réactivité moindre que celle des radicaux hydroxyle [122].



Cette seconde réaction est nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde de fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Haber et Weiss [123] ont mené une étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, il a été observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, il a été suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide (équation 1.13 et 1.14).



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO^{2+} (équation 1.15) [124, 125] :



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le tableau 1.10.

Tableau 1.10 – Les principales réactions et constantes cinétiques intervenant dans la réaction de Fenton [126]

Réaction	$k_{HO\cdot}$ (mol ⁻¹ L s ⁻¹)
Initiation :	
$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot$	55
Catalyse : régénération du fer (II)	
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
$Fe^{3+} + HO_2\cdot \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	2×10^4
$Fe^{3+} + O_2^{\cdot-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$	5×10^7
Propagation :	
$HO\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2\cdot$	$3,3 \times 10^7$
$HO_2\cdot \longrightarrow H^+ + O_2^{\cdot-} + O_2 + H^+$	$1,6 \times 10^5$
$RH + HO\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O$	10^7-10^9
$ArH + HO\cdot \longrightarrow ArHOH\cdot$	10^8-10^{10}
Inhibition :	
$Fe^{2+} + HO\cdot \longrightarrow Fe^{3+} + HO^-$	$4,3 \times 10^8$
$Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$
$Fe^{2+} + O_2^{\cdot-} + 2H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,0 \times 10^7$
$O_2^{\cdot-} + HO_2\cdot + H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$9,7 \times 10^7$
$HO_2\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \times 10^5$
$HO_2\cdot + HO\cdot \longrightarrow H_2O + O_2$	$7,1 \times 10^9$
$O_2^{\cdot-} + HO\cdot \longrightarrow HO^- + O_2$	$1,0 \times 10^{10}$
$O_2^{\cdot-} + HO\cdot + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + HO^-$	$9,7 \times 10^7$
$HO\cdot + HO\cdot \longrightarrow H_2O_2$	$5,2 \times 10^9$

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels : le pH [127-129], la concentration en Fe^{2+} [130, 131], la concentration en H_2O_2 [130] [132, 133], la concentration initiale en composés organiques [134] et la température [135, 136].

1.2.2.2.1 Effet du pH

De nombreux travaux sur les procédés Fenton [128, 137-139] ont montré qu'un pH proche de 3 conduit à une dégradation optimale des polluants organiques. Lorsque le

pH est inférieur à 3, des complexes ferreux se forment diminuant ainsi l'efficacité du réactif de Fenton. Des valeurs de pH très acides favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions libres dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 5), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la concentration d'ion Fe^{3+} en solution reste très faible. La réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient alors très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux HO^\bullet , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

Safarzadeh-Amiri et al. [140] ont déterminé la spéciation du Fe^{3+} et de ses complexes en milieu acide (figure 1.12). Pour un $\text{pH} < 3$, l'ion ferrique Fe^{3+} prédomine dans

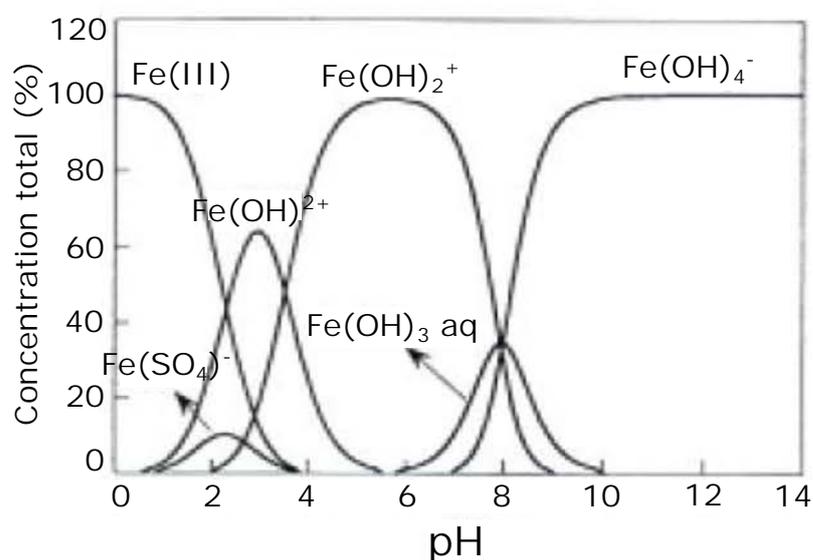


FIGURE 1.12 – Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [140]

la solution. La catalyse du peroxyde d'hydrogène peut être réalisée par le complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, dont le domaine de prédominance est limité à un pH très proche de 3. Selon la valeur du pH, les espèces suivantes prédominent :

- $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ entre $2 < \text{pH} < 4$;
- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ entre $4 < \text{pH} < 7$;
- $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ pour pH 8
- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ lorsque le $\text{pH} > 8$.

1.2.2.2 Influence de la concentration du catalyseur

Une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{2+} , dans la solution n'implique pas un meilleur taux de minéralisation [13]. Perez et *al.* [141] ont notamment travaillé sur l'effet de la dose de Fe^{2+} (de 0 à 400 mg L^{-1}) pour le traitement d'une eau usée issue de l'industrie textile (concentration en carbone organique total $[\text{COT}] = 600 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$) par un procédé Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$). Il y apparaît que l'addition d'une quantité initiale de fer Fe^{2+} augmente le taux de dégradation des composés organiques. Cependant, il est observé qu'au bout de 120 minutes de traitement, la concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ permet d'atteindre une meilleure dégradation du COT ($[\text{COT}] \approx 425 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$) tandis que pour des concentrations en catalyseur supérieures $[\text{Fe}^{2+}] = 200$ et 400 mg L^{-1} , la concentration en COT obtenue en fin d'expérience est légèrement supérieure ($[\text{COT}] \approx 450 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$). L'explication avancée est une diminution de l'efficacité des radicaux HO^\bullet produit par la réaction pour la dégradation des composés organiques due à la réaction parasite entre HO^\bullet et Fe^{2+} (équation 1.16).



1.2.2.3 Effet de la quantité de H_2O_2

La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène influence le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation puisqu'elle est liée au nombre des radicaux hydroxyles pouvant être générés. Toutefois, un excès important en peroxyde d'hydrogène peut devenir un facteur limitant dans le procédé Fenton en jouant le rôle de piègeur de radicaux (équation 1.17) [9].



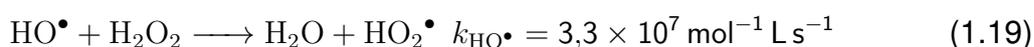
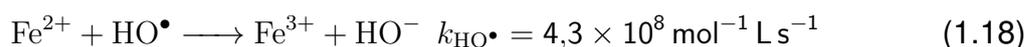
Perez et *al.* [141] ont travaillé sur l'effet de la dose de H_2O_2 (de 0 à 1000 mg L^{-1} pour un volume de 100 mL) pour le traitement d'une eau usée avec une concentration en catalyseur de $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$. Il y est observé que l'augmentation de la dose de H_2O_2 permet d'augmenter le taux de traitement du COT avec une réduction de 50% après 1 heure et 70% au bout de 2 heures. Il est cependant noté que pour la plus forte concentration en réactif de fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$), le taux de traitement de COT reste autour de 50% après 1 heure de traitement. Donc, une grande quantité de

H₂O₂ n'implique pas nécessairement une plus grande efficacité de traitement. La dose optimale de H₂O₂ peut être calculée à partir de la stoechiométrie théorique qui implique l'oxydation totale du polluant organique (CO₂ et H₂O) en présence de H₂O₂ [142]. Cependant, la quantité optimale en H₂O₂ est toujours supérieure à celle déterminée théoriquement, ce qui signifie qu'un excès en H₂O₂ est nécessaire dans la réaction Fenton afin d'obtenir une dégradation efficace du polluant. Cela va être davantage expliqué dans le paragraphe suivant.

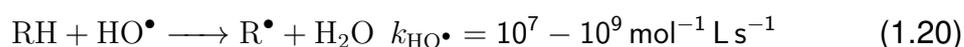
1.2.2.2.4 Influence du rapport des réactifs [H₂O₂]/[Fe²⁺]

Le rapport de concentration des réactifs, $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est un facteur déterminant pour l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques. L'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport R et celle de la concentration du catalyseur [143]. Cependant, un excès de réactifs peut devenir limitant, car Fe²⁺ et H₂O₂ peuvent devenir des piègeurs pour les radicaux hydroxyles, comme vu précédemment, et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton. Il existe plusieurs situations :

[Fe²⁺]₀ / [H₂O₂]₀ ≥ 1 : En présence d'un excès d'ions Fe²⁺ et en l'absence d'un produit organique, les radicaux hydroxyles réagissent préférentiellement avec les ions Fe²⁺ (équation 1.18) qu'avec le peroxyde d'hydrogène (équation 1.19).



Il en résulte une consommation importante des ions Fe²⁺ et une terminaison relativement rapide des réactions radicalaires en chaîne. La présence d'un polluant organique (RH) affecte seulement la réactivité de l'ion ferreux et non celle du peroxyde d'hydrogène. En effet, le polluant entre en compétition avec les ions ferreux pour la réaction avec HO[•] (équation 1.20) [9].



Rapport stoechiométrique [Fe²⁺]₀ / [H₂O₂]₀ = 1 : En l'absence de produit organique, la cinétique de décomposition de H₂O₂ se déroule en deux étapes : une rapide

correspondant à la décomposition de H_2O_2 par le fer ferreux pour générer les radicaux hydroxyles (équation 1.21), et une étape beaucoup plus lente liée à la décomposition de H_2O_2 par les ions Fe^{3+} (équation 1.22).



La présence d'un composé organique (RH) possède un impact sur le comportement du peroxyde d'hydrogène durant le procédé. La présence d'un excès de RH peut entraver la réaction entre HO^\bullet et les ions Fe^{2+} , et être la principale voie de consommation des HO^\bullet . Par conséquent, l'ion ferreux restant peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène et donner une consommation légèrement supérieure de peroxyde d'hydrogène par la réaction [9].

$[\text{Fe}^{2+}]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 1$: En l'absence du polluant organique, la décomposition de H_2O_2 suit le même processus décrit auparavant (cas d'un rapport stoechiométrique). Par contre, en présence d'un substrat RH, les ions ferreux régénérés à partir du système ferrique ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), peuvent ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène en excès pour former à nouveau les radicaux hydroxyle. Cette étape est beaucoup plus lente que la génération des radicaux HO^\bullet à partir du système $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$. Par conséquent, un excès en peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux semble judicieux pour minimiser la consommation des radicaux hydroxyles et mener à bien la régénération des ions ferreux. La présence d'un composé RH réduit la décomposition de H_2O_2 par ion Fe^{3+} (équation 1.22). Cela peut être expliqué par le fait que la quantité de peroxyde d'hydrogène décomposé, induit par l'ion ferreux initial (équation 1.18) est plus faible en présence de polluant qu'en son absence. Les radicaux HO^\bullet réagissent davantage avec H_2O_2 , produisant HO_2^\bullet par la réaction (équation 1.19). Par conséquent, une quantité supplémentaire de HO_2^\bullet peut participer à la propagation de réactions radicalaires en chaîne en réduisant les ions ferriques à ferreux (équation 1.23), et peut entraîner une consommation de peroxyde d'hydrogène supérieure à celle qui se produit en l'absence de polluant organique [9].



1.2.2.3 Procédé de Fenton en phase hétérogène

Le procédé Fenton en phase hétérogène est caractérisé par l'utilisation du catalyseur fer à l'état solide. Le fer peut être sous la forme de minéraux, ou immobilisé sur des supports poreux (alumine, silice, charbon actif, zéolithe) ou d'oxyde de fer. Cette méthode permet une plus grande réutilisation du catalyseur et une utilisation sur un large domaine de pH [10].

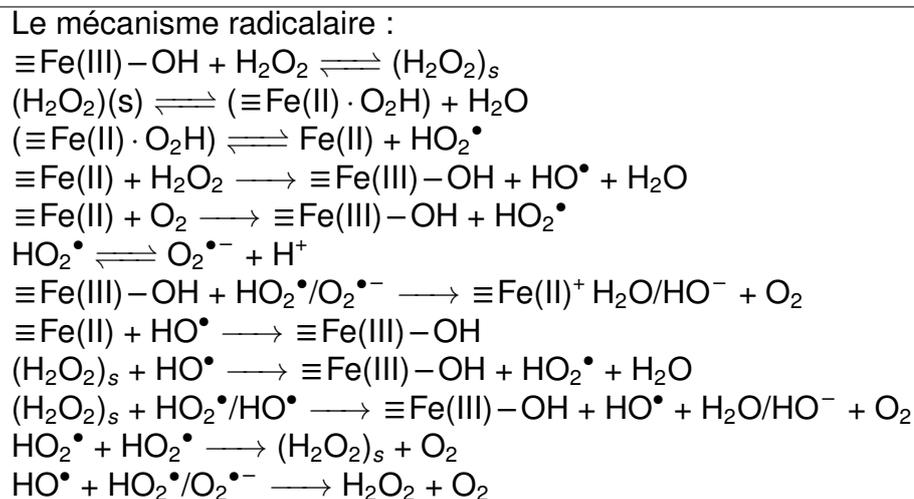
1.2.2.3.1 Mécanisme de la réaction de Fenton en phase hétérogène

Deux mécanismes ont été proposés pour décrire la réaction Fenton en phase hétérogène :

- un mécanisme radicalaire similaire à celui observé en phase homogène (tableau 1.11) [144, 145];
- un mécanisme non-radicalaire (tableau 1.12) [146].

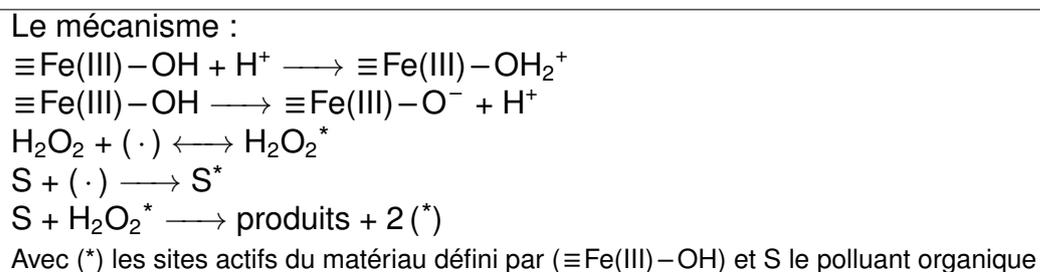
Selon le mécanisme radicalaire, la réaction est initiée par la formation d'un complexe excité ($\equiv\text{Fe(II)} \cdot \text{O}_2\text{H}$) issue des réactions entre $\equiv\text{Fe(III)}-\text{OH}$ et H_2O_2 . La dissociation de ce complexe conduit à la formation des radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet). Ensuite, le fer réduit peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène ou le dioxygène. Ces dernières sont cependant plus lentes que la réaction initiale. Les radicaux hydroxyle et hydroperoxyde ainsi générés peuvent à leur tour réagir avec les sites $\equiv\text{Fe(II)}$ et $\equiv\text{Fe(III)}$ ou avec les polluants organiques présents en solution ou adsorbés sur le solide. Ces radicaux peuvent également réagir avec H_2O_2 et enfin avec eux-mêmes, par des réactions de terminaison.

Tableau 1.11 – Mécanisme radicalaire en présence d'oxyde de fer dans le procédé Fenton en phase hétérogène [144, 145]



Selon le mécanisme non-radicalaire (tableau 1.12), Andreozzi et *al.* [146] ont proposé, pour la dégradation de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, en présence du système goethite/ H_2O_2 , une réaction en phase adsorbée, conduisant à sa dégradation et la régénération des sites actifs du catalyseur ($[\text{2-HBA}] = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$, constante cinétique de dégradation du composé $k_{obs} = 1,43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, constante cinétique de réaction à la surface du catalyseur $k_s = 1,33 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, $[\text{goethite}] = 30 \text{ mg L}^{-1}/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 - 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Malgré une activité souvent inférieure à celle des catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes sont facilement séparables du milieu et offrent de réelles perspectives industrielles.

Tableau 1.12 – Mécanisme non-radicalaire proposé en présence d'oxyde de fer dans le procédé Fenton en phase hétérogène [144, 145]

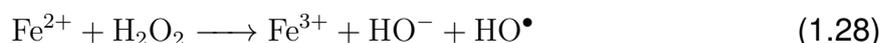


1.2.2.4 Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton est basé sur la génération *in situ* du réactif de Fenton, avec la production électrochimique du peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène dissous à la cathode (équation 1.24). L'oxygène dissous se réduit en ion superoxyde (équation 6.2). Ce dernier génère des radicaux hydroperoxyde en présence des ions H^+ en milieu acide (pH=3) (équation 1.26), le peroxyde d'hydrogène est ensuite formé rapidement puisque les radicaux hydroperoxyde sont instables (équation 1.27) [105].



Les ions ferreux en solution en présence de peroxyde d'hydrogène conduisent à la formation de radicaux libres suivant la réaction classique de Fenton (équation 1.28). La réduction des ions ferriques introduits initialement en quantité catalytique dans la solution à traiter permet la régénération électrochimique des ions ferreux (équation 1.29).



Le procédé électro-Fenton présente divers avantages :

- production *in situ* de H_2O_2 en solution
- manipulation à température ambiante et pression atmosphérique
- régénération catalytique de Fe^{2+}

Cependant il existe quelques inconvénients tels que la nécessité d'opérer à des pH acides (pH=3), de traiter seulement les solutions suffisamment conductrices (d'où présence d'un électrolyte support quelquefois nécessaire).

1.2.2.4.1 Impact de la concentration en oxygène

La concentration en dioxygène dissous en solution peut influencer sur la performance du procédé électro-Fenton. Un barbotage d'air ou de dioxygène est nécessaire afin de

saturer la solution en dioxygène, et assurer une concentration constante [147]. L'augmentation du débit d'air entraîne, pour une densité de courant constante, une électro-génération croissante en peroxyde d'hydrogène [148]. Néanmoins, cet effet atteint rapidement un palier au-delà d'un débit de 200 mL min^{-1} pour un volume de solution de 100 mL où la concentration en oxygène dissous reste stable avec $[\text{O}_2]_{\text{dissous}} \approx 8 \text{ mg L}^{-1}$ en utilisant un barbotage à l'air, et $[\text{O}_2]_{\text{dissous}} \geq 20 \text{ mg L}^{-1}$ en utilisant un barbotage à l'oxygène ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $pH = 2,5$) [147]. Le réactif, dans ces conditions, n'est pas un facteur limitant dans la conduite du procédé électro-Fenton.

1.2.2.4.2 Impact de la température

La température a une influence sur le procédé électro-Fenton. En effet, une température trop élevée affecte la concentration du peroxyde d'hydrogène du fait de la diminution de la concentration en dioxygène dissous et de l'instabilité du peroxyde d'hydrogène, qui a tendance à se décomposer en oxygène et en eau à des températures élevées [149]. À contrario la régénération des ions ferreux est favorisée à des températures élevées [150]. Des températures comprises entre 20 et $30 \text{ }^\circ\text{C}$ peuvent être considérées comme optimales pour le procédé électro-Fenton, avec une efficacité sur l'oxydation des composés organiques plus importante sur cette plage de température [151].

1.2.2.4.3 Impact de l'intensité du courant

L'intensité du courant influe directement sur le coût du traitement ainsi que sur son efficacité. L'augmentation du courant entraîne une amélioration de la dégradation des composés organiques, en raison de la production plus importante de peroxyde d'hydrogène (équation 1.24) et de l'accélération de la régénération des ions ferreux (équation 1.29). Une amélioration de la production des radicaux hydroxyle est alors observée [105, 152]. Cependant, la mise en œuvre d'une intensité de courant trop élevée réduit l'efficacité du procédé électro-Fenton. Aboudalle et *al.* [153] ont étudié la dégradation du métronidazole ($[\text{MTZ}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) par un procédé électro-Fenton avec plusieurs densités de courant $J = 0,04 \text{ mA cm}^{-2}$ à $0,45 \text{ mA cm}^{-2}$. Il est observé une augmentation de la constante apparente avec l'augmentation de la densité de courant appliqué. Cependant, la constante cinétique se stabilise rapidement à $k_{\text{app}} \approx 0,23 \text{ min}^{-1}$ pour des densités de courant supérieures à $J = 0,07 \text{ mA cm}^{-2}$. De plus, concernant la produc-

tion de H_2O_2 , un optimum est atteint ($[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 1,4 \text{ mmol L}^{-1}$) pour $J = 0,07 \text{ mA cm}^{-2}$. La quantité de H_2O_2 produite diminue pour des densités de courant supérieures. En effet, du fait de la concentration limitée en O_2 , la concentration de peroxyde d'hydrogène diminue à cause des réactions concurrentes, telle que la réduction de l'oxygène dissous en eau ($\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$) [105]. De plus, la régénération des ions ferreux est également impactée par la formation de dihydrogène à la cathode ($2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$) [147].

1.2.2.5 Régénération de matériaux adsorbants par procédé Fenton

Le procédé Fenton a été utilisé pour régénérer des adsorbants carbonés. Toledo et al. [154] ont travaillé sur la régénération d'un charbon actif (CA, Aldrich, $S_{BET} = 720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $m = 50 \text{ mg}$) pour le traitement de chlorobenzène par un procédé Fenton (ratio molaire polluant/ H_2O_2 / Fe^{2+} approximativement 1/25/0,06 avec $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mmol}$ et $[\text{Fe}^{2+}] = 0,027 \text{ mmol}$ avec $V = 40 \text{ mL}$). Une analyse du matériau a été réalisée par spectrophotométrie infrarouge sur un échantillon de charbon actif après 0, 3 et 5 cycles de traitement par procédé Fenton. Le spectre montre la présence d'une bande dans le domaine $3300\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ associée à la présence de groupement de surface O–H ou OH– H_2O [155]. Ce résultat démontre l'oxydation de la surface du charbon actif. La surface spécifique du matériau n'a que peu changé après le traitement par procédé Fenton ($S_{BET} = 718 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Concernant l'influence de la régénération sur la capacité d'adsorption du chlorobenzène par le charbon actif, il n'est pas observé d'évolution notable de capacité. La valeur reste stable, autour de $Q_e \approx 0,4 \text{ mg}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}/\text{mg}_{\text{CA}}$, pour les cycles de traitement de 0 à 4 (adsorption/régénération), et augmente à $Q_e \approx 0,6 \text{ mg}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}/\text{mg}_{\text{CA}}$ pour le cycle numéro 5.

Dans une autre étude, Huling et al. [156] ont travaillé sur la régénération par procédé Fenton d'un charbon actif (CA, $S_{BET} = 1342 \text{ m}^2 \text{ g}$, $V_{micro} = 0,516 \text{ mL g}^{-1}$) ayant préalablement adsorbé du méthyl tert-butyl éther (MTBE). Les conditions de régénération par Fenton sont une concentration de réactif de Fenton $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,7\%$ et $2\% = 0,030 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{CA}}$ et $0,032 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{\text{CA}}$ et de catalyseur $[\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}] = 3 \text{ g L}^{-1}$ à $\text{pH} = 2,5$. La capacité d'adsorption du matériau vierge est de $0,21 \text{ mg g}^{-1}$ et le taux de régénération après deux cycles de régénération/adsorption est de 91%. Des sous-produits de dégradation du MTBE (acétone et tert butanol) ont été détectés en phase aqueuse ce qui démontre le phénomène de rétro-diffusion de la porosité des composés adsorbés. Ces études démontrent que les réactifs de Fenton peuvent atteindre les

molécules adsorbées, et mener à des taux de régénération élevés.

Zhang *et al.* [157] ont travaillé sur la régénération par électro-Fenton ($[\text{FeSO}_4] = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $I = 80 \text{ mA}$, $V = 5,65 \text{ mL}$, $pH = 3$) d'un feutre de carbone ($S = 3 \text{ cm}$) pour le traitement de tétracycline. Les capacités d'adsorption de la tétracycline sur le feutre sont de $23,0 \text{ mg g}^{-1}$ initialement et de $21,9 \text{ mg g}^{-1}$ après régénération. La surface spécifique du feutre neuf est de $1219,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et reste la même après régénération. Le procédé permet par conséquent de retrouver de bonne capacité d'adsorption du polluant, sans changer la structure du matériau par l'oxydation.

Le tableau 1.13 compile plusieurs données d'articles traitant de la régénération de matériau adsorbant par procédé Fenton, Fenton-like ou électro-Fenton.

Tableau 1.13 – Performances des méthodes de régénération de charbon actif par procédé Fenton (CA : charbon actif, Q_m : capacité maximale d'adsorption selon Langmuir, R (%) : taux de régénération du matériau adsorbant - capacité d'adsorption avant/après régénération)

Méthode	Molécule	Conditions	Q_m (mg g^{-1})	R (%)	Réf. ^a
Fenton	chlo.benz. ^b	$m_{CA} = 50 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,027 \text{ mM}$, $pH = 3$	0,4	100	[154]
Fenton	MTBE	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ g}_{CA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 2.5$	0,21	91	[156]
Fenton-like	rdB ^c	$m_{FG}^d = 0,04 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mM}$, $pH = 3$	92	90	[158]
élec-Fenton ^e	toluène	$m_{CA}^a = 1 \text{ g}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ mM}$, O_2 , $pH = 3$, $E = 0,55 \text{ V}_{Ag/AgCl}$	9,2	99	[159]

^a Référence

^b chlorobenzène

^c rhodamine B

^d composite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (réduction de graphène oxydé)

^e électro-Fenton

1.2.3 Régénération d'adsorbants par le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

La génération des radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E^0 = 2,60 \text{ V}_{\text{ENH}}$) est possible par l'activation du peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui est lui-même une espèce oxydante ($E^0 = 2,01 \text{ V}_{\text{ENH}}$). Cependant, le réactif peroxydisulfate possède une cinétique de réaction moins rapide

avec de nombreux composés organiques que le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [160, 161]. Cette activation est réalisée en utilisant la température, les rayons UV, les catalyseurs métalliques, etc. [161-163]. Les radicaux sulfate vont être utilisés pour la dégradation de polluants récalcitrants dans l'eau [164]. C'est en effet un oxydant très puissant qui va minéraliser certains composés organiques [165]. Sanchez et al. [166] ont relevé, dans une étude comparative sur la dégradation du bisphénol A (BPA) par procédé d'oxydation avancée activé par UV, une plus grande dégradation du polluant BPA dans l'eau ultra pure pour le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_t = 12,68 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) que pour le radical HO^{\bullet} ($k_t = 6,25 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) à $pH = 7$. Une observation similaire a été faite sur l'analyse de la minéralisation du BPA ($[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) avec pour le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, une diminution de la concentration en COT de 76 % au bout de 60 minutes de traitement ; et pour le radical HO^{\bullet} , une diminution du COT de 57 % pour le même temps. Habituellement, les radicaux sulfates réagissent avec les polluants organiques avec une cinétique comprise entre 10^6 et $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Le radical sulfate possède aussi une durée de vie plus longue, ce qui le rend très intéressant notamment pour la dégradation de composés peu accessibles comme des polluants adsorbés. À titre de comparaison, le radical HO^{\bullet} possède un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) inférieur à $1 \mu\text{s}$ alors que le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ possède un $t_{1/2}$ compris entre 30 et 40 μs [165]. Un meilleur transfert de l'espèce oxydante vers le polluant dans un système hétérogène est attendu. La réactivité de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est indépendante du pH, tandis que celle de HO^{\bullet} diminue dans des conditions basiques [167]. Finalement, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est très réactif avec les groupements riches en électrons par des mécanismes de transfert électronique sur des molécules comme l'aniline, les phénols contenant des liaisons insaturées [168]. Les propriétés mentionnées font du radical sulfate un oxydant intéressant pour la régénération de matériaux adsorbants.

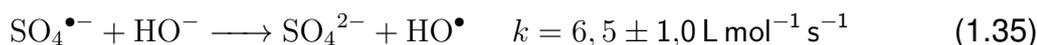
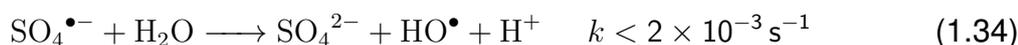
1.2.3.1 Formation du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peut donc être généré par l'activation du peroxomonosulfate (PMS) HSO_5^- ou du persulfate (PS) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Le HSO_5^- ($E^0 = 1,81 \text{ V}_{\text{ENH}}$) et le $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^0 = 2,01 \text{ V}_{\text{ENH}}$) sont des oxydants forts avec des réactions mettant en jeu le transfert de deux électrons [169]. Différentes stratégies ont été mises au point pour former le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ à partir de ces éléments chimiques comme : la température [170], les radiations UV [171] (équation 1.30 et 1.31), les ultrasons [172], la présence d'un catalyseur métallique ou carboné [173] (équation 1.32 et 1.33) et aussi par l'oxydation électrochimique de l'acide sulfurique en persulfurique acide HSO_4^- sur une électrode

de diamant dopé au bore [174].



Plusieurs auteurs [175-177] ont relevé la formation de radicaux HO^\bullet issue de l'oxydation de molécules d'eau par le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ selon l'équation 1.34 pour les pH acides et l'équation 1.35 pour les pH alcalins.



Norman et *al.* [176] ont démontré que la vitesse de réaction de l'équation 1.34, est faible comparée à celle des réactions radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec les composés organiques (par exemple aromatique). $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet sont éventuellement responsables de la destruction des contaminants organiques et l'un ou l'autre des radicaux peut prédominer, en fonction des conditions de pH. Les radicaux sulfates présentent un potentiel de réduction standard plus élevé que les radicaux hydroxyles à pH neutre et les deux radicaux présentent des potentiels de réduction similaires dans des conditions acides ($pH < 7$) [162]. Généralement, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est plus susceptible de participer aux réactions de transfert d'électrons que HO^\bullet , qui est plus susceptible de participer aux réactions d'abstraction ou d'addition d'hydrogène [178, 179]. C'est la raison pour laquelle, dans les mécanismes réactionnels de molécules polluantes, il est souvent fait mention de la réaction de dégradation des molécules par les radicaux HO^\bullet [21].

1.2.3.2 Activation thermique du radical sulfate

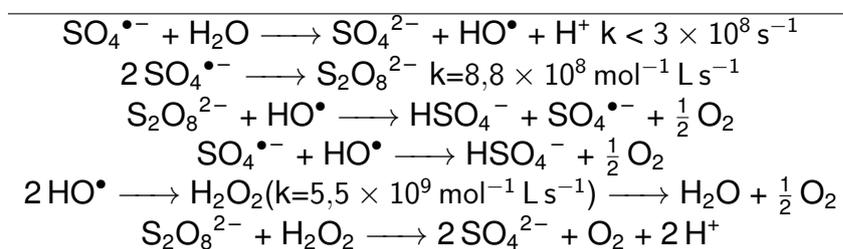
L'activation des ions persulfates (équation 1.30) par la chaleur, génère la rupture homolytique de la liaison O–O [160, 180-182]. Cette liaison O–O, a une énergie de 120 kJ mol^{-1} à 140 kJ mol^{-1} [Kolthoff et Miller 1951 ; [183, 184]. L'activation thermique a lieu pour un intervalle de température compris entre 30°C à 60°C .

OH et *al.* [185] ont travaillé sur l'influence de la température pour la dégradation d'une solution d'alcool polyvinylique (60 mg L⁻¹) par une solution de persulfate (250 mg L⁻¹) activé par énergie thermique ($T = 20, 40, 60, 80$ °C). La constante cinétique de dégradation du composé est de $0,0048 \pm 0,0007 \text{ min}^{-1}$ à 20 °C tandis qu'elle augmente jusqu'à $0,424 \pm 0,012 \text{ min}^{-1}$ à 80 °C. L'augmentation de la température, augmente la vitesse de dégradation du polluant. Pour 2 heures d'expérience, la dégradation de l'alcool polyvinylique est de l'ordre de 34 % de la concentration initiale à 20 °C, tandis qu'elle est de 95 % à 80 °C). La décomposition plus rapide du persulfate catalysé par la température permet une dégradation plus rapide de la molécule.

Le radical prédominant pendant la thermolyse du persulfate est fonction du pH [186]. Á un pH < 7, SO₄^{•-} est le radical prédominant, alors que SO₄^{•-} et HO[•] se forment à pH 9. Lorsque le pH atteint 12, c'est le radical hydroxyle qui prédomine.

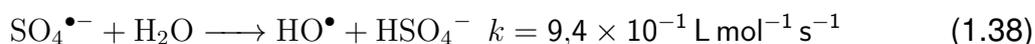
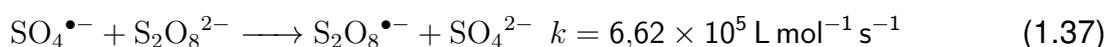
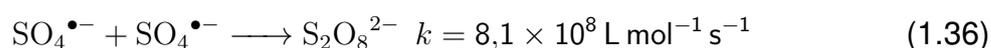
En règle générale, le taux de dégradation des polluants organiques augmente également avec la température, qui est généralement liée au taux plus élevé de formation de SO₄^{•-} par rupture homolytique de O–O [187]. Les réactions liées au radical sulfate par thermolyse sont rassemblées dans le tableau 1.14.

Tableau 1.14 – Mécanismes réactionnels de thermolyse du radical sulfate



1.2.3.3 Réactivité du radical SO₄^{•-} en absence de polluants

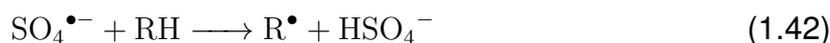
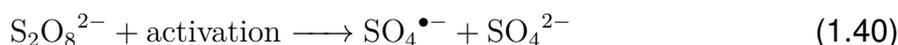
Il a été rapporté qu'en absence de soluté, la diminution de la concentration du radical sulfate est décrite par les réactions : bimoléculaire (équation 1.36), avec l'ion persulfate (équation 1.37) et avec l'eau (équation 1.38)



C'est pour cette raison que lorsque les concentrations en persulfate sont élevées, une inhibition de la dégradation se produit par consommation des radicaux actifs et formation des anions sulfates (équation 1.36) [162, 188].

1.2.3.4 Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sur les polluants organiques

Quand le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique : initiation (équations 1.39 et 1.40), propagation (équation 1.41) et terminaison (équations 1.42 et 1.43).



Les radicaux sulfate ainsi formés peuvent oxyder des polluants organiques selon trois types de mécanismes (détaillés au paragraphe 1.2.2.1) :

Arrachement d'un atome d'hydrogène : sur les alcanes, les éthers et les alcools ; avec des constantes de réaction corrélée à la résistance de la liaison C–H [189].

Réaction d'addition : sur la double liaison C=C des alcènes.

Transfert d'électron : pour les carboxylates, les amines et les composés aromatiques [190].

Sharma et *al.* [21] ont travaillé sur la dégradation du bisphénol A par activation UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $P = 40 \text{ W}$, $I_0 = 1,26 \mu\text{E/s}$) du peroxomonosulfate ($[\text{PMS}] = 0,66 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5, 15$, $T = 29^\circ\text{C}$). Il a été proposé un mécanisme de dégradation du BPA par attaque radicalaire $\text{SO}_4^{\bullet-}$, illustré en figure 1.13. Dans le mécanisme proposé, le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$, majoritairement produit, réagit avec le BPA par transfert d'électron et/ou par réaction d'addition/élimination. L'attaque radicalaire de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ va oxyder la molécule de BPA par la voie d'un transfert d'électron du BPA pour produire le radical cationique HCHD ($\text{BPA}^{\bullet+}$) (équation 1.44). L'hydrolyse du radical hydroxycyclohexadienyl (HCHD) permet la formation d'un adduit $\text{OH},(\text{OH})(\text{BPA}^{\bullet})$ (équation 1.44).

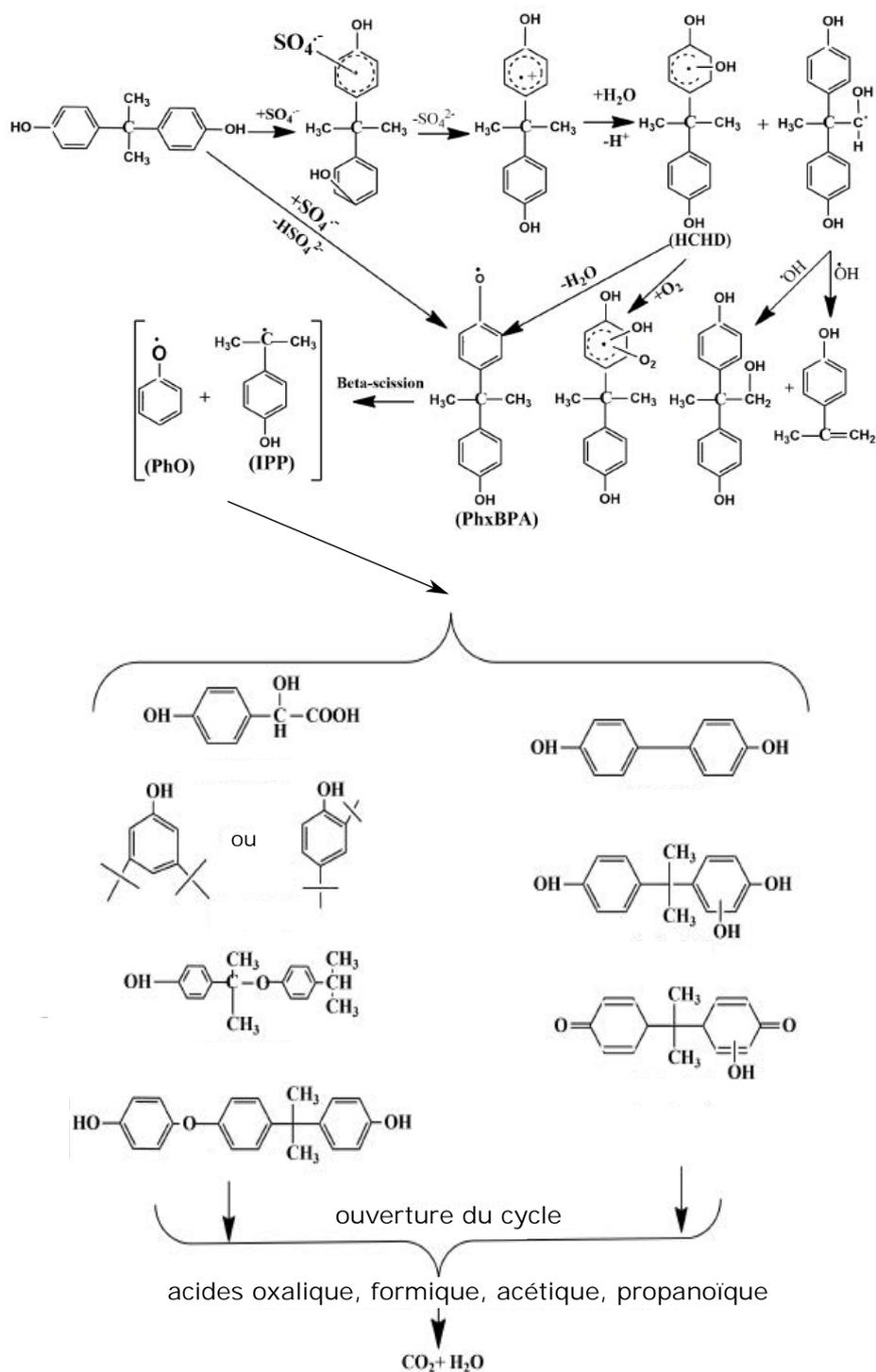


FIGURE 1.13 – Proposition de mécanisme d'attaque radicalaire $\text{SO}_4^{\bullet -}$ du BPA

L'arrachement d'un hydrogène permet la dégradation de la molécule en des molécules plus petites et finalement d'être minéralisée (équation 1.46).



L'ouverture des cycles aromatiques va permettre la formation des petits acides organiques (oxalique, formique, propanoïque) et enfin de la minéralisation de la molécule de BPA en CO_2 et H_2O .

Huang et *al.* [191] ont étudié la dégradation de 59 composés organiques volatils (COV) par persulfate ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]=1 \text{ g L}^{-1}$) activé thermiquement à des températures de 20, 30 et 40 °C. Les composés aromatiques et les composés insaturés se dégradent généralement plus facilement que les hydrocarbures saturés et les alcanes halogénés (cf. tableau). Le PS activé par apport de chaleur a été appliqué pour le traitement de nombreux polluants environnementaux, y compris le méthyl tertio butyléther (MTBE) [192], le diuron [193] ou le bleu de méthylène [194].

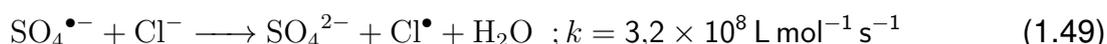
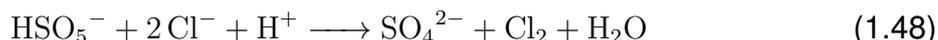
Tableau 1.15 – Constantes cinétiques de dégradation de composés aromatiques et aliphatiques par radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Composé	Constante k (h^{-1})	Référence
bromométhane	0,0126	[191]
chlorométhane	0,0020	[191]
benzène	0,03980	[191]
2-chloro-biphenyl	1,308	[195]
toluène	0,0684	[191]
tertio butyléther	2,080	[11]

1.2.3.5 Effet inhibiteur des ions inorganiques

Comme pour les radicaux HO^{\bullet} (cf. paragraphe 1.2.2.1.3), il a été montré que la présence d'ions inorganiques dans l'eau comme des chlorures (Cl^-) [196] ou des bicarbonates (HCO_3^-), ou alors des acides humiques (HA) [21], pouvait perturber la dégradation des composés organiques par l'inhibition des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en solution. Le mécanisme réactionnel se fait soit par le piégeage du réactif oxydant (équation 1.47 et

1.48), ou soit par le piégeage de l'espèce radicalaire formée (équation 1.49). La conséquence de ces réactions parasites est une diminution de l'efficacité de dégradation du polluant par voie radicalaire.



Le tableau présente quelques constantes cinétiques sur des ions inorganiques.

Tableau 1.16 – Constantes de vitesses de réaction de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sur les ions inorganiques

Réaction	$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}$ ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Référence
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \text{CO}_3^{\bullet-}$	$9,1 \times 10^6$	[197]
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{\bullet-}$	$6,1 \times 10^6$	[198]
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HPO}_4^{\bullet-}$	$1,2 \times 10^6$	[197]
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HPO}_4^{\bullet-}$	$5,0 \times 10^4$	[197]
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$	$9,9 \times 10^6$	[197]

1.2.3.6 Comparaison entre les radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$

1.2.3.6.1 Sélectivité

Comme le radical HO^\bullet , le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est une espèce hautement réactive avec un temps de vie très court, qui lui permet d'oxyder une large gamme de composés organiques. Néanmoins, le radical hydroxyle est un oxydant non spécifique qui réagit avec la plupart des composés organiques et des contaminants chlorés, alors que le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature du substituant [197]. Le radical sulfate est une espèce électrophile ; les groupements fonctionnels du cycle aromatique vont influencer sa réactivité. Si des groupements électro-attracteurs (NO_2 , $\text{C}=\text{O}$) sont présents, ils vont appauvrir la densité d'électrons. La vitesse de réaction du radical sulfate va alors diminuer. Au contraire, en présence, des donneurs d'électrons (OH , OR , NH_2) la réactivité des radicaux sulfates augmente [197, 199].

1.2.3.6.2 Réactivité sur les composés aromatiques

Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ réagit davantage sur les composés aromatiques par transfert d'électron, pour former des radicaux cationiques, alors que le radical HO^\bullet passe par l'arrachement d'un atome d'hydrogène ou l'addition sur une double liaison [165, 197]. Le tableau 1.17 présente les constantes cinétiques de réactions des radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sur quelques composés aromatiques et aliphatiques.

Tableau 1.17 – Constantes de vitesse de réactions entre HO^\bullet ou $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sur quelques composés organiques

Composé	k_{HO^\bullet} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Réf. ^a	$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Réf. ^a
méthanol	$9,7 \times 10^8$	[14]	$1,0 \times 10^7$	[197]
éthanol	$1,9 \times 10^9$	[14]	$4,3 \times 10^7$	[197]
isopropanol	$1,9 \times 10^9$	[14]	$8,2 \times 10^7$	[197]
tert-butanol	$5,2 \times 10^8$	[14]	$1 \times 10^6 \leq$	[197]
1-hexanol	$5,2 \times 10^9$	[14]	$1,6 \times 10^8$	[197]
anisole	$6,0 \times 10^9$	[14]	$4,9 \times 10^9$	[197]
benzène	$6,0 \times 10^9$	[14]	$3,0 \times 10^9$	[197]
acide benzoïque	$4,0 \times 10^9$	[14]	$1,2 \times 10^9$	[197]
nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$	[14]	$1 \times 10^6 \leq$	[197]

^a Référence

1.2.3.7 Régénération de matériaux adsorbants par les radicaux sulfates

Un charbon actif (MCCA) imprégné par un catalyseur CuFe_2O_4 (pour un ratio 1, 5 : 1 m/m), a été préparé pour traiter un colorant (bleu de méthylène - $[\text{MB}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) [200]. Ce charbon actif présente une surface spécifique de $S_{\text{BET}} = 556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'adsorbant est ensuite immergé dans une solution de peroxomonosulfate PMS (ratio molaire $\text{MB}/\text{PMS} = 1/108$) et chauffé à une température de 150 °C. La capacité d'adsorption du charbon actif avant la phase de régénération a été évaluée à $Q_e = 125 \text{ mg g}^{-1}$, tandis qu'elle était de $Q_e = 102 \text{ mg g}^{-1}$ après l'étape de régénération. La régénération du matériau a été évaluée par conséquent à 82% des sites d'adsorption.

Wang et al. [201] ont également travaillé sur un matériau composite Fe_3O_4 /carbone/Co pour le traitement du phénol ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$) en solution. Le composite est immergé dans une solution de persulfate à 1 g L^{-1} . Il apparaît ici une dégradation totale du phénol au bout de 45 min d'expérience avec une constante de dégradation

$k \approx 0,055 \text{ min}^{-1}$. Les auteurs utilisent ici le matériau carboné comme un support catalytique de la réaction d'oxydation du phénol, et non pas comme un adsorbant.

Liang et *al.* [202] a observé la perte de capacité d'adsorption du charbon actif en utilisant la régénération par du persulfate activé pour l'adsorption du trichloréthylène (TCE). L'adsorbant est du charbon actif (Filtrisorb400), avec une surface spécifique de $S_{BET} = 930 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les conditions de régénération sont de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{CA}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ (CA : Charbon Actif) à pH 3 sans et avec l'utilisation d'un catalyseur ferreux en solution $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pour une durée de réaction de 3 heures. La capacité d'adsorption du TCE initiale est de l'ordre de $Q_e \approx 100 \text{ mg g}^{-1}$ pour une concentration initiale de $[\text{TCE}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$. La décomposition du persulfate à la surface du charbon actif permet de retrouver $\sim 60\%$ des capacités d'adsorption initiales après la première régénération. Néanmoins, cette valeur diminue avec le nombre de cycles d'adsorption/désorption pour atteindre $\sim 20-30\%$ après cinq cycles. L'utilisation d'un catalyseur ferreux semble permettre une meilleure régénération de l'adsorbant, et donne après cinq cycles d'utilisation, une perte des capacités initiales d'adsorption de l'ordre de 60%. Au cours, des phases de régénération, il est détecté, en phase aqueuse, la présence d'ions chlorure Cl^- issu de la dégradation de TCE adsorbé. Concernant le charbon actif, il est observé une diminution de sa surface spécifique après avoir été mis en contact avec du persulfate ($S_{BET} = 786 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Il y a par conséquent, une oxydation de la surface du charbon. Il est observé une diminution plus importante de la surface spécifique ($S_{BET} = 719 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pour la régénération en présence du catalyseur ferreux. L'explication avancée est une précipitation du catalyseur dans le charbon actif, entraînant également une diminution des capacités d'adsorption du matériau.

Le tableau 1.18 compile plusieurs données d'articles traitant de la régénération de matériau adsorbant par les radicaux sulfate.

Tableau 1.18 – Performances des méthodes de régénération de charbon actif par radical sulfate (CA : charbon actif, PMS : peroxomonosulfate, PS : persulfate, Q_m : capacité maximale d'adsorption selon Langmuir, R (%) : taux de régénération du matériau adsorbant - capacité d'adsorption avant/après régénération)

Méthode	Molécule	Conditions	Q_m (mg g ⁻¹)	R (%)	Réf. ^a
PMS/CuFe ₂ O ₄	bleu m. ^b	[PMS] = 6,78 mM, $T = 105$ °C, CA/CuFe ₂ O ₄ =1,5 (m/m)	125	82	[200]
PS/FeS/CA	benzène	[CA] = 5,0 g L ⁻¹ , [FeS] ^c = 1,0 g L ⁻¹ , [PS] = 2,0 g L ⁻¹	14,73	70	[203]
PS/elec ^d /FeCl ₂	phénol	$m_{CA} = 30,0$ g, [PS] = 2,0 g L ⁻¹ , [FeCl ₂] = 0,5 g L ⁻¹ , $E = 15$ V	67	46	[204]
PS/UV	bleu m. ^b	$m_{CA} = 120,0$ g, [PS] = 60,0 g L ⁻¹ , $\lambda = 185$ nm	215	68	[205]

^a Référence

^b bleu de méthylène

^c pyrite

^d électrochimie

Conclusion sur la régénération des adsorbants par POA

Les procédés d'oxydation avancée vont permettre la génération d'espèces radicalaires à fort pouvoir oxydant, qui vont dégrader et minéraliser les polluants ciblés. Pour ce faire, la méthode consiste à activer par voie catalytique (métaux, énergie thermique) des réactifs d'oxydation (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). La réaction de Fenton met en jeu H_2O_2 et Fe^{2+} et permet de produire le radical hydroxyle HO^\bullet . Le catalyseur ferreux peut être en phase liquide (Fenton homogène), sous la forme d'oxyde solide supporté par un matériau (Fenton hétérogène) ou être régénéré par électrochimie (électro-Fenton). Le radical sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ peut être obtenu par l'activation thermique du persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou du peroxomonosulfate HSO_5^- . L'utilisation de ces méthodes pour la régénération de matériaux adsorbant fonctionne sur le principe de dégrader le polluant adsorbé afin de changer l'équilibre d'affinité entre le site d'adsorption et la phase liquide. La littérature scientifique montre que la méthode est efficace pour la régénération d'adsorbant. Les espèces radicalaires peuvent atteindre le polluant adsorbé (détection de sous-produit de dégradation dans la phase liquide au cours de la régénération). Mais la méthode semble aussi montrer quelques limites pour pouvoir complètement régénérer l'adsorbant sur plusieurs cycles d'utilisation.

1.3 Adsorption et régénération sur des zéolithes hydrophobes

Dans notre étude, des zéolithes hydrophobes ont été sélectionnées pour l'adsorption de polluants organiques. Ces zéolithes possèdent des caractéristiques intéressantes : résistance chimique, porosité développée et hiérarchisée. Dans cette partie, les caractéristiques physico-chimiques des zéolithes hydrophobes, leur utilisation pour l'adsorption de micropolluants organiques et leur régénération par les POA seront présentées.

1.3.1 Zéolithes naturelles et synthétiques

L'histoire des zéolithes débute il y a 250 ans, par la découverte du minéralogiste suédois Crönstedt d'un minéral (la stilbite) qui, de par sa grande teneur en eau, gonflait lorsqu'il était chauffé par une flamme [206]. À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Crönstedt donna le nom de zéolithes provenant des mots grecs *zeo* et *lithos*; et qui signifie la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent utilisées pour leur aspect décoratif de par la beauté de leurs cristaux en joaillerie.

Les zéolithes existent à l'état naturel. Cependant, les applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques, plus homogènes dans leurs caractéristiques physico-chimiques, et généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces de silicium et d'aluminium, ainsi qu'un structurant (cations alcalins ou amines) [207]. La structure microporeuse de la zéolithe est déterminée par ses réseaux cristallins. Elle apparaît comme uniforme avec une distribution de taille très resserrée, contrairement aux autres types d'adsorbants comme les charbons actifs commerciaux [208]. Les zéolithes synthétiques se développent peu à peu en même temps que le nombre de leurs applications. Un catalogue de 235 types de zéolite (structure cristalline) est répertorié d'après la « *Structure Commission of the International Zeolite Association* » [209]. Un des avantages essentiels des zéolithes synthétiques sur les zéolithes naturelles est de permettre l'ajustement précis de leurs propriétés : taille et forme des cristallites, mais aussi en composition. Avec le développement des zéolithes synthétiques vient aussi le développement de traitements post-synthèses (désalumination notamment) permettant d'ajuster les caractéristiques physico-chimiques des zéolithes

(porosité, sites actifs) qui ont fait de ces solides une des familles de catalyseurs industriels les plus importantes. La figure 1.14 présente une photographie de différentes formes (poudre, grains, cylindre) de zéolithes retrouvées commercialement.

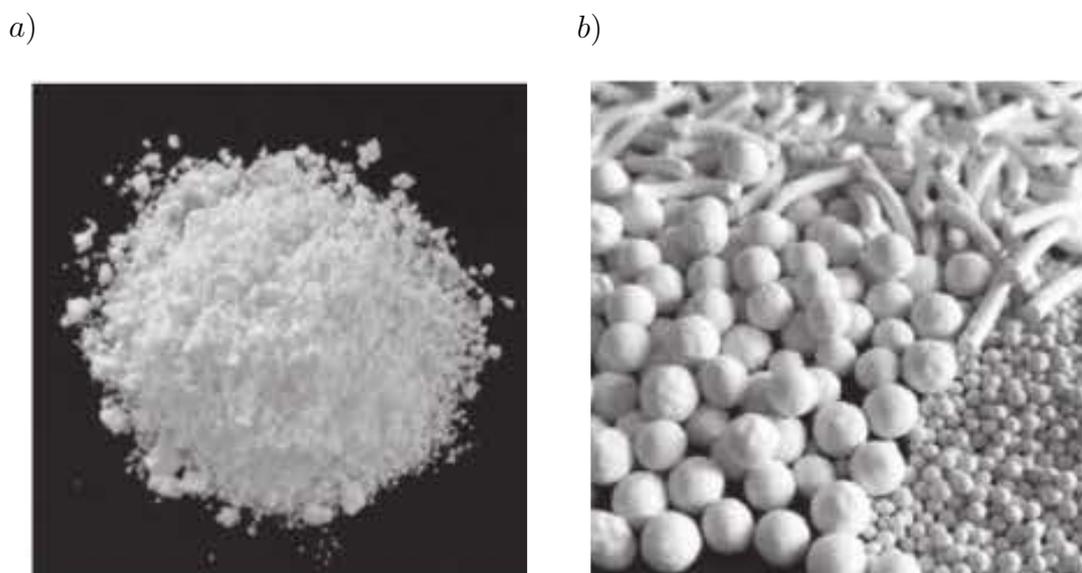


FIGURE 1.14 – Zéolite commerciale à haute teneur en silice (a) poudres ; (b) granulés sous forme cylindrique et sphérique [210]

1.3.2 Caractéristiques physico-chimiques des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés. Ces matériaux cristallins sont constitués de tétraèdres de la forme TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) reliés entre eux par les atomes d'oxygène, organisant un entrelacement spécifique de canaux, cages, cavités, dans lesquels se placent des cations compensateurs des charges négatives portées par les tétraèdres [211]. Ils forment des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 \AA . Pour l'essentiel, les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules à adsorber. La formule structurale des zéolithes, c'est-à-dire la composition des mailles élémentaires, est présentée dans l'équation 1.50 (n est la valence du cation M , $x+y$ le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par maille élémentaire et y/x le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale (règle de Lowenstein) à l'infini)

[212].



Les propriétés des zéolithes varient en fonction de la teneur en silicium et en aluminium, à savoir le rapport Si/Al. Les zéolithes à faible teneur en silicium avec un rapport Si/Al inférieur à 2 présentent une grande affinité pour l'eau, les molécules polaires et une bonne capacité d'échange d'ions. Elles sont utilisées dans le domaine du traitement de l'eau pour l'élimination des ions ammonium [213] et des métaux lourds, comme le zinc [214] ou le cuivre [215]. La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négative qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, et est dit cation extracharpenne. La nature de ce cation peut être diverse : le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} [212]. À l'opposé, les zéolithes à haute teneur en silicium peuvent posséder des rapports Si/Al allant jusqu'à plusieurs milliers. Elles sont obtenues par le remplacement des atomes aluminium par des atomes de silicium (désalumination) [216, 217]. Ces zéolithes pauvres en aluminium sont plutôt de caractère hydrophobe et adsorbent de préférence les molécules apolaires [218]. Le caractère hydrophobe de ces zéolithes offre des caractéristiques favorables pour l'adsorption de micropolluants organiques dans des solutions aqueuses [219]. Des exemples d'adsorption sur de la zéolithe hydrophobe de micropolluants organiques seront donnés par la suite. Cependant, l'application de zéolithes à haute teneur en silice dans le traitement de l'eau à large échelle n'a pas encore été réalisée [210].

Les procédés d'adsorption nécessitent la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. Les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O suffisamment larges pour autoriser cette diffusion sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges [209] :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm ;
- zéolithes de taille de pore intermédiaire : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm ;
- zéolithes à larges pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm.

La comparaison des ouvertures de pores des zéolithes et du diamètre apparent des molécules (par exemple n-butane 0,43 nm, isobutane 0,50 nm, benzène 0,585 nm [220]) montre clairement que les zéolithes peuvent être utilisées pour le tamisage moléculaire. La figure 1.15 illustre des exemples de taille d'ouverture de pore pour plusieurs configurations de zéolithe [209]. L'agencement des unités de construction au

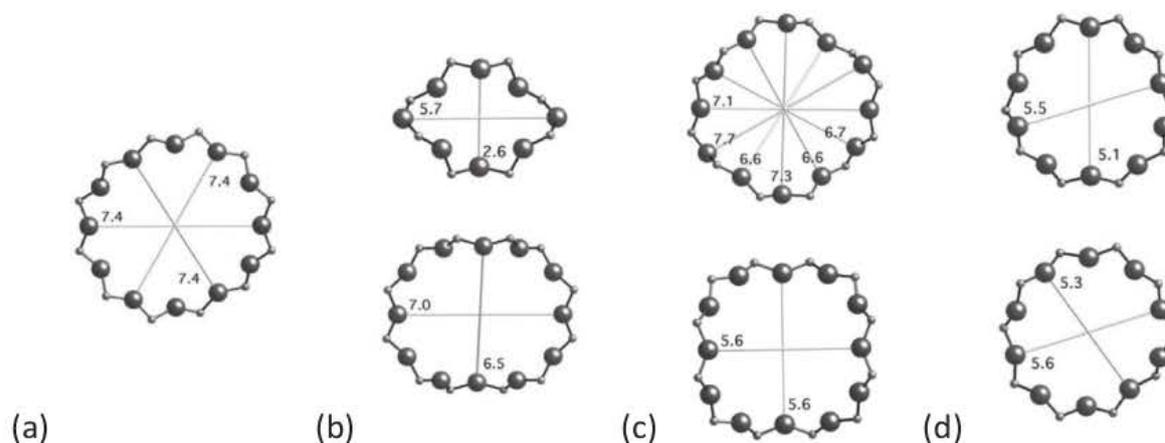


FIGURE 1.15 – Exemples de taille d'ouverture de pores de zéolithes (unité : Å) (a) Ouverture à 12 anneaux dans les zéolithes FAU (faujasite), (b) Ouverture à 8 anneaux et 12 anneaux dans les zéolithes MOR (mordenite), (c) Ouverture à 12 anneaux dans BEA zéolithes, (d) Ouverture de 10 noyaux dans des zéolithes MFI [209]

sein des zéolithes constitue la structure microporeuse [212]. Le volume poreux des zéolithes est alors divisé en cages et/ou en canaux (figure 1.16).

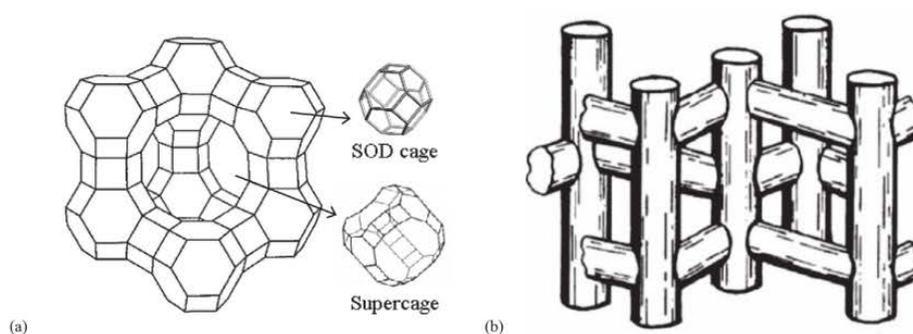


FIGURE 1.16 – Représentation des cages de zéolithes de type FAU (faujasite) [209] (a) et des canaux en « tube creux » dans les zéolithes des FMI (acronyme de Mobil type Five) [221] (b)

Les zéolithes possèdent une surface spécifique pouvant aller de 300 à 2500 m² g⁻¹ [222]. Cette gamme de surfaces spécifiques est comparable à celle des charbons actifs

[223]. Les zéolithes à haute teneur en silice sont synthétisées par désalumination, ce qui amène des défauts dans la structure zéolithe et peut changer leur propriété d'adsorption [224]. Les méthodes de désalumination vont être détaillées dans le paragraphe suivant.

1.3.3 Procédé de désalumination des zéolithes

Les méthodes utilisées pour désaluminer les zéolithes peuvent se classer en deux grandes catégories selon l'agent utilisé : agent silicique (le silicium prenant alors la place de l'aluminium dans la charpente zéolithique) ou agent non silicique.

1.3.3.1 Désalumination par des agents non siliciques

1.3.3.1.1 Désalumination par l'eau

La désalumination par l'eau (traitement hydrothermique ou steaming), illustrée en figure 1.17), consiste à traiter la zéolithe sous forme protonique (H-Z) ou ammoniacale (NH₄-Z) à température élevée (> 500 °C) en présence de vapeur d'eau [225]. L'eau

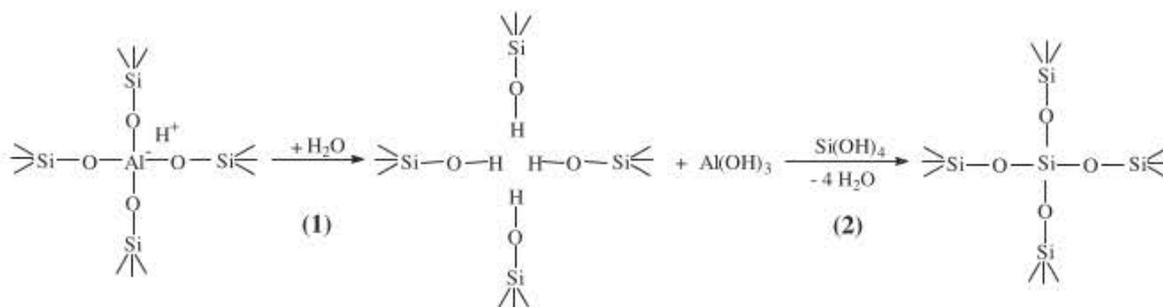


FIGURE 1.17 – Mécanisme de désalumination par l'eau d'un aluminosilicate [226]

peut être introduite en continu (steaming) ou encore provenir de la déshydratation progressive de la zéolithe (self steaming). Ces méthodes ont d'abord été appliquées aux zéolithes faujasite (FAU) du type Y (rapport Si/Al variant de 1,5 à 3 [211]), permettant leur stabilisation thermique. Cette stabilisation a été très rapidement interprétée comme provenant d'une extraction d'atomes d'aluminium de la charpente suivit de la reconstitution de la structure cristalline de la zéolithe [227]. L'étape 2 de reconstitution de la charpente nécessite la présence d'espèces siliciques. Celles-ci proviennent

d'une dégradation initiale de la charpente zéolithique. La zéolithe obtenue par traitement hydrothermique comporte une charpente zéolithique de rapport Si/Al plus élevé que la zéolithe de départ (la zéolithe NaY passant d'un rapport de 2,4 à 45 [228]).

1.3.3.1.2 Désalumination par traitement acide

La désalumination par traitement acide, illustrée en figure 1.18), ne peut être utilisée que pour des zéolithes de rapport Si/Al déjà élevé (généralement plus grand que 10), résultant directement de la synthèse ou ayant déjà subi un traitement hydrothermique [229]. Les acides nitrique, chlorhydrique et oxalique en excès sont les plus utilisés. Le

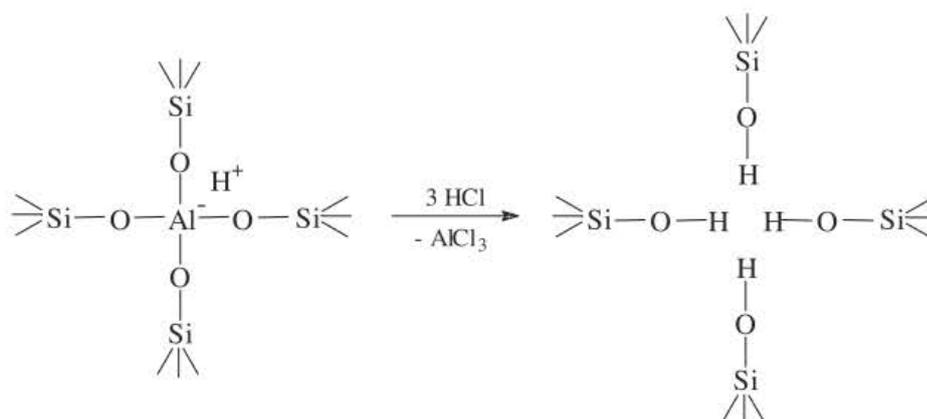


FIGURE 1.18 – Mécanisme de désalumination par traitement acide d'un aluminosilicate [226]

traitement par une solution acide provoque une dissolution très rapide des espèces Al extracharpente par rapport aux espèces Al de la charpente de la zéolithe [229]. C'est pourquoi un traitement par un acide doux est souvent associé au traitement hydrothermique de façon à éliminer les espèces Al extracharpente, souvent génératrice de bouchage de pores. Le traitement acide permet d'obtenir facilement des échantillons de rapport Si/Al très élevés par une désalumination d'au moins 60% des sites dans le cas d'une zéolithe HBEA par lavage acide [229].

1.3.3.2 Désalumination par des agents siliciques

Les agents siliciques les plus utilisés sont l'hexafluorosilicate d'ammonium (traitement en solution aqueuse) et le tétrachlorure de silicium (traitement en phase gaz à

350-550 °C). Dans les deux cas, la désalumination serait en fait une substitution isomorphe, c'est-à-dire correspondrait au remplacement des atomes d'Al de charpente par des atomes de silicium de l'agent silicique [230]. Dans le cas d'une zéolithe ammoniacale NH₄Z le rapport Si/Al global et de charpente est d'environ de 3 par désalumination avec l'hexafluorosilicate d'ammonium. Le protocole est schématisé en figure 1.19. Les

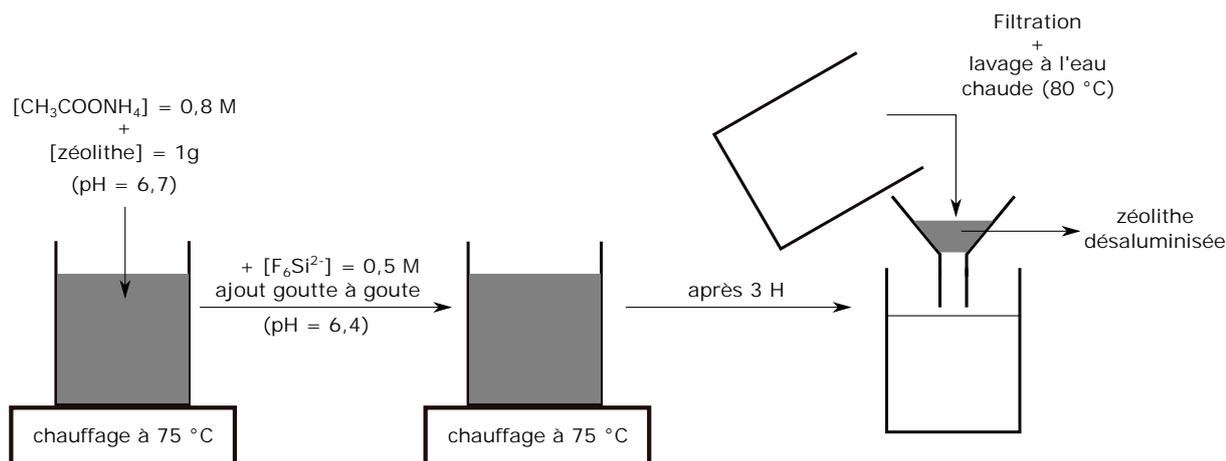


FIGURE 1.19 – Protocole opératoire de la désalumination par des agents siliciques d'une zéolithe [230]

caractéristiques des échantillons obtenus (rapport Si/Al, cristallinité, etc.) dépendent beaucoup des conditions opératoires : pH de la solution, température, rapport des concentrations d'hexafluorosilicate et de zéolithe, durée du traitement, efficacité du lavage terminal. Les conditions optimales de désalumination ont été obtenues pour un pH entre 6 et 6,7, une température de 75 à 95 °C, un temps de contact bref entre la zéolithe et l'hexafluorosilicate (pas de vieillissement), et un lavage efficace de l'échantillon récupéré. Ainsi, pour un échantillon désaluminé (rapport Si/Al total et de charpente de 7,2 et 6), le rapport Si/Al passe de 38 sur la surface externe à environ 10 à une distance de 40 nm de cette surface [231].

1.3.4 Les mécanismes d'adsorption et les facteurs influençant l'adsorption de micropolluants organiques sur les zéolithes hydrophobes

Dans les solutions aqueuses, l'efficacité de l'adsorption par les zéolithes à haute teneur en silicium va être dépendante du caractère hydrophobe de l'adsorbant, des

caractéristiques de la porosité, des forces d'interaction et donc de la nature de la molécule visée.

1.3.4.1 Le caractère hydrophobe de surface et le rapport Si/Al des zéolithes à haute teneur en silice

Le caractère hydrophobe de la surface peut être définie par l'absence de sorption des composés polaires, en particulier de l'eau [232]. Les molécules d'eau interagissent avec les sites Al dans la structure cristalline de la zéolithe [233]. Par conséquent, le rapport Si/Al est un bon indicateur du caractère hydrophobe de la zéolithe. Pour les zéolithes ayant le même type de cadre, le caractère hydrophobe augmente avec la diminution de la teneur en aluminium. Par conséquent, les zéolithes avec des rapports Si/Al plus élevés possèdent un caractère plus hydrophobe [16]. Dans ce cas, il n'est pas observé de phénomène de compétition entre l'adsorption d'eau et le traitement de micropolluants organiques apolaires [234].

Les zéolithes avec un rapport Si/Al élevé présentent une capacité d'adsorption plus élevée pour les composés organiques que les zéolithes ayant le même type de structure cristalline mais avec un rapport plus faible (tableau 1.19). Par exemple, les capa-

Tableau 1.19 – Capacité d'adsorption maximale (selon Langmuir) de plusieurs zéolithes avec des rapports Si/Al différents (BEA : zéolithe Bêta ; MFI : Mobil Flve)

Molécule	Zéolithe	Si/Al ratio	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Référence
Nitrobenzène	BEA	21	537	75,6	[235]
	BEA	49	700	95,0	[235]
	MFI	40	300	83,9	[235]
	MFI	100	300	118,7	[235]
	MFI	400	300	147,6	[235]
	MFI	900	300	135,7	[235]
Phenol	MFI	30	392	28,2	[236]
	MFI	80	425	31,0	[236]
	MFI	280	400	38,5	[236]

ités d'adsorption pour 4-chlorophénol ont augmenté de 28% lorsque le rapport Si/Al a augmenté de 504 à 2252, mais une limite a été observée avec une capacité d'adsorption très proche après une nouvelle augmentation du rapport Si/Al [237].

L'augmentation de l'efficacité d'adsorption pourrait donc être liée au caractère hydrophobe des zéolithes à haute teneur en silice, qui, à son tour, pourrait être prédit par

le rapport Si/Al. Cependant, il faut tenir compte de la structure cristalline de la zéolithe qui limite ce type de comparaison directe. Par exemple, les zéolithes MFI sont plus hydrophobes que les zéolithes FAU avec le même rapport Si/Al de 80 car les pores de confinement plus petits des zéolithes MFI présentent des interactions spécifiques avec les molécules d'eau [236].

1.3.4.2 La diffusion des adsorbats dans les zéolithes

L'adsorption dans les zéolithes va être régie en partie par la diffusion au sein du réseau microporeux. En fonction de la taille de ces pores, différents régimes de diffusion sont distingués comme cela fut décrit dans la partie 1.1.1. Pour des pores de diamètre élevé, de l'ordre de 1 μm ou plus, les molécules ont davantage de probabilité de rencontrer une autre molécule plutôt que la paroi des pores. Le libre parcours moyen des molécules est alors inférieur au diamètre des pores. Ainsi, le mécanisme principal de diffusion correspond à la diffusion moléculaire. Lorsque le libre parcours moyen des molécules est supérieur au diamètre des pores, les collisions des molécules avec la paroi deviennent prépondérantes. Enfin, pour des pores encore plus petits, lorsque le diamètre de la molécule approche celui des pores, la molécule diffusante ne peut échapper au champ de force exercé par les parois des pores et les effets d'encombrement stérique deviennent importants.

La diffusion des adsorbats dans le système microporeux peut être influencée par différents paramètres comme la concentration de l'adsorbat, la température du système ou la taille des cages de la zéolithe. Dans les zéolithes, la diffusion des adsorbats peut être fortement dépendante de la concentration. Comme la diffusion des molécules dans les zéolithes a lieu dans des canaux où il est difficile, voire impossible, de dépasser une molécule, les collisions entre molécules vont avoir un impact plus prononcé sur la mobilité. Pour Kärger et *al.* [238], la concentration peut influencer la diffusion manières différentes attribués aux différentes interactions entre les atomes de la structure et l'adsorbat : l'interaction entre un composé insaturé et un cation ou la présence de sites d'adsorption d'énergie forts ou faibles. De plus, la structure du réseau cristallin peut également avoir une influence significative sur la diffusion comme cela a été révélé par Coppens et *al.* [239]. Une augmentation des interactions aura lieu dans un réseau de faible connectivité et inversement. Il en résulte que la probabilité d'avoir un site libre à proximité sera faible et l'adsorbat restera sur son site d'adsorption limitant sa diffusion. Masuda [240] a montré que le coefficient de diffusion d'une molécule

augmentera avec la température du système.

1.3.4.3 Forces d'interaction et sites d'adsorption dans les zéolithes

L'adsorption des zéolithes à haute teneur en silicium est un processus physique attribué principalement aux forces de Van der Waals [241]. Outre les forces de Van der Waals, des interactions acido-basiques existent entre les groupes fonctionnels des polluants organiques et les sites d'adsorption des zéolithes. Deux sites d'adsorption typiques des zéolithes riches en silicium (oxygène et sites acides), ont été identifiés. Les polluants organiques possédant un cycle aromatique et un groupement amine ont un caractère acide et une affinité pour ces sites oxygène [241]. Par exemple, le sulfaméthoxazole interagit avec les zéolithes FAU (faujasite) et MOR (mordenite) par liaisons hydrogène faibles. L'interaction spécifique peut conduire à une chimisorption et à une augmentation de l'énergie d'adsorption [242]. Les sites acides peuvent favoriser ainsi l'adsorption de certaines molécules sur les zéolithes. La nicotine est une molécule organique avec des fonctions amines. Le mécanisme d'adsorption pourrait être expliqué par la neutralisation de la nicotine par les sites acides sur les zéolithes [243].

1.3.5 Applications des zéolithes hydrophobes pour le traitement de micropolluants dans l'eau

Tsai et *al.* [244] ont présenté une étude sur l'adsorption du bisphénol A sur une zéolithe désaluminisée (zéolithe DAY). La surface spécifique du matériau est de $504,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ avec un rapport $Si/Al > 100$. Les capacités d'adsorption maximales d'après le modèle de Lanmguir, sont de 111 mg g^{-1} de zéolithe. L'effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption à l'équilibre n'est significatif qu'à des valeurs de pH très basiques ($pH > 9$), probablement dû à la déprotonation du bisphénol A et à des interactions électrostatiques.

Rakic et *al.* [245] ont travaillé sur l'adsorption de nicotine sur une β -zéolithe possédant une surface spécifique de 650 mg g^{-1} avec un rapport Si/Al de 172. La capacité d'adsorption est à atteint 60 mg g^{-1} . Pour la même molécule, mais avec un matériau possédant un rapport Si/Al de 50 et une surface spécifique de 741 mg g^{-1} , la capacité d'adsorption atteint 240 mg g^{-1} . La grande différence de capacité d'adsorption entre les deux matériaux est d'après Rakic et *al.* due aux groupements basiques de la nicotine

Tableau 1.20 – Performances d'adsorption de polluants organiques sur des zéolithes

Zéolithe	Molécule	Q_{max} (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Si/Al	Référence
DAY	bisphénol A	111	505	>100	[244]
β -zéolithe	nicotine	60	650	43	[245]
β -zéolithe	nicotine	240	741	12,5	[245]
HFAU	phénol	206	906	60	[247]

qui seraient davantage attirées par les sites acides, qui interagissent fortement pour la zéolithe la moins désaluminisée ($Si/Al = 50$). L'acidité protonique des zéolithes provient pour l'essentiel des groupements hydroxyle pontés : $Al(OH)Si$ [206].

Chaouti et *al.* ont travaillé sur l'adsorption du phénol sur de la zéolithe HFAU (avec un ratio Si/Al de 60, une surface spécifique de 906 mg g⁻¹ et un volume microporeux de 0,331 cm³ g⁻¹). Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption atteint ici 24,51 mg g⁻¹ (selon le modèle de Langmuir). Par comparaison, un travail mené sur l'adsorption du phénol mais avec du charbon actif donne pour des caractéristiques de surface de 206 mg g⁻¹ et volume microporeux de 0,052 cm³ g⁻¹, une capacité d'adsorption de 90 mg g⁻¹ ce qui est plus intéressant que la zéolithe. De manière générale, il semble que le charbon activé garde des capacités d'adsorption plus grande que les zéolithes [246].

Alors que le charbon actif adsorbe un très grand panel de molécules, il existe un très grand choix de zéolithes synthétiques, permettant une sélectivité pour l'adsorption des polluants (hydrophobicité, taille de pores, échanges ioniques). Cette sélectivité fait de la zéolithe un matériau d'adsorption intéressant. Le tableau 1.20 présente quelques exemples de polluants organiques ayant fait l'objet d'études d'adsorption avec différents types de zéolithes.

1.3.6 Méthodes de régénération appliquées aux zéolithes hydrophobes

Dans cette partie, nous allons nous intéresser davantage aux procédés d'oxydation pour la régénération de la zéolithe. Il existe cependant d'autres méthodes (cf. tableau 1.21) qui peuvent permettre de retrouver des capacités d'adsorption (régénération). Zhang et *al.* [248] ont travaillé sur l'adsorption de trichlorophénol ($[TCP] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, 200 mg L^{-1} et 400 mg L^{-1}) sur une zéolithe FAU. L'étude s'intéresse ici au suivi des cinétiques d'adsorption selon un modèle de pseudo second ordre. Le matériau est

régénéré lors de l'application d'un flux d'ozone de concentration de $[O_3]=1,2 \text{ g}_{O_3} \text{ g}_{\text{ads}}^{-1}$ ($m_{\text{ads}} = 0,25 \text{ g}$, $[O_3] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 20 \text{ L h}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$). En étudiant les résultats pour $[TCP] = 400 \text{ mg L}^{-1}$, la constante cinétique ne varie pas même après régénération et reste à une valeur stable de $k_2 \approx 1,0 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. En étudiant les résultats pour $[TCP] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, il est apparu qu'après une première régénération (R1), la constante cinétique d'adsorption du TCP était supérieure à la constante cinétique initiale (0) obtenue ($k_{2 \text{ R1}} \approx 3,4 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1} > k_{2 \text{ 0}} \approx 1,0 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). L'hypothèse avancée est une modification de la surface de zéolithe avec l'oxydation des groupements oxygène favorisant l'adsorption du polluant.

Dans une autre étude, Koryabkina et *al.* [249] ont étudié l'adsorption du chloroforme (CLF) et l'acide trichloroacétique (TCAA) sur des zéolithes hydrophobes : la silicalite-1 ($V_{\text{poreux}} = 0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > 1000$) et une zéolite Y désaluminée DAY ($V_{\text{poreux}} = 0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 80$). La quantité adsorbée de polluant CLF est de l'ordre de $5,7 \text{ mg g}^{-1}$ pour la silicalite-1 ($[\text{CLF}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$) et de 126 mg g^{-1} pour la zéolite Y désaluminée ($[\text{CLF}]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$). La régénération s'effectue pendant 24 h avec une solution de 30% de H_2O_2 . Du fer est imprégné, par échange ionique, dans les zéolithes à hauteur de 25% (m/m). Sur quatre cycles d'adsorption et de régénération, aucune perte de capacité d'adsorption n'a été observée. Le procédé d'oxydation avancée (réaction de Fenton) permet l'élimination des polluants adsorbés et la régénération des sites d'adsorption.

Les zéolithes ont également été utilisées comme supports catalytiques pour des procédés d'oxydation avancée. Cette utilisation ne concerne pas exactement la régénération d'adsorbants mais elle met en avant les possibilités offertes par les zéolithes. Gonzales et *al.* [250] ont ainsi étudié des zéolithes imprégnées en fer (Fe-ZSM5 et Fe-Beta) et utilisé ces matériaux en présence de H_2O_2 à pH 7 pour traiter le méthyl de tert-butyl éther (MTBE). Dans ce travail, la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène atteint de $k_1 = 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. En présence de zéolithe à 5 g L^{-1} , de peroxyde d'hydrogène à $7,5 \text{ g L}^{-1}$ et après 4 h de réaction, 95% du MTBE adsorbé est dégradé en sous-produit de dégradation (tert-butyl formate et tert-butyl alcool), accompagné de la minéralisation des composés.

Quelques résultats des performances de régénération de zéolithes ont été compilés dans le tableau 1.21.

Tableau 1.21 – Performances des méthodes de régénération sur zéolithe (Q_m capacité d'adsorption maximale selon Langmuir; R : taux de recouvrement des capacités d'adsorption initiales après régénération (%))

Zéolithe	Molécule	Conditions	Q_m (mg g ⁻¹)	R (%)	Réf. ^a
FAU ^b	trichlorophénol	$m_{ads} = 0,25$ g, $[O_3] = 20$ mg L ⁻¹ , $Q = 20$ L h ⁻¹ , $V = 50$ mL	-	100	[248]
Fe-DAY ^c	chloroforme	$m_{ads} = 0,20$ g, $[H_2O_2] = 30$ %, $[Fe] = 250$ mg _{Fe} g _{DAY} ⁻¹	126	100	[249]
Fe-S1 ^d	chloroforme	$m_{ads} = 0,20$ g, $[H_2O_2] = 30$ %, $[Fe] = 250$ mg _{Fe} g _{DAY} ⁻¹	5,7	100	[249]
MCM-22	bleu méthylène	$m_{ads} = 0,020$ g, $T = 540$ °C	54	88	[3]
MCM-22	bleu méthylène	$m_{ads} = 0,020$ g, $[H_2O_2] = 3$ %, $[FeCl_3] = 10$ mmol L ⁻¹ , $T = 30$ °C	54	60	[3]

^a Référence

^b faujasite

^c Fe-Dealuminated zeolithe Y

^d Fe-silicalite1

Conclusion sur l'adsorption et la régénération de zéolithe

Les zéolithes sont des matériaux très intéressants de par une microporosité très hiérarchisée et une surface spécifique importante pouvant aller de 300 à 2500 m g⁻². Les zéolithes possédant un ratio Si/Al élevé possèdent un caractère hydrophobe leur permettant d'adsorber des molécules polluantes hydrophobes elles aussi. Les capacités d'adsorption de la zéolithe DAY pour le bisphénol A sont par exemple de $Q_{max} = 111 \text{ mg g}^{-1}$. Les zéolithes hydrophobes sont adaptées à l'adsorption de plusieurs polluants organiques. Les méthodes de régénération dominantes dans la littérature sur les zéolithes sont celles basées sur l'utilisation des procédés d'oxydation avancée comme l'ozone ou la réaction de Fenton. Les performances obtenues sont intéressantes avec des taux de régénération proches de 100%.

1.4 Adsorption et régénération sur monolithe de carbone

Le monolithe de carbone est un bloc comportant des canaux parallèles le traversant axialement. La figure 1.21 montre une illustration d'un bloc de monolithe de carbone. C'est un matériau adsorbant beaucoup moins étudié que le charbon actif pour le traitement de composés organiques dans l'eau. Jusqu'à présent, les recherches ont surtout porté sur les méthodes de synthèse et de fabrication. Les études portant sur les applications de ces matériaux demeurent peu nombreuses.

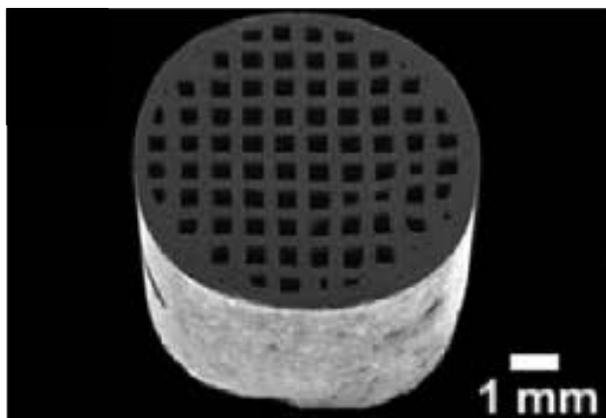


FIGURE 1.20 – Bloc de monolithe de carbone en nid d'abeilles [18]

1.4.1 Présentation des adsorbants carbonés

1.4.1.1 Généralités sur les adsorbants carbonés

Les propriétés d'adsorption du charbon de bois ont été utilisées depuis l'antiquité pour éliminer le goût et les mauvaises odeurs de l'eau [251]. Le charbon dit actif a été développé, pour augmenter les propriétés adsorbantes du bois par le développement de son réseau poreux. Il est obtenu par la carbonisation d'un grand nombre de sources de matériaux organiques : le bois, le charbon, la noix de coco, les produits issus de l'industrie agroalimentaire. Il s'en suit un processus d'activation thermique ou chimique permettant de développer la porosité du matériau, et par conséquent sa surface active [1] :

L'activation physique comporte deux étapes successives. Après séchage des matières premières (entre 105 et 200 °C), la matière est carbonisée sous atmosphère inerte (N₂) à 600-700 °C durant 6 à 8 heures. Il s'ensuit l'activation du charbon obtenu pour permettre le développement de la porosité à 800-1000 °C, en présence de CO₂, O₂ et de vapeur H₂O, durant 24 à 72 heures [252].

L'activation chimique utilise un agent chimique comme l'acide phosphorique, l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc, pour permettre la déshydratation puis la réorganisation structurale à température plus faible de la matière première. La carbonisation et l'activation se font en une seule étape à 400-600 °C pendant 5 à 24 heures.

Le développement de l'industrie textile a engendré une pollution de l'eau par les colorants au cours du XVIII^{ème} siècle. Le charbon actif a été utilisé pour décolorer ces effluents et limiter la pollution des industries. Les années 1960 ont vu apparaître le charbon actif non pas sous la forme de grains ou poudre, mais celle d'une fibre activée à partir de viscosse pour être incorporées dans des vêtements de protection contre les vapeurs toxiques [253]. Le charbon actif est aujourd'hui utilisé très couramment et sous plusieurs formes pour le traitement de l'air et de l'eau [1]. Les monolithes de carbones ont été développés pour leur propriété électrique dans les supercondensateurs [254], dans les colonnes chromatographiques pour la séparation des molécules [255] ou pour le stockage de gaz [256].

1.4.1.2 Structure poreuse des matériaux carbonés

Le processus d'activation permet de créer et de développer le volume poreux de ces matériaux. L'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) distingue trois grandes classes de pores :

- les micropores (de taille inférieure à 2 nm)
- les mésopores (de taille comprise entre 2 et 50 nm)
- les macropores (de taille supérieure à 50 nm)

La largeur des pores peut être corrélée au volume poreux et à la surface spécifique. Plus de 95 % de la surface spécifique est généralement formée par les micropores [257]. La distribution poreuse finale du charbon actif est gouvernée à la fois par l'uniformité structurale du précurseur et par les conditions d'activation [258]. Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur et leur contribution à la surface

spécifique est faible. Ils sont peu contributeurs au phénomène global d'adsorption. Les macropores constituent des espaces de transport dans lesquels les molécules se déplacent pour accéder aux micropores/mésopores. Les mésopores ont un rôle surtout au niveau de la cinétique d'adsorption pour le transfert des molécules adsorbées [26]. L'adsorption se fait essentiellement dans les micropores [25]. Comme l'illustre la figure 1.21, le charbon actif est composé d'une porosité, mais aussi d'une chimie de surface qui vont lui permettre d'adsorber des composés polluants. Ces propriétés rendent ce matériel intéressant pour l'adsorption d'une large gamme de molécules.

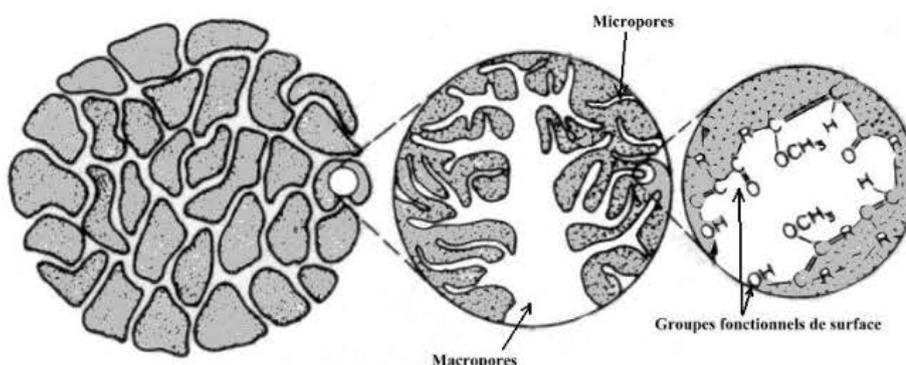


FIGURE 1.21 – Structure physico-chimique du charbon actif [22]

1.4.1.3 Structure chimique des matériaux adsorbants carbonés

L'étude des fonctions de surface des matériaux adsorbants carbonés vise essentiellement à caractériser les liaisons chimiques entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous la forme de groupements carboxyliques, lactones, hydroxyles, quinone et groupes pyridones (figure 1.22). Les fonctions de surface peuvent être éliminées par traitement thermique (100-1000 °C); toutefois, après refroidissement et remise en contact avec l'air, le matériau peut à nouveau réagir avec l'oxygène et la vapeur d'eau, conduisant à la formation de nouveaux groupements de surface. Ceci se traduit par une oxydation très lente du matériau carboné et conduit à terme à son « vieillissement ». L'oxydation peut également être induite volontairement et de manière contrôlée en présence de différents oxydants en phase liquide dont la nature et la quantité conditionnent la composition chimique de sa surface (des solutions aqueuses

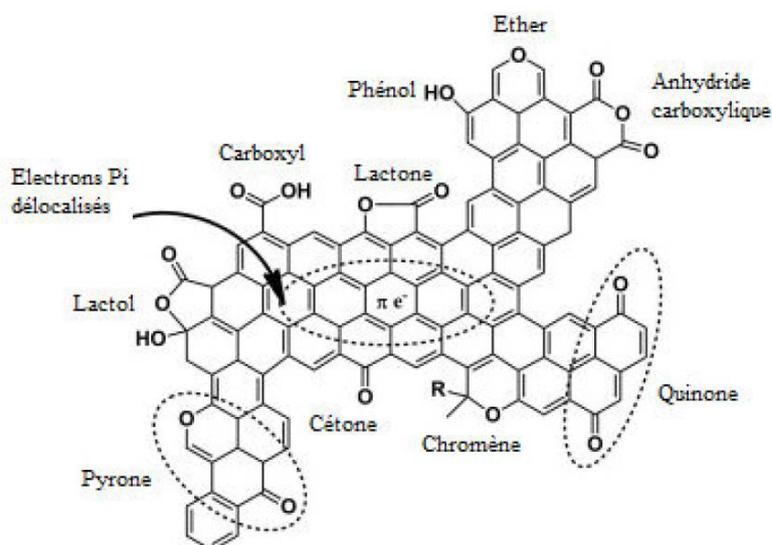


FIGURE 1.22 – Les différents groupes fonctionnels de surface d'un matériau carboné [259]

contenant que H_2O_2 , $NaOCl$, HNO_3 peuvent être utilisées). La chimie de surface des carbones est également modifiable par réaction avec de l'hydrogène, des composés halogénés, sulfurés ou azotés. Cela conduit à la formation de nouvelles fonctions de surface. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides [258]. Ces groupements fonctionnels et des impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent les propriétés adsorbantes du matériau et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires. La surface d'un matériau carboné est à l'origine hydrophobe, elle devient progressivement hydrophile lorsque la quantité d'hétéroatomes en surface augmente. Un traitement du matériau carboné par de l'acide nitrique concentré rendra sa surface hydrophile. De nombreuses propriétés des matériaux carbonés, en particulier leur comportement en adsorption ou leur mouillabilité, sont influencées par la présence d'oxygène chimisorbé.

Le matériau carboné présente un caractère acido-basique lié notamment à la présence d'hétéroéléments et sa surface est amphotère [260]. Les fonctions de surface acides ont été classées en 4 catégories : les fonctions acides relativement fortes (acides carboxyliques), les fonctions lactones, les fonctions phénoliques et les fonctions carbonyles (figure 1.22) [261]. Quant aux fonctions de surface basiques, les fonctions de type chromène [262] ou de type pyrone [263] ont été proposées avec l'action

et/ou des électrons π délocalisés des structures aromatiques, dans une moindre mesure (figure 1.22). La proximité en surface de ces groupements peut conduire à la formation de nouvelles fonctions. Par exemple, deux groupes carboxyliques peuvent réagir ensemble sous l'effet de la chaleur et conduire à la formation d'un anhydride. La chimie de surface du carbone ne doit pas être considérée comme figée, mais comme une entité qui évolue en fonction de paramètres extérieurs (température, nature des gaz environnants, temps...), ce qui rend son étude très complexe. À titre d'exemple, il est généralement observé que l'oxygène des groupements fonctionnels ne correspond qu'à un tiers ou deux tiers de la quantité totale d'oxygène présent dans le matériau carboné [223].

La combinaison de la porosité et des fonctions de surface du matériau carboné vont avoir une influence sur l'adsorption des molécules organiques. Dans le cas d'une molécule non dissociée, l'adsorption est davantage influencée par la structure poreuse tandis que dans le cas d'une molécule ionisée, les groupements fonctionnels de surface vont posséder une influence prépondérante sur la capacité et la cinétique d'adsorption [264].

1.4.2 Présentation des monolithes en forme de nid d'abeilles

Les monolithes sont définis comme une structure continue et unique de matériaux hautement réticulés et poreux. Les monolithes en forme de nid d'abeilles sont des structures pleines possédant des canaux parallèles et droits s'étendant à travers le bloc, qui sont séparés par des parois minces. Les monolithes en nids d'abeilles ont généralement des canaux homogènes sur l'ensemble du corps. Les structures monolithiques sont fabriquées avec des formes de canaux différentes, bien que la forme carrée ait atteint une large portée commerciale, car c'est la plus simple à produire. Les principales caractéristiques des structures en nid d'abeilles sont la fraction de vide élevée créée par les canaux et la grande surface géométrique qui entraînent de faibles pertes de charge lors du passage de fluides par les canaux en adsorption dynamique [19]. Il existe une grande surface de contact entre les structures monolithiques et les réactifs circulant au travers des canaux [265, 266]. La première fabrication importante de ces monolithes fut en céramique et a été utilisée dans l'industrie automobile en tant que support pour les catalyseurs utilisés dans l'épuration des gaz d'échappement [267]. La suite de cette section va se concentrer sur la formation des monolithes sous forme de

nid d'abeilles en carbone.

1.4.3 Développement et synthèse des monolithes de carbone en nid d'abeilles

Il est possible de distinguer deux types de monolithes en nid d'abeilles à base de carbone : le revêtement en carbone et la structure intégralement composée de carbone. En général, les monolithes revêtus de carbone sont les plus résistants mécaniquement. Cependant les deux types de monolithe sont adaptables et peuvent être utilisés dans différentes applications.

1.4.3.1 Méthodes de préparation des monolithes revêtus de carbone

Plusieurs types de structures monolithiques en nid d'abeilles (« de squelette ») peuvent être revêtus avec des couches de carbone. Les monolithes à base de cordiérite sont les plus largement utilisés, bien que d'autres matériaux tels que la mullite, l'alumine ou les argiles soient possibles [265, 267-269]. La cordiérite est un matériau synthétique possédant un faible coefficient de dilatation thermique. Sa composition chimique globale est d'environ 14% en poids de MgO, 36% de Al₂O₃ et 50% de SiO₂, avec de petites quantités de Na₂O, Fe₂O₃ et CaO. Les blocs sont préparés par un mélange de diverses argiles avec des polymères liants. Le mélange est ensuite extrudé à travers des moules en acier de forme en nid d'abeilles. Il est ensuite chauffé à des températures élevées (jusqu'à 1500 °C). Ces nids d'abeilles peuvent être fabriqués avec un moule d'épaisseur de 0,1 mm ou plus et avec des densités de cellules pouvant atteindre 95 canaux/cm² [265]. La cellule la plus habituelle est de forme carrée. Des canaux ronds ont été récemment obtenus à partir de canaux carrés en cordiérite [270]. L'adhérence d'une couche de carbone sur la surface du canal de la céramique en forme de nid d'abeilles peut être réalisée par deux méthodes différentes : le trempage (ou l'imprégnation) et le « Chemical Vapor Deposition » (CVD). La figure 1.23 présente un schéma illustrant les étapes de préparation des monolithes à base de carbone par revêtement.

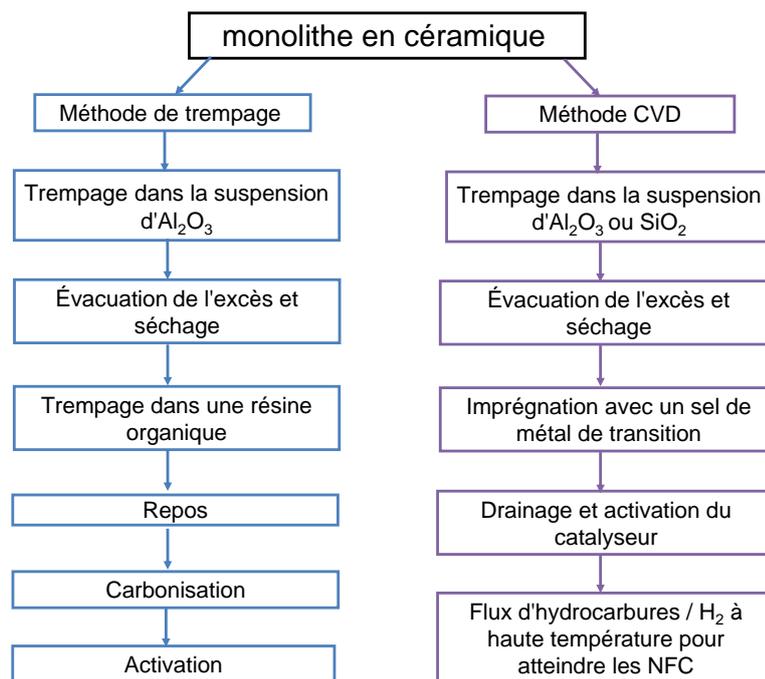


FIGURE 1.23 – Méthodes pour la préparation de monolithe de carbone revêtu (CVD : Chemical Vapor Deposition ; NFC : NanoFibre de Carbone) [265]

1.4.3.1.1 Revêtement de carbone par trempage

La première technique de trempage a été effectuée par immersion d'un monolithe en céramique [271]. Pour ce faire, les monolithes en céramique sont simplement trempés dans une résine quelques minutes. De l'air est ensuite soufflé dans les canaux du monolithe, pour enlever l'excès de résine avant de sécher le matériau, (durcissement) puis de le carboniser et l'activer. En outre, les résines phénoliques peu coûteuses ont un très haut rendement en carbone, ce qui réduit le coût du carbone. Les résines restent à la surface des canaux sous forme de couche mince après les étapes de séchage et de durcissement. La carbonisation est effectuée à 900 °C sous un flux d'azote et le matériau obtenu est activé sous CO₂. Après carbonisation, une structure composite céramique-carbone est formée. Cette structure est un monolithe revêtu de carbone activé formant un revêtement continu très solide du squelette en céramique. Cette méthode peut être appliquée à une grande variété de matériaux céramiques pour obtenir différents critères de densité cellulaire, épaisseur de paroi et géométries de cellules. La même méthode est appliquée sur différents précurseurs de carbone tels que les résines phénoliques (résol et novolac) et furaniques, les polysaccharides (saccharose et

dextrose) et les résines d'alcool furfurylique [272-274]. Ces procédés ont été étudiés et optimisés. Les matériaux obtenus possédaient une surface spécifique BET jusqu'à $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume microporeux jusqu'à $0,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [273]. Garcia-Bordejé et *al.* (2001) ont démontré que la micro-porosité et surtout la méso-porosité du revêtement de carbone ont considérablement augmenté en ajoutant à la préparation un charbon actif en poudre hautement poreux [275]. Valdés-Solis et *al.* ont travaillé sur la préparation de monolithes en carbone et céramique avec une solution polymère (précurseur de carbone) [273]. Le matériau présente une bonne continuité électrique $1,15 \Omega^{-1} \text{ cm}$. Les applications électrochimiques semblent nécessiter une conductivité supérieure à $1 \Omega^{-1} \text{ cm}$. Ce matériau peut par conséquent être envisagé comme électrode dans des applications électrochimiques.

1.4.3.1.2 Revêtement de carbone par Chemical Vapor Deposition

La première méthode basée sur le Chemical Vapor Deposition (CVD) par des hydrocarbures a été menée sur une alumine en forme de nids d'abeilles [276]. Depuis, des particules de métaux de transition ont été déposées sur les supports et servent comme catalyseurs pour le développement de nanofibres de carbone (NFC) à partir de mélanges d'hydrocarbures/ H_2 [272, 277-282]. Les monolithes ont été préalablement enduits d'alumine ou de silice pour empêcher la croissance de nanofibres de carbone à l'intérieur des macro-pores du monolithe et de le dégrader. La structure et les dimensions des nanofibres de carbones dépendent des conditions expérimentales comme la température, la composition en gaz, le catalyseur métallique, la taille des particules métalliques et la nature du support et du catalyseur. La structure de support détermine l'étendue de la fibre, son enchevêtrement et l'orientation des fibres individuelles [278]. Garcia-Bordejé et *al.* (2007) ont démontré qu'un catalyseur au nickel pourrait être complètement éliminé des extrémités des fibres par traitement acide, ce qui entraîne une augmentation de la surface BET et du volume poreux des monolithes [281].

1.4.3.2 Méthodes de préparation des monolithes non-composites

Il est possible de former un monolithe par extrusion de charbon actif en poudre. Des charbons actifs commerciaux [283] et des précurseurs tels que des résines organiques [284] sont alors utilisables. Ces précurseurs sont mélangés de manière homogène pour obtenir une pâte à extruder. Le matériau carboné ou le précurseur peut

être mélangé initialement avec des liants organiques ou inorganiques comme le silicate de magnésium [283], la poudre de cordiérite, la fibre de cellulose ou la fibre de polyester qui servent pour fabriquer une pâte extrudable [265]. Plusieurs ratios de précurseur/liant peuvent être utilisés : 1/1 [283], 9/1 [285], *etc.* La pâte à extruder doit avoir la plasticité adéquate (indice de plasticité PI) pour permettre son extrusion et permettre d'obtenir une structure rigide (indice de liquidité limite LL) de forme monolithique. Les caractéristiques d'une pâte extrudable sont de $40\% < LL < 60\%$ et $10\% < PI < 30\%$ [286]. Une augmentation de la quantité de charbon actif entraîne une augmentation de la liquidité de la pâte, ce qui la rend difficilement extrudable. Afin de corriger cet effet indésirable, il est alors nécessaire d'ajouter des réactifs à la pâte : le phosphate d'aluminium dissous dans de l'acide phosphorique pour diminuer sa liquidité (LL) ; la glycérine ou la méthylcellulose pour augmenter sa plasticité (PI). Le but est de rendre le matériau extrudable. Les additifs ajoutés à la préparation de la pâte permettent d'améliorer les caractéristiques de manipulation et les propriétés rhéologiques de la pâte lors des opérations de malaxage et d'extrusion. Elles permettent aussi de donner une plus grande résistance mécanique au produit traité. Gatica *et al.* (2006) ont présenté une synthèse en utilisant une pâte liée par un mélange de 9,5% de silicate, de 2,5% de glycérine, de 1,9% de méthylcellulose et de 0.3% de phosphate d'aluminium dissous dans de l'acide phosphorique (pourcentage rapporté à la masse de pâte de carbone) [286]. La pâte est ensuite extrudée à travers un moule en acier à température ambiante pour former la structure en nid d'abeilles. Après extrusion, les monolithes sont séchés à 90 °C, carbonisés à 900 °C sous azote et activés à 700-900 °C en présence de CO₂ pour permettre le développement de la porosité et de la surface spécifique du matériau. Durant l'étape de carbonisation, pour éviter un rétrécissement de la structure et des canaux, le matériau carboné est utilisé en combinaison avec de la céramique ou un métal [285]. Le monolithe de carbone ainsi obtenu possède une surface spécifique de $S_{BET} = 483 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume microporeux $V_{micro} = 0,154 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Par comparaison, le charbon naturel analysé dans cette même étude possède une surface spécifique de $S_{BET} = 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume microporeux $V_{micro} = 0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [286].

Le tableau 1.22 présente l'effet du temps d'activation et de la température sur le développement de la porosité du monolithe de carbone. Il y apparaît que pour un temps d'expérience identique de 1 heure, mais à des températures de $T = 850 - 950^\circ\text{C}$, il y a un fort développement de la surface spécifique S_{BET} de $481 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ à $831 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ainsi que du volume microporeux V_{micro} de $0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ à $0,47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. L'augmentation de la

température provoque un élargissement des pores engendrant une augmentation de la surface spécifique du matériau et une création de micro-porosité.

Tableau 1.22 – Effet du temps et de la température sur les caractéristiques du monolithe de carbone [287]

Température (°C)	Temps(h)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	$V_{més0}$ (cm ³ g ⁻¹)
850	1	481	0,24	2,24
850	3	658	0,33	1,40
850	8	968	0,51	1,58
950	1	831	0,47	1,83

Yates et al. [283], présentent une analyse de plusieurs monolithes de carbone, dont l'un (EA3WM, $S_{BET} = 495$ m² g⁻¹) possède un volume de pore interparticulaire de $V_{inter} \approx 0,75$ cm³ g⁻¹ pour une résistance mécanique de $F \approx 70$ kg cm⁻², tandis qu'un autre monolithe (EA2WM, $S_{BET} = 710$ m² g⁻¹) possède un volume de pore interparticulaire plus faible $V_{inter} \approx 0,45$ cm³ g⁻¹ mais pour une résistance mécanique plus grande $F \approx 190$ kg cm⁻². La résistance mécanique du monolithe dépend de la porosité interparticulaire (volume correspondant aux pores supérieurs à une taille de 17 nm). Plus le volume poreux interparticulaire sera grand, plus la résistance mécanique sera faible.

1.4.4 Adsorption sur monolithe de carbone de composés organiques en phase aqueuse

Le monolithe de carbone possède une résistance mécanique élevée, une bonne stabilité thermique, une porosité relativement uniforme, et engendre de faibles pertes de charge [288, 289]. Malekbala et al. [290] ont travaillé sur l'adsorption du bleu de méthylène sur un monolithe de carbone ayant une structure de cordiérite. La surface spécifique du monolithe est de 849 m² g⁻¹, le volume poreux de 0,3 cm³ g⁻¹ avec un pH de surface acide (Point de Charge Nulle : $pH_{PCN} = 5,5$). Les capacités maximales d'adsorption (selon le modèle de Langmuir) pour le bleu de méthylène sur un monolithe de carbone sont $Q_{max} = 388$ mg g⁻¹ à pH 10. L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du polluant a été aussi étudiée. La capacité d'adsorption était minimale à pH 2 (92 mg g⁻¹) et maximale à pH 10 (240 mg g⁻¹). La modification du pH de la solution affecte la nature de la charge de surface de l'adsorbant ($pH_{PCN} = 5,5$). Une charge négative développée à la surface de l'adsorbant en milieu basique permet une meilleure adsorption du colorant cationique. À titre de comparaison, Yao et al. [291] ont rapporté

une capacité d'adsorption maximale du bleu de méthylène sur des nanotubes de carbone ($160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, le volume poreux de $0,67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) de $Q_{max} = 46,12 \text{ mg g}^{-1}$ à ($pH = 7$) . La différence de capacité d'adsorption semble cohérente au vu de la différence de surface spécifique développée par les deux matériaux.

Chen *et al.* [292] ont travaillé sur un monolithe de carbone pour l'adsorption de micropolluants organiques : atrazine, carbamazépine, bisphénol A, floxacine et 4-nitrophénol . La surface spécifique du matériau obtenu était de $104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ avec un volume poreux de $0,24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Les capacités d'adsorption pour les polluants sont par ordre décroissant : 4-nitrophénol (113 mg g^{-1}) > norfloxacine (63 mg g^{-1}) > bisphenol A (49 mg g^{-1}) > carbamazépine (38 mg g^{-1}) > atrazine (22 mg g^{-1}). Les interactions $\pi - \pi$, donneur-accepteur d'électrons, entre les molécules très hydrophobes (nitrophénol et norfloxacine) et la structure carbonée du monolithe étaient responsable de leur adsorption tandis que le mécanisme d'adsorption des autres molécules était davantage contrôlé par les effets hydrophobes et les liaisons hydrogène avec l'adsorbant.

Cheah *et al.* [293] a traité un monolithe revêtu de carbone (CCM) par traitement à l'acide nitrique. L'acide nitrique est un oxydant acide fort qui va permettre d'augmenter les groupes fonctionnels acides à la surface du monolithe. Le CCM modifié a été appelé monolithe revêtu de carbone modifié à l'acide (ACCM). Le monolithe revêtu de carbone acidifié obtenu (ACCM) a ensuite été caractérisé. Cela a permis de mettre en évidence l'augmentation des sites acides sur le ACCM ($1,0913 \text{ mmol g}^{-1}$) par rapport au matériau original CCM ($0,5825 \text{ mmol g}^{-1}$). Les études de surface ont montré la nature mésoporeuse de ACCM associée à une diminution de la surface spécifique par rapport au matériau CCM ($232 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contre $237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et une augmentation du volume poreux de $0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ contre $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ce qui est une diminution très faible. Les études de pH ont montré une adsorption optimale pour l'orange de méthylène (88 mg g^{-1}) à pH 6, ce qui est très proche du pH_{PCN} qui est de 6,6 pour l'ACCM. La capacité d'adsorption pour le CCM ($pH_{PCN} = 8.2$) était quant à elle plus faible avec $Q = 27,2 \text{ mg g}^{-1}$ au même pH. En dessous du pH_{PCN} , la surface de l'adsorbant ACCM est chargée positivement. Cela accélère la diffusion de l'espèce anionique (orange de méthylène) dans l'ACCM avec une augmentation de l'adsorption par la diminution des interactions répulsives et une augmentation des forces d'attraction.

Le tableau 1.23 regroupe différentes capacités d'adsorption obtenues pour des monolithes de carbone. Il est observé de bonnes capacités d'adsorption concernant les polluants organiques, avec des capacités maximales d'adsorption supérieures à

Tableau 1.23 – Performances d'adsorption de polluants organiques sur des monolithes de carbone (Q_{max} selon Langmuir)

Molécule	Q_{max} (mg g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{poreux} (cm ³ g ⁻¹)	Référence
bleu de méthylène	388	849	0,30	[290]
4-nitrophénol	113	104	0,24	[292]
norfloxacine	63	104	0,24	[292]
bisphénol A	49	104	0,24	[292]
carbamazépine	38	104	0,24	[292]
atrazine	22	104	0,24	[292]
orange de méthylène	88	232	0,36	[293]
bisphenol A	324	294	-	[294]

20 mg g⁻¹ pour l'ensemble des composés. Il y apparaît aussi, qu'un monolithe possédant une surface spécifique importante, dans le cas de l'adsorption de bisphénol A par exemple, permet de davantage adsorber le polluant qu'un monolithe avec une plus faible surface spécifique.

1.4.5 Méthodes de régénération de monolithe de carbone

Des méthodes de régénération ont été étudiées pour permettre la désorption et/ou la dégradation des composés adsorbés par le monolithe de carbone. Malekbala *et al.* [290] ont présenté la désorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) d'un monolithe de carbone ($Q_{max} = 388$ mg g⁻¹) par voie chimique. Plusieurs solutions ont été étudiées pour la désorption du colorant : HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, éthanol, NaCl et NaOH à une concentration de 0,05 N pendant 24 heures. La solution de HCl a permis d'obtenir le meilleur rendement avec 39,1% de désorption tandis que NaCl a été le plus faible avec 1,1%. Il est possible de supposer que l'utilisation de HCl a permis le développement de charge positive sur la surface du monolithe ($pH_{PCN} = 5,5$) et ainsi permettre la répulsion du colorant cationique hors de la porosité. En effet, les autres solutions acides (H₂SO₄ 16 % et H₃PO₄ 14 %) ont permis une désorption notable. Les conditions optimales ont été étudiées et ont permis d'obtenir une désorption du composé à hauteur de 81% pour une concentration en HCl de 0,1 N. La méthode de régénération a été étudiée sur plusieurs cycles et a montré une diminution de l'efficacité de la régénération de l'ordre de 21 % lors du second cycle. Des explications ont été avancées pour cette diminution de la capacité d'adsorption avec la dégradation causée par la solution acide sur des sites d'adsorption ou groupements fonctionnels présents sur la

surface du monolithe et participant au processus d'adsorption du colorant cationique [295]. La capacité d'adsorption continue de diminuer de 15 % pour le troisième cycle pour stagner ensuite à une régénération de l'ordre de 64 % de la capacité initiale d'adsorption. Cela montre que le système de régénération atteint une limite qui permet néanmoins la réutilisation du monolithe. Des observations similaires ont été effectuées par Hosseini *et al.* [295], qui ont travaillé sur l'adsorption et la désorption d'un colorant anionique (orange de méthylène) sur du monolithe de carbone ($Q = 47,93 \text{ mg g}^{-1}$). Les auteurs ont étudié ici plusieurs solutions NaOH (1 mol L^{-1}), KNO_3 (1 mol L^{-1}) et du bromure de cétyltriméthylammonium ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) pour assurer la désorption par voie chimique le polluant. Les résultats ont montré une désorption maximale de 67,12 % du colorant anionique préalablement adsorbé dans une solution de NaOH. Il est observé une diminution des capacités d'adsorption après régénération, qui avec le nombre de cycles se stabilisant à $Q = 23,76 \text{ mg g}^{-1}$. La diminution observée pourrait là aussi être causé par l'endommagement des sites d'adsorption ou groupes fonctionnels présents à la surface du carbone, par la solution de NaOH.

Le tableau 1.24 résume les différents résultats de performance de régénération, principalement par extraction avec des solutions de traitement, obtenue sur un monolithe de carbone ayant préalablement adsorbé un polluant. Les seules méthodes

Tableau 1.24 – Performances des méthodes de régénération chimique sur monolithe de carbone (R : taux de recouvrement des capacités d'adsorption initiale après régénération)

Molécule	Conditions	$Q_{max}(\text{mg g}^{-1})$	R (%)	Référence
bleu de méthylène	$[\text{HCl}] = 0,05 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$	388	81	[290]
orange de méthylène	$[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ M}$, $m_{ads} = 0,7 \text{ g}$	88	35	[295]
orange de méthylène	$[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ M}$, $m_{ads} = 0,7 \text{ g}$	88	73	[292]
bisphenol A	$V = 100 \text{ mL}$ (99,9 % MeOH + 1,2 mL HCl_{conc}), $m_{ads} = 30 \text{ mg}$	324	84	[294]

publiées consistent à procéder à un traitement par des solutions pour provoquer la désorption des molécules adsorbées.

Conclusion sur l'adsorption et la régénération des monolithes de carbone

Le monolithe de carbone est un matériau intéressant, car il présente une résistance mécanique lui permettant d'être utilisé en colonne avec de faibles pertes de charge. Leur surface spécifique et leur volume poreux permettent d'atteindre des capacités d'adsorption importantes et comparables à l'échelle des charbons actifs usuels. Des méthodes de régénération ont été développées, mais principalement pour la désorption de composés par l'utilisation de solvant chimique (NaOH, méthanol, *etc.*). Si la désorption est plutôt efficace lors du premier cycle, les performances de cette méthode diminuent rapidement pour se stabiliser à un niveau intermédiaire. En outre, les monolithes de carbone possèdent de bonnes propriétés électriques permettant d'envisager une utilisation comme électrode dans un procédé de traitement électrochimique, ce qui sera l'objet d'une partie de ce projet de recherche. Il reste un élément sensible à l'oxydation de sa surface et de ses groupements chimiques par des espèces oxydantes. Cela pourra avoir une influence sur notre capacité à pouvoir le régénérer efficacement adsorbant.

1.5 Conclusion

L'adsorption est une technique de traitement très répandue dans l'industrie et très efficace pour traiter un large panel de molécules notamment polluantes. Lorsque l'adsorbant atteint son état de saturation, il est généralement procédé à son remplacement ou à sa régénération. Des méthodes de régénération ont été développées soit pour faire désorber l'adsorbat, soit pour décomposer la molécule adsorbée.

Parmi ces méthodes, les procédés d'oxydation avancée permettent la génération d'espèces radicalaires à fort pouvoir oxydant comme les radicaux HO^\bullet ou $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Il est possible de générer ces radicaux en solution soit par la voie chimique soit électrochimique. Le but de ces radicaux est de pouvoir dégrader des molécules polluantes pour améliorer la désorption des sous-produits de dégradation. Pour les matériaux adsorbants, cela peut permettre de libérer des sites d'adsorption par l'oxydation des molécules adsorbées. Le problème rencontré est la difficulté pour le radical de parvenir jusqu'à la molécule adsorbée.

Notre projet de recherche concerne justement l'étude de la régénération d'adsorbants par des procédés d'oxydation avancée. Deux matériaux adsorbants ont été choisis : les zéolithes hydrophobes et les monolithes de carbones. Les zéolithes hydrophobes sont des structures cristallines permettant l'adsorption de polluants organiques et dont la structure est très résistante chimiquement aux oxydants. Le monolithe de carbone présente une structure adaptée à l'adsorption dynamique avec de faibles pertes de charge et une grande surface disponible pour l'adsorption. Le monolithe de carbone possède une capacité de conduction électrique ce qui permet de l'utiliser comme électrode pour la génération d'espèces oxydantes *in situ*.

Le but de ce projet de recherche est d'étudier l'accessibilité de l'adsorbat par les espèces radicalaires pour permettre la régénération du matériau. Les espèces radicalaires seront générées par voie chimique ou électrochimique. La différence de performance entre les méthodes, l'accessibilité du polluant adsorbé pour un radical, les performances de régénération, la réactivité du matériau vis-à-vis des radicaux sont les enjeux principaux de ce projet. Cette approche devrait permettre d'apporter des solutions avec la régénération de matériaux adsorbants qui reste un domaine assez peu étudié notamment pour le monolithe de carbone.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre regroupe les protocoles et les méthodes d'analyse communes à l'ensemble des chapitres de résultats. Dans un souci de clarté, les descriptifs des expériences et méthodologies spécifiques aux diverses parties de l'étude, seront développés en début des chapitres correspondants. Dans un premier temps, les méthodes de caractérisation des matériaux seront décrites avant de présenter les adsorbants utilisés au cours de l'étude (zéolithe DAY et monolithe de carbone). Dans un second temps, les molécules cibles (BPA et diclofénac) seront détaillées ainsi que les méthodes analytiques développées pour la quantification des éléments chimiques.

2.1 Présentation et caractérisation des matériaux adsorbants

Deux matériaux ont été utilisés pour adsorber les micropolluants ciblés : la zéolithe DAY et le monolithe de carbone. Ces deux adsorbants ont été sélectionnés, car ils présentent des caractéristiques intéressantes et différentes, en vue d'une régénération du matériau par des espèces radicalaires après utilisation. La zéolithe possède une porosité hiérarchisée bien définie. Elle peut être imprégnée par un complexe de fer qui, par ajout de H_2O_2 , permettra la production des radicaux HO^\bullet dans la porosité au plus proche des solutés adsorbés. Le monolithe de carbone possède, quant à lui, une continuité électrique et une faible résistance. Ces propriétés le rendent apte à être utilisé comme matériau d'électrode pour électro-générer H_2O_2 *in situ*. Le H_2O_2 produit pourra ainsi réagir avec le catalyseur Fe^{2+} en milieu légèrement acide pour réaliser la réaction de Fenton et dégrader les polluants adsorbés.

2.1.1 Méthodes de caractérisation des matériaux adsorbants

La caractérisation d'un matériau adsorbant va permettre d'obtenir de l'information sur l'adsorption, ainsi que des critères de comparaison avec d'autres adsorbants. Elle pourra être utilisée pour suivre l'évolution du matériau lors de sa régénération, par comparaison du matériau : avant adsorption, après adsorption et après régénération. La surface spécifique, la distribution poreuse, le potentiel de charge de surface, etc. sont considérés comme des propriétés intrinsèques de premier ordre afin d'évaluer les capacités d'un matériau.

2.1.1.1 Détermination de la surface spécifique et de la porosité par adsorption-désorption d'azote

La détermination de la surface spécifique du matériau ainsi que la distribution et la taille des pores ont été réalisées par l'application de modèles mathématiques, sur des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, sur le matériau, à sa température de liquéfaction (77 K). Un exemple d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur l'échantillon de zéolithe DAY est présenté en figure à la figure 2.1. Avant analyse,

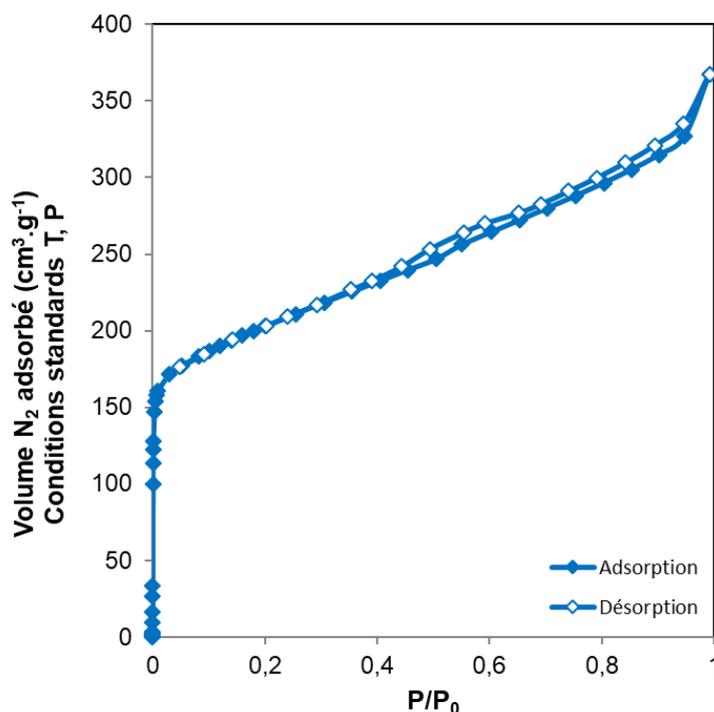


FIGURE 2.1 – Courbe de l'isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ sur la zéolithe DAY

le matériau adsorbant est lavé à l'eau ultra pure pour enlever toutes traces d'impuretés contenues dans le matériau durant son stockage. L'adsorbant est ensuite séché à 105 °C durant 48 heures sous vide avec un dégazage poussé à 1×10^{-5} Pa. L'instrument utilisé est l'appareil Autosorb-1-MP (Quantachrome Instruments ®). La surface spécifique a été déterminée en utilisant le modèle multipoints de Brunauer, Emmett et Teller, dans la gamme de pressions relatives P/P_0 : 0,05 à 0,35 [296]. Le volume poreux total a été obtenu à la pression relative $P/P_0 = 0,995$. La simulation QSDFT (Quench Solid Density Functional Theory)[297, 298] a été utilisée pour la détermination du volume microporeux. La méthode B.J.H (Barret-Joyner-Halenda) [299, 300] a été utilisée pour la détermination du volume mésoporeux (appliquée à la désorption d'azote).

2.1.1.2 Détermination du volume mésoporeux par porosimètre à mercure

La mésoporosité des matériaux a été déterminée par la technique du porosimètre à mercure. C'est un instrument d'investigation des milieux poreux. La méthode consiste à faire pénétrer le mercure dans les pores du matériau sous pression croissante. Le mercure est un fluide non mouillant, c'est-à-dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans la porosité comme le ferait l'eau par exemple. Ceci permet de contrôler son injection dans la porosité au moyen de la pression. À mesure que la pression augmente jusqu'à 60 000 psi ($4,14 \times 10^8$ Pa), ce qui équivaut à 3 nm selon l'équation de Washburn, le mercure occupe des régions de plus en plus confinées de la porosité, remplissant des pores de plus en plus fins. Cet instrument a permis d'analyser et de déterminer le volume mésoporeux des matériaux adsorbants. Les mesures de porosité ont été réalisées sur un Autopore IV 9500 (Micromeritics ®) sur des matériaux séchés et lavés comme précédemment décrit.

2.1.1.3 Détermination du point de charge nulle par titrage massique

La mesure du point de charge nulle (PCN) d'un matériau correspond à la valeur du pH du liquide entourant sa surface lorsque la somme des charges positives de surface est à l'équilibre avec la somme des charges négatives du matériau. La valeur PCN caractérise l'acidité de surface : lorsque des particules sont introduites dans un environnement aqueux leur charge de surface est positive si $pH_{solution} < pH_{PCN}$, et est négative si $pH_{solution} > pH_{PCN}$.

Reymond et Kolenda [301] ont montré que pour des suspensions de particules, l'augmentation de la répartition massique dans une solution ($m_{particules}/m_{solution}$), fait tendre le pH de la solution vers le pH_{PCN} du solide. Kosmulski et *al.* ont utilisé cette méthode pour la détermination du pH_{PCN} pour des zéolithes. Elle a donc été reprise dans notre étude. La détermination du pH_{PCN} par titrage massique nécessite des appareillages relativement simples (balance, agitateurs magnétiques et un pH-mètre). L'échantillon est préparé (lavage à l'eau ultra pure + séchage à l'étuve à 105 °C) puis broyé au mortier. Le matériau est broyé pour obtenir une répartition homogène en solution. Dans les conditions expérimentales testées, toutes les particules sont insolubles dans l'eau. Il est utilisé une masse croissante de solide en phase aqueuse : 0,01 %, 0,1 %, 1,0 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 % et 40 %. Les flacons contenant ces suspensions sont dégazés sous N₂, maintenus à température constante (25 °C) pour éviter une éventuelle réaction avec le dioxyde de carbone atmosphérique. Ils sont continuellement agités pendant un temps de 24 h, temps pour lequel le pH d'équilibre est atteint. Au bout de ce temps, la valeur du pH de chaque suspension est mesurée. Une courbe mettant en relation la valeur du pH de la suspension en fonction sa teneur en solution (m/m percent) est alors tracée. La valeur du pH_{PCN} est estimée comme le pH de la suspension lorsque l'évolution du pH est stable pour une haute teneur en solide. L'analyse est réalisée sur différents types de solution saline ($[NaCl] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pour valider le résultat de la mesure et vérifier qu'il n'y a pas d'effet parasite des ions sur la détermination du pH_{PCN} [301]. Les mesures expérimentales sur la zéolithe DAY, figure 2.2(a), ont permis d'observer une stabilisation du pH pour une valeur autour de 2,7 lorsque la masse de solide augmente. Les mesures expérimentales sur le monolithe de carbone, figure 2.2(b), montrent que le pH se stabilise pour une valeur de 8,7 lorsque la masse de solide augmente. Les pH ainsi mesurés ont été estimés comme les pH_{PCN} des matériaux étudiés.

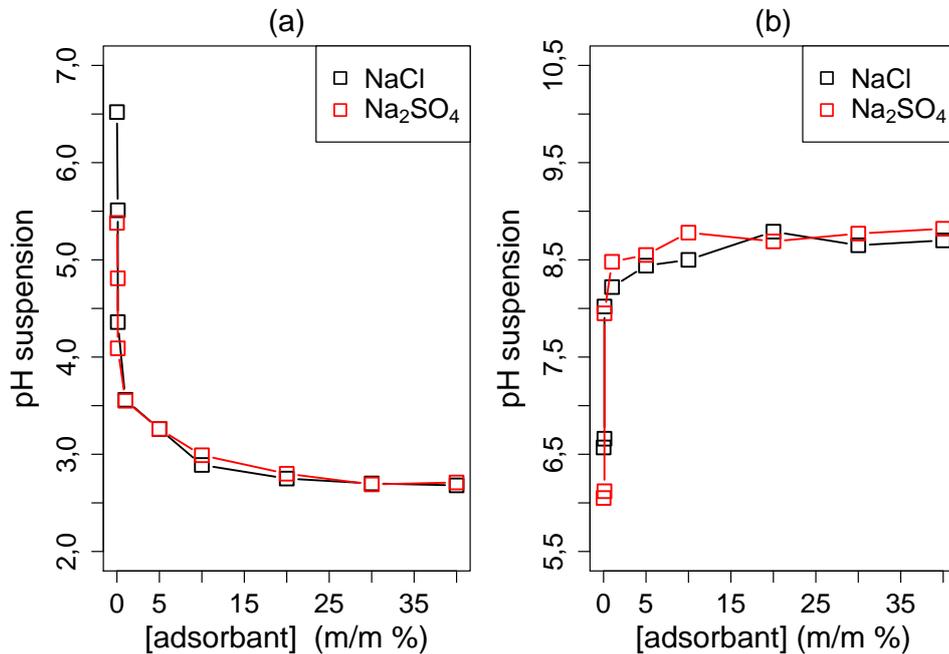


FIGURE 2.2 – Évolution du pH en fonction de la répartition massique d'adsorbant (m/m) dans une solution de sel ($[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pour la zéolithe DAY (a) et pour le monolithe de carbone (b)

2.1.1.4 Détermination du point de charge nulle par titrage acido-basique

Afin de vérifier les valeurs de pH_{PCN} obtenues précédemment, une méthode par titrage acido-basique a été utilisée. La détermination du pH_{pcn} des adsorbants a été réalisée par la méthode proposée par Orfao et *al.* [302]. Dans plusieurs erlenmeyers, 50 mL, une solution de $[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a été versé. Pour chaque erlenmeyer, le pH de la solution a été ajusté à des valeurs comprises entre 2 et 10 par addition de solution d'acide chlorhydrique $[\text{HCl}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou d'hydroxyde de sodium $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Par la suite, 0,15 g d'adsorbant en poudre, ont été ajoutés aux flacons et mis sous agitation pendant un temps d'équilibre de 48 h. Au bout de ce temps, le pH final des solutions a été mesuré. Il est alors tracé le graphe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$. Le pH_{PCN} est défini comme le point où la courbe pH_{final} vs $pH_{initial}$ coupe la droite $pH_{final} = pH_{initial}$. Les résultats obtenus sont présentés en figure 2.3. Il y apparaît que pour la zéolithe, le $pH_{pcn} = 2,7$ ce qui correspond à la valeur précédemment déterminée. Pour le monolithe de carbone, la méthode donne un $pH_{PCN} = 8,6$, ce qui reste très proche (en considérant les incertitudes expérimentales) de la valeur précédemment déterminée. Le pH_{PCN} des matériaux zéolithe DAY et monolithe de carbone

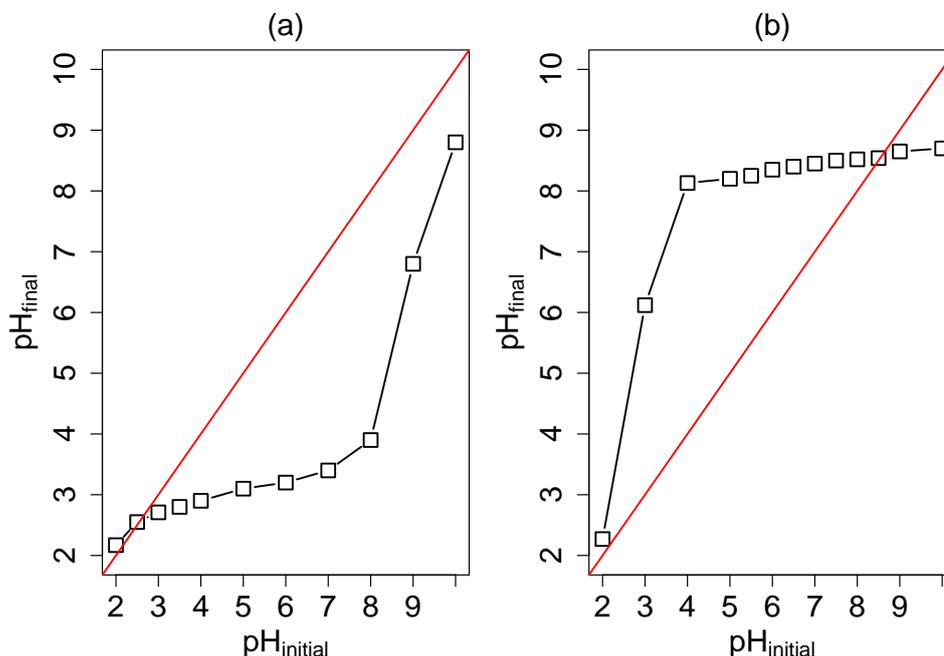


FIGURE 2.3 – Évolution du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ de solutions ($V = 50 \text{ mL}$, $[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) contenant des particules (3 g L^{-1}) de zéolithe DAY (a) et de monolithe de carbone (b)

est ainsi bien vérifié.

2.1.1.5 Dosage des fonctions de surface du monolithe de carbone par titration de Boehm

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation du carbone. Le traitement des charbons actifs crée trois types de fonctions à leurs surfaces : acides, basiques et neutres. Les fonctions de type acide sont des groupements carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éthers (Ph(-O-)Ph'), quinones (O=Ph=O) et lactones (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en solution aqueuse et augmentent la densité de charge négative à sa surface. Les fonctions basiques sont essentiellement de type de Lewis, associées à des régions riches en électrons π . La caractérisation des propriétés de surface est indispensable pour comprendre l'adsorption des molécules ou ions en solution aqueuse (forces d'attraction ou de répulsion).

Le dosage a été uniquement fait sur le monolithe de carbone, car la zéolithe ne possède pas ce type de chimie de surface. Les groupements fonctionnels de surface du monolithe de carbone ont été déterminés par titrages de Boehm [303-305]. Pour

cette analyse, environ 100 mg de monolithe de carbone en poudre ont été mis dans un erlenmeyer avec 25 mL de solutions de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ et HCl à 0,1 mol L⁻¹. Les solutions ont été laissées à 298 K et agitées pendant 48 h pour atteindre l'équilibre. Les erlenmeyers ont été dégazés par N₂ afin d'éliminer le CO₂ atmosphérique. Les préparations de NaHCO₃, Na₂CO₃ et NaOH ont été filtrées et titrées par une solution de HCl à 0,1 mol L⁻¹ pour doser les sites acides du monolithe de carbone (groupements de type carboxyle, lactone et phénol). La préparation de HCl a été filtrée et titrée par une solution de NaOH à 0,1 mol L⁻¹ pour doser les sites basiques du monolithe de carbone.

Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau 2.1. La méthode de Boehm

Tableau 2.1 – Détermination des fonctions acides et basiques du monolithe de carbone par la méthode de Boehm

pH_{PNC}	Groupes fonctionnels basique (mmol g ⁻¹)	Groupes fonctionnels acide (mmol g ⁻¹)			
		Total	Carboxyle	Lactone	Phénol
8,6-8,7	0,776	0,360	0,217	0,060	0,083

donne une quantité de groupements basique de 0,776 mmol g⁻¹ pour le monolithe de carbone. La quantité totale de groupements acides est de 0,360 mmol g⁻¹. Par conséquent, le monolithe de carbone possède davantage de groupements basique qu'acide. Cela correspond bien au pH_{PNC} du matériau qui est plutôt basique. Il apparaît dans ce même tableau, que la fonction acide du matériau est majoritairement constituée (quantitativement) par des groupements de type carboxyle 0,217 mmol g⁻¹ ($pKa = 2 - 5$) puis phénol 0,083 mmol g⁻¹ ($pKa = 10$) et enfin lactone 0,060 mmol g⁻¹ ($pKa = 8, 2$).

2.1.1.6 Mesure du potentiel zêta par électrocinétique

La mesure du potentiel zêta permet de déterminer la charge électrique d'une particule en suspension. Le potentiel zêta est lié à la charge de surface à l'interface solide/liquide. Il constitue un indicateur des processus de chimie de surface et d'adsorption en phase liquide. Ces mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil SurPASS (Anton Paar GmbH, Autriche). L'échantillon est préparé (lavage à l'eau ultra pure + séchage à l'étuve à 105 °C) et broyé au mortier (poudre) pour enlever les impuretés

et les gaz pouvant parasiter la mesure électrocinétique. La fraction granulométrique : $100 \mu\text{m} \leq \varnothing < 200 \mu\text{m}$ est ensuite retenue pour l'analyse. L'instrument s'appuie sur la mesure du potentiel d'écoulement et du courant d'écoulement pour offrir une analyse directe du potentiel zêta de la surface. Les analyses automatiques du pH, et les enregistrements de la cinétique d'adsorption en fonction du temps permettent de bien comprendre la chimie de surface des matériaux.

Le résultat est présenté en figure 2.4 avec la mesure du potentiel zêta en fonction du pH. L'analyse montre que le potentiel zêta de la zéolithe DAY est négatif $\xi < -27 \text{ mV}$

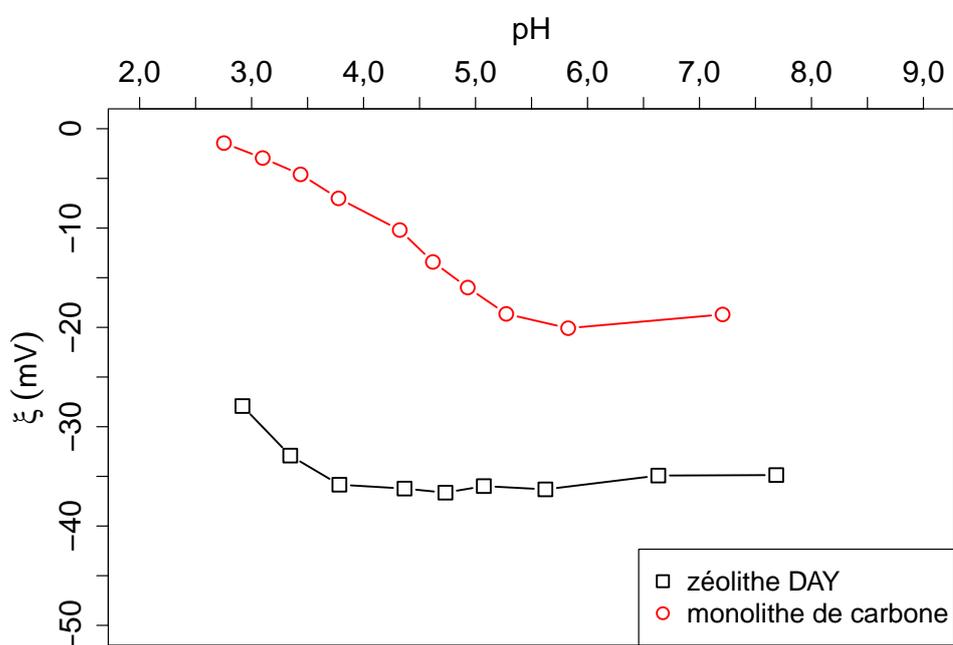


FIGURE 2.4 – Mesure du potentiel zêta de la zéolithe DAY et du monolithe de carbone en fonction du pH

sur le domaine de pH 3-8 avec une valeur pratiquement constante ($-37 \pm 1 \text{ mV}$) pour $pH > 3,5$. Ce résultat correspond à ce qui est attendu pour un aluminosilicate [306]. De plus, la valeur est cohérente avec le $pH_{PCN} = 2,7$ puisque lorsque $pH_{solution} > pH_{PCN}$, la surface est chargée négativement. Pour l'échantillon de monolithe de carbone, il paraît que le potentiel zêta diminue avec le pH pour se stabiliser autour d'une valeur de $\xi < -20 \text{ mV}$ pour un pH compris entre 6 et 8. Des résultats comparables ont été retrouvés dans la littérature scientifique [307] pour du charbon actif en grain. De cette dernière mesure, il apparaît que la dissociation des groupements acide carboxylique de la surface du monolithe de carbone s'effectue pour un pH entre 2 et 6, rendant

ainsi la surface du carbone négative. Cependant, si le lien est fait avec le $pH_{PCN} = 8,6 - 8,7$ déterminé précédemment pour le monolithe de carbone, ce résultat n'est pas cohérent. En effet, pour un $pH_{solution} < pH_{PCN}$, la charge de surface du matériau doit être positive, ce qui n'est pas observé ici. Sans expérience supplémentaire, la mesure du potentiel zêta du monolithe de carbone déterminée ici n'a pas été retenue dans la caractérisation du matériau.

2.1.1.7 Cristallographie de la zéolithe DAY par diffractomètre à rayons X

Le diffractomètre à rayons X (DRX) est un appareil qui permet d'accéder à la structure cristalline de solides. Il est souvent employé pour caractériser des zéolithes [209]. La méthode permet d'étudier la modification de la structure cristalline du solide lorsqu'elle est soumise à l'incorporation d'ions ou de molécules [308]. Le principe de cette technique est basé sur la diffraction des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffraction est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. Les enregistrements des diffractogrammes ont été réalisés sur une plateforme de diffractomètre rayons X pour poudre (PANalytical Empyrean diffractometer) dans une chambre pour l'étude *in situ* en irradiation (Cu $K\alpha=1,5406 \text{ \AA}$ et $K\beta=1,5444 \text{ \AA}$).

L'échantillon de zéolithe est préparé (lavage à l'eau ultra pure + séchage à l'étuve à 105°C) puis broyé au mortier. La part $100 \mu\text{m} \leq \varnothing < 200 \mu\text{m}$ est ensuite retenue pour l'analyse. L'échantillon est écrasé et préparé pour être inséré sur le porte échantillon de manière à avoir une surface lisse et reproductible pour les analyses. La figure 2.5 présente le diffractogramme obtenu pour l'échantillon de zéolithe. La mesure effectuée est comparée au diffractogramme d'un matériau de référence FAU Y (Faujasite Y, Ultrastable Y Dehydrated Dealuminated [309]) qui semble correspondre à la zéolithe DAY. Ces résultats montrent la présence d'une raie très intense à l'angle $6,33^\circ$, un beaucoup moins intense à $10,34^\circ$ et un autre à $12,14^\circ$. Les spectres comparés sont proches. Cela tend à conclure que la zéolithe semble être de bonne qualité et pure.

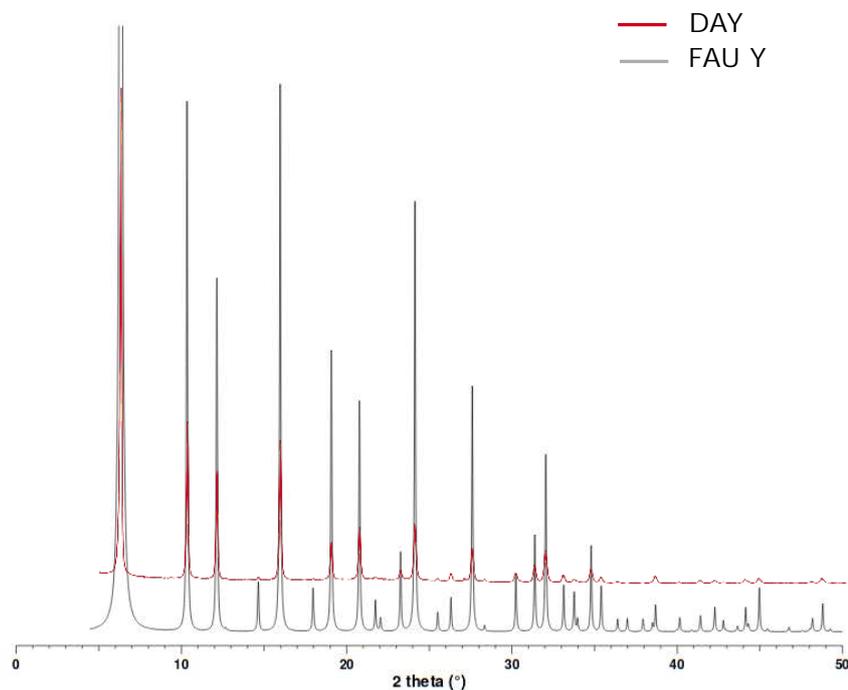


FIGURE 2.5 – Spectre DRX de la zéolithe DAY et de la faujasite *Ultrastable Y, Dehydrated Dealuminated* (FAU Y) [309]

2.1.1.8 Imagerie par microscopie électronique à balayage couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie

L'imagerie microscopique électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin de déterminer la morphologie des matériaux. Une image MEB de la zéolithe DAY est présentée en figure 2.6. Cette technique d'imagerie a également été couplée à l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) pour l'analyse élémentaire de surface des matériaux. Cela a permis, dans le cas des zéolithes, de déterminer la composition élémentaire et le rapport Si/Al. L'instrument utilisé ici est un MEB Hitachi, TM-1000. Il est capable de faire des mesures à température ambiante. Il réalise une analyse élémentaire pouvant aller de l'élément Sodium à l'Uranium. Sa source d'électron est un fil de Tungstène. L'analyse élémentaire a permis de déterminer une répartition massique de 1.5% d'aluminium et de 98.5% de silicium pour l'échantillon de zéolithe DAY. Ces données expérimentales se rapprochent des caractéristiques connues du matériau DAY (Si/Al > 100) [244].

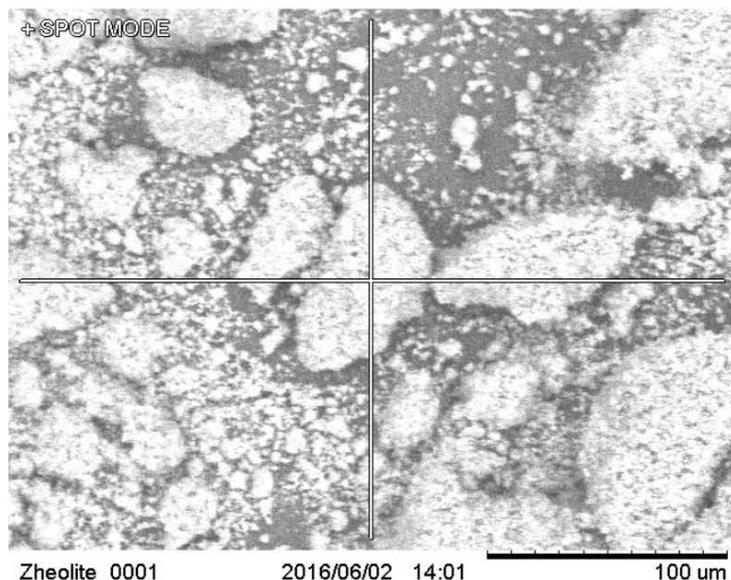


FIGURE 2.6 – Image MEB de la zéolithe DAY

2.1.1.9 Analyse élémentaire de la zéolithe DAY par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X interagissant avec les électrons des couches internes, ce qui aboutit après réorganisation du cortège électronique à une émission secondaire de rayons X. Un spectre de rayons X émis est obtenu et présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

L'analyse XRF a uniquement été menée sur des zéolithes. L'échantillon est lavé à l'eau ultra pure afin d'enlever les impuretés, puis séché à 105 °C à l'étuve, et broyé au mortier pour en faire une poudre. La part $100 \leq \varnothing < 200 \mu\text{m}$ est ensuite retenue. Dans l'instrument d'analyse, l'échantillon est déposé sur un film de Millar (contient des traces de Ca, P et Si, ce qui empêche l'analyse de ces éléments dans l'échantillon : impossibilité de déterminer la part du film et celle de l'échantillon analysé). L'analyse ne permet donc pas de déterminer finement la part de silicium de l'échantillon, ce qui aurait été intéressant dans la caractérisation de la zéolithe. Elle permet par contre de

caractériser la présence de fer dans le matériau.

2.1.1.10 Analyse des fonctions chimiques par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle et rotationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'onde λ s'étendent de 2,5 à 16 μm (soit un nombre d'onde σ variant de 4000 à 625 cm^{-1}) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. La présence de différentes bandes d'absorption spécifiques permettra de caractériser structurellement les matériaux. L'emploi de la technique va notamment permettre de suivre l'adsorption des solutés sur le matériau et d'étudier leur comportement lors de sa régénération, en mettant en évidence la désorption ou la dégradation des solutés adsorbés.

L'appareil utilisé pour réaliser l'analyse en infrarouge est un instrument Nicolet iS50 FT-IR de la marque Thermo Scientific. Il est utilisé en mode DRIFTS (Smart Diffuse Reflectance). L'ensemble des produits chimiques solides et du matériel utilisé est mis à l'étuve à 105 °C à 24 h pour éliminer les traces d'eau. Ceci dans le but de pouvoir éviter la mesure des bandes de liaison des molécules d'eau σ_{OH} à la surface du matériau. Il a été trouvé dans une étude sur l'analyse IR de l'eau confinée dans la zéolithe [310], que l'eau confinée dans le matériau possédait une bande d'élongation $\sigma_{\text{OH}} = 2300 \text{ cm}^{-1}$. Le fait de travailler sur un matériau déshydraté va permettre d'améliorer la lisibilité de la mesure infrarouge du spectre de l'échantillon. L'échantillon à analyser est mélangé dans du KBr (bromure de potassium) à hauteur de 1 % en masse. Les solides à analyser sont broyés dans un mortier le plus finement possible pour rendre la préparation homogène, puis insérer et écraser dans un porte-échantillon pour obtenir une surface plane. Le blanc est réalisé sur du KBr pur.

La figure 2.7 présente les spectres obtenus pour la zéolithe DAY (a) et pour le monolithe de carbone (b). Concernant la zéolithe DAY, dans le domaine de l'infrarouge moyen (200-1300 cm^{-1}), il est observé des bandes d'absorption correspondant au réseau de la zéolithe résultant des vibrations des unités de construction tétraédriques TO_4 (T désignant soit un atome de Si soit un atome Al). La masse atomique des éléments Si et Al étant proche, il est difficile de les distinguer par IR. Cependant, sachant que la zéolithe DAY est désaluminisée, il est plus probable de retrouver l'élément Si. Il

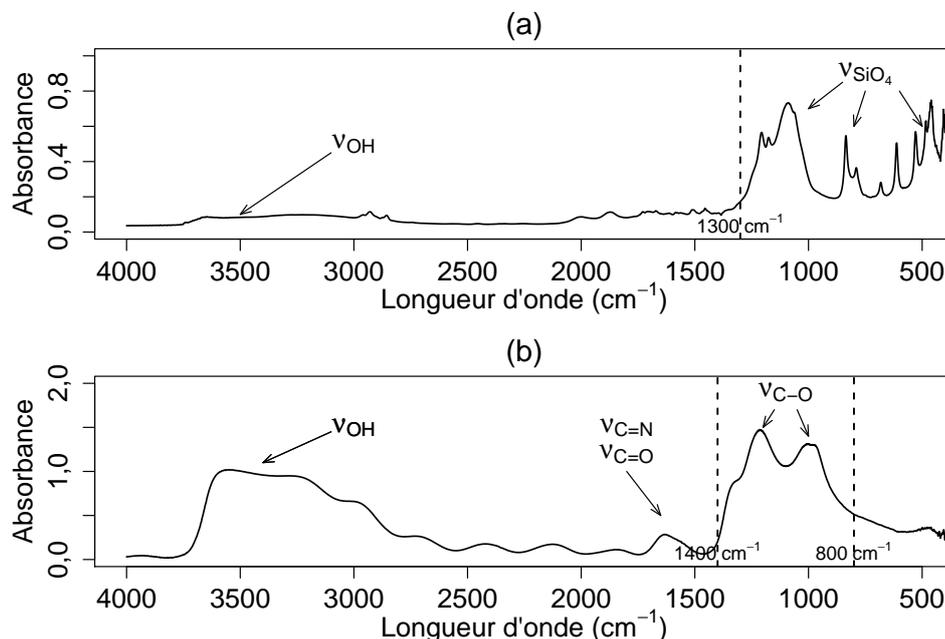


FIGURE 2.7 – Spectre DRIFT de la zéolite DAY à 1% (a) et du monolithe de carbone à 1% (b) dans du KBr

est observé une bande plutôt faible entre 3600 et 3200 cm⁻¹ correspondant à la bande vibrationnelle du groupement alcool O–H provenant de SiOH. Pour le monolithe de carbone, il apparaît sur le spectre une bande importante entre 3600 et 3200 cm⁻¹ correspondant à la bande vibrationnelle du groupement alcool et de l'acide carboxylique O–H. La bande à 1600 cm⁻¹ est caractéristique de l'élongation de la liaison C=O et C=N dans un cycle aromatique. Les bandes entre 1400 et 800 cm⁻¹ sont difficilement à qualifier, mais correspondent à l'élongation de la liaison C–O.

2.1.2 Caractérisation des matériaux adsorbants

Les méthodes précédemment présentées ont été utilisées pour la caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants qui sont : la zéolithe DAY et le monolithe de carbone.

2.1.2.1 La zéolithe DAY

La zéolithe étudiée a été commercialisée par la société Degussa sous le nom de Wessalith DAY. Elle a été choisie de par ses propriétés et sa forme (anneaux) qui per-

mettent une utilisation en colonne sans perte de charge importante. La Wessalith DAY est une zéolithe de type faujasite Y qui a été désaluminisée par le tétrachlorure de silicium (SiCl_4). La désalumination permet d'éliminer les atomes d'aluminium, et par conséquent d'obtenir un rapport Si/Al plus élevé (> 100) qui confère un caractère hydrophobe au matériau. Le diamètre des particules de cette zéolithe qui constituent les anneaux varie entre 3 et 5 μm . Elle possède une bonne stabilité thermique ($\leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$). La structure cristalline de la faujasite est illustrée en figure 2.8(a). Elle est composée d'un empilement de cages *sod* (cages *sodalites*) reliées entre elles par des doubles prismes hexagonaux *d6r* (pour double-6-rings) illustrées en figure 2.8(b). Les supercages ainsi formées ont un diamètre de 13 Å, et un diamètre d'ouverture de 7,4 Å.

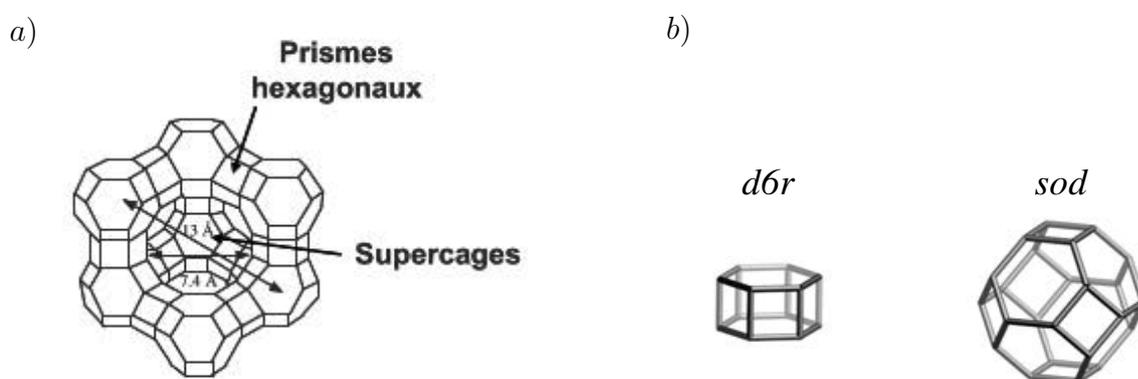


FIGURE 2.8 – (a) Structure cristalline d'une zéolithe Faujasite de type Y [209] (b) Deux types de cages *d6r* et *sod* [209]

La charpente créée est très rigide et contient un des plus grands volumes poreux relatif à une zéolithe. Cette zéolithe a été choisie, car elle présente un grand diamètre d'ouverture de pores 7,4 Å permettant une bonne accessibilité pour des espèces oxydantes. Pour donner un exemple de comparaison, la zéolithe ZSM-5 (retrouvée dans la littérature pour l'adsorption de composés polaires [311]) possède un diamètre d'ouverture plus petit que la DAY avec une ouverture de pore de 5,5 Å [209]. De plus la zéolithe DAY a déjà été étudiée pour le traitement par adsorption d'un composé organique, le bisphénol A [244]. Cette molécule fait partie des molécules étudiées dans ce travail.

Le tableau 2.2 regroupe l'ensemble des caractéristiques physiques et chimiques de la zéolithe DAY. Les techniques instrumentales associées ont été présentées en section 2.1.1. Le matériau possède une surface spécifique de $S_{BET} = 728\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. À titre de comparaison, Kraus et *al.* [312] ont mesuré des surfaces spécifiques allant de 23 à 766 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ pour plusieurs zéolithes. La zéolithe DAY se situe donc dans la gamme

Tableau 2.2 – Caractérisation physico-chimique de la zéolithe DAY extrudée

Caractéristique	Mesure	Méthode Expérimentale
Forme		photographie
$S_{spécifique}$ ($m^2 g^{-1}$)	728	multipoints BET
$V_{poreux\ total}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,569	obtenu à $P/P_0 = 0,995$
$V_{mésoporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,317	porosimètre à mercure
$V_{microporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,235	méthode QSDFT
$M_{volumique}$ ($g\ cm^{-3}$)	0,44	masse/volume
Point Charge Nulle	$pH_{PCN} = 2,7$	titrage massique
Potentiel Zéta ($3 \leq pH \leq 8$)	$\xi < -27\ mV$	analyseur électrocinétique
Rapport Si/Al	>100	analyse MEB/EDS

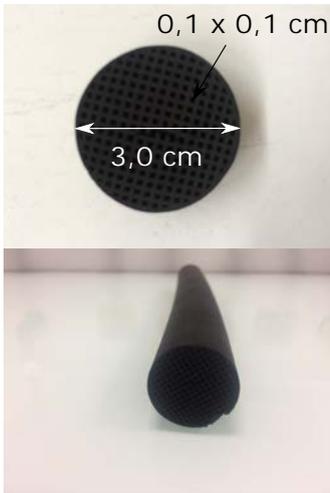
haute en ce qui concerne le paramètre surface spécifique. Son volume microporeux est de $0,235 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Khalid et *al.* [313], ont travaillé sur des zéolithes hydrophobes dont les valeurs du volume microporeux se situaient entre $0,173$ et $0,285 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Par comparaison, le volume microporeux de la zéolithe DAY semble par conséquent être plutôt important. Le potentiel électrique de surface du matériau est quant à lui plutôt négatif avec $\xi < -25 \text{ mV}$. La mesure du point de charge nulle à 2,7, indique que la surface sera chargée négativement, dans nos expériences qui se dérouleront majoritairement à des pH de 3 à 7. La zéolithe DAY n'est pas un matériau conducteur et ne pourra pas, par conséquent, être utilisée comme matériau d'électrode durant son étape de régénération.

2.1.2.2 Le monolithe de carbone

Le monolithe de carbone a été produit par la société MAST Carbon (Plymouth, Royaume-Uni) qui a cessé son activité peu après le début de cette thèse (depuis 2016). Peu d'informations ont pu être collectées sur ce matériau dans les références commerciales. Le monolithe a été préparé à partir d'une résine phénolique carbonisée puis activée pour obtenir une surface spécifique proche de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [314]. Comme pour la zéolithe, une caractérisation du matériau a été effectuée par les mêmes techniques expérimentales. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 2.3. Ce matériau se présente sous la forme d'un tube de diamètre $\varnothing = 3,0 \text{ cm}$ et possède des canaux longitudinaux carrés d'environ 1 mm^2 permettant une alimentation homogène de l'ensemble du matériau. Le matériau possède une importante surface spécifique $S_{BET} = 1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ qui est comparable à celle des charbons actifs utilisés pour le traitement de micropolluant dans l'eau [315]. La porosité est majoritairement de nature microporeuse ($\sim 90\%$). Il est aussi à noter que 32% du cylindre est composé de vide lié à la présence des canaux. Le vide représente $2,26 \text{ cm}^2$ sur les $7,07 \text{ cm}^2$ de la section de coupe (surface externe totale) en assimilant le tube de monolithe à un cercle ($S = \pi \times r^2$). Son point de charge nulle est égal à 8,7 ce qui correspond à une chimie de surface composée majoritairement de groupements fonctionnels basique, avec $0,776 \text{ mmol g}^{-1}$ d'après la titration de Boehm. La surface du carbone sera dans nos expériences chargée positivement, car nous travaillerons majoritairement à des pH de 3 à 7. Cela pourra permettre une bonne adsorption des composés anioniques sur le matériau.

Pour étudier le comportement électrochimique du monolithe de carbone, une élec-

Tableau 2.3 – Caractérisation physico-chimique du monolithe de carbone

Caractéristique	Mesure	Méthode Expérimentale
Forme		photographie
$S_{spécifique}$ ($m^2 g^{-1}$)	1141	multipoints BET
$V_{poreux\ total}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,690	obtenu à $P/P_0 = 0,995$
$V_{mésoporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,052	porosimètre à mercure
$V_{microporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,559	méthode QSDFT
$M_{volumique}$ ($g cm^{-3}$)	1,77	masse/volume
Point Charge Nulle	$pH_{PCN} = 8,7$	titrage massique
Fonctions basique ($mmol g^{-1}$)	0,776	titration Boehm
Fonctions acide ($mmol g^{-1}$)	0,360	titration Boehm
Nombre canaux	29 canaux/ cm^2	nombre/surface
Taille des canaux	$d = 1,05 \pm 0,01$ mm	pie à coulisse

trode indicatrice à faible surface a été fabriquée avec ce matériau. Les propriétés électrochimiques du matériau ont été étudiées par analyse voltampérométrique. Les courbes intensités-potentiels ont été obtenues par une cellule électrochimique composée de trois électrodes : électrode indicatrice préparée à partir d'un morceau intègre de monolithe de carbone ($S_{ext} = 1 \text{ mm}^2$), contre-électrode de platine et électrode de référence Ag/AgCl, 3 M KCl. Le comportement électrochimique en voltampérométrie cyclique a été étudié à $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ sous atmosphère inerte N_2 dans une solution de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contenant un mélange ferri/ferro-cyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. La figure 2.9 présente le voltampérogramme obtenu.

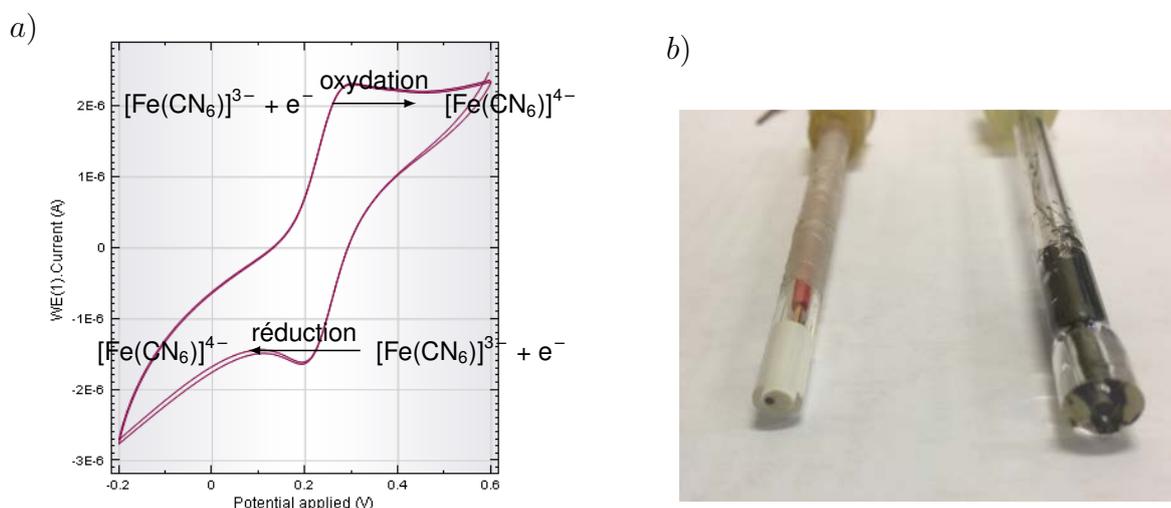


FIGURE 2.9 – (a) Courbe intensité-potential sur électrode en monolithe de carbone ($S_{ext} = 1 \text{ mm}^2$) avec contre-électrode en platine et électrode de référence Ag/AgCl, $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, électrolyte support $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, analyte $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, sous atmosphère inerte N_2 ; (b) Photographie de deux électrodes réalisées en monolithe de carbone possédant une surface d'électrode $S_{ext} = 1 \text{ mm}^2$

Les potentiels des pics cathodique ($E_{pc} = 0,19 \text{ V}$) et anodique ($E_{pa} = 0,25 \text{ V}$), correspondant respectivement à la réduction de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et à l'oxydation de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, présentent un écart de $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$. La valeur de ΔE_p mesurée est proche de la valeur théorique attendue pour un système redox mono-électronique rapide à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [316]. Le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ peut ainsi être considéré comme réversible comme pour d'autres matériaux d'électrode. Notre électrode de monolithe de carbone est donc fonctionnelle.

Dans les mêmes conditions que celles précédemment décrites, il a été réalisé l'étude en fonction de la vitesse de balayage sur le système ferri/ferro-cyanure. La me-

sure de l'intensité de pic d'oxydation permet d'étudier les mécanismes qui régissent le courant du pic. En effet, les résultats peuvent être interprétés de deux façons (avec i_p hauteur de pic et v vitesse de balayage) :

- si $i_p = f(v^{1/2})$: le système est régi par la diffusion pure (en système non agité).
- si $i_p = f(v)$: le système est régi par l'adsorption (de type couche mince avec une diffusion fine).

Le tracé des courbes $i_p = f(v^{1/2})$ et $i_p = f(v)$ en figure 2.10 pour le pic d'oxydation, montre bien que la variation de i_p en fonction de v n'est pas linéaire ($R^2 = 0,9306$) contrairement à celle de i_p en fonction de $v^{1/2}$ ($R^2 = 0,9978$). Le système n'est donc pas régi par l'adsorption mais par la diffusion. La réaction électrochimique sur électrode de monolithe de carbone est, par conséquent, contrôlée par la diffusion pour le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

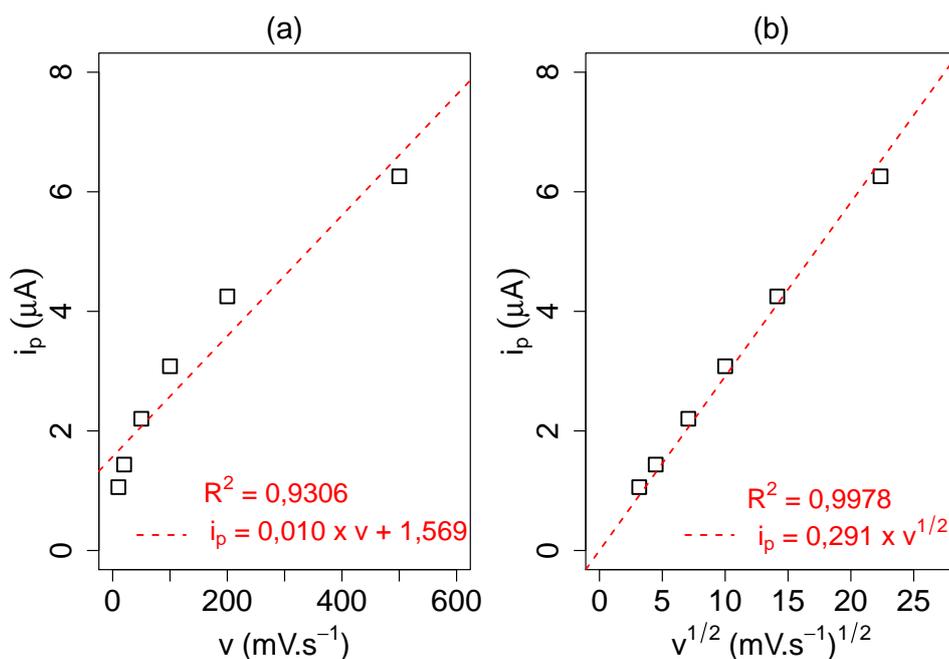


FIGURE 2.10 – (a) Étude de la variation du courant de pic d'oxydation i_p pour le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en fonction de la vitesse v de balayage pour l'électrode de monolithe de carbone (b) Étude de la variation du courant de pic d'oxydation i_p pour le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en fonction de la vitesse $v^{1/2}$ de balayage pour l'électrode de monolithe de carbone

Cette étude en voltampérométrie cyclique avec le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ montre que le monolithe de carbone apparaît comme un bon matériau d'électrode. Les résultats obtenus nous permettent d'envisager son utilisation comme électrode pour sa régénération électrochimique après adsorption de polluants. Il sera possible de produire des espèces oxydantes (réduction de O_2 en H_2O_2 pour un procédé d'électro-Fenton) au niveau de la surface du monolithe de carbone afin de dégrader et de désorber les polluants organiques préalablement adsorbés.

2.2 Présentation des molécules cibles et développement des méthodes analytiques

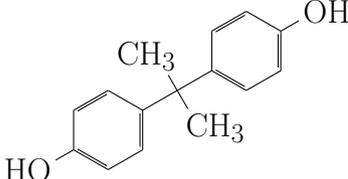
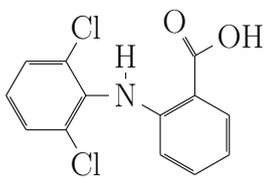
Deux molécules modèles (bisphénol A et diclofénac) ont été choisies dans le cadre de cette étude. Ce choix est justifié par leur toxicité et leur présence récurrente dans les eaux. De plus ces molécules ont fait l'objet de travaux de recherche ayant montré leur capacité à s'adsorber sur des matériaux [317, 318] et leur possible dégradation par des espèces radicalaires produites par des procédés d'oxydation avancée [319, 320].

2.2.1 Les caractéristiques physico-chimiques des polluants organiques (bisphénol A et diclofénac)

Le bisphénol A (BPA) est un perturbateur endocrinien présent couramment dans les eaux [321]. Il a été choisi au début de cette étude comme polluant modèle. Le tableau 2.4 reprend ses caractéristiques physico-chimiques. C'est un composé plutôt soluble ($300 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ [322]) si on le compare à d'autres perturbateurs endocriens comme l'estradiol (solubilité $1,51 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$ à 25°C et pH 7 [322]). Son $\log K_{ow} = 3,32$ [323] montre que ce composé possède plutôt un caractère hydrophobe, qui est similaire à celui de l'estradiol ($\log K_{ow} = 4,01$ [322]). Le pKa du bisphénol A est de 9,6. Ainsi, dans la gamme des pH mis en oeuvre pour l'adsorption et la régénération (pH 3-7), le BPA sera sous sa forme neutre.

Le diclofénac (DCF) est un produit pharmaceutique qui entre dans la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Les caractéristiques physico-chimiques du diclofénac sont présentées dans le tableau 2.4. Le diclofénac a été utilisé sous la forme de

Tableau 2.4 – Propriétés physico-chimique du bisphénol A [323] et du diclofénac [324]

Nom	Bisphénol A	Diclofénac
Abréviation	BPA	DCF
Molécule		
Poids Moléculaire	228 g mol ⁻¹	296 g mol ⁻¹
Solubilité à 25 °C et pH 7	300 ± 5 mg L ⁻¹	1,03 mg L ⁻¹ (intrinsèque)
Log Kow	3,32	4,66
Log D (pH 3 / pH 7)	3,32 / 3,31	4,63 / 1,82
pKa	9,6	4,16
Pictogramme		

sel de sodium car sa solubilité est supérieure à sa forme moléculaire (10 g L⁻¹ [324] contre 1,03 mg L⁻¹ [325]). Son $\log Kow = 4,66$ [326] est plus important que celui du bisphénol A. Cela semble montrer que le diclofénac possède un caractère plus hydrophobe que le bisphénol A. De plus, son pKa est de 4,16. Cela indique que dans nos expériences où le pH sera plutôt acide (entre 3 et 7), la molécule sera sous une forme protonée ($pH = 3$) et/ou non protonée ($pH = 7$).

2.2.2 Les méthodes analytiques utilisées

Des méthodes analytiques ont été utilisées pour le suivi des molécules bisphénol A et diclofénac. Ces méthodes vont être présentées dans la suite de ce paragraphe.

2.2.2.1 Suivi du BPA et du DCF par spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon, mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans le domaine spectral UV-visible. La spectrophotométrie UV a été utilisée pour les suivis des cinétiques et isothermes d'adsorption à fortes concentrations des molécules cibles. Le spectrophotomètre utilisé est le spectromètre UVmini-1240 avec une cuve en quartz.

Le blanc a été réalisé sur les solutions considérées sans la molécule à analyser (eau ultra pure, solution tamponnée, etc.). Les longueurs d'onde utilisées pour le bisphénol A et le diclofénac sont respectivement de 276 et 275 nm. Elles correspondent aux λ_{max} de ces composés. Les droites d'étalonnages obtenus pour le bisphénol A (BPA) et le diclofénac (DCF) par spectrophotométrie UV-visible, sont présentées en figure 2.11. Les coefficients d'extinction molaire à ces λ_{max} ont été déterminés à l'aide des droites

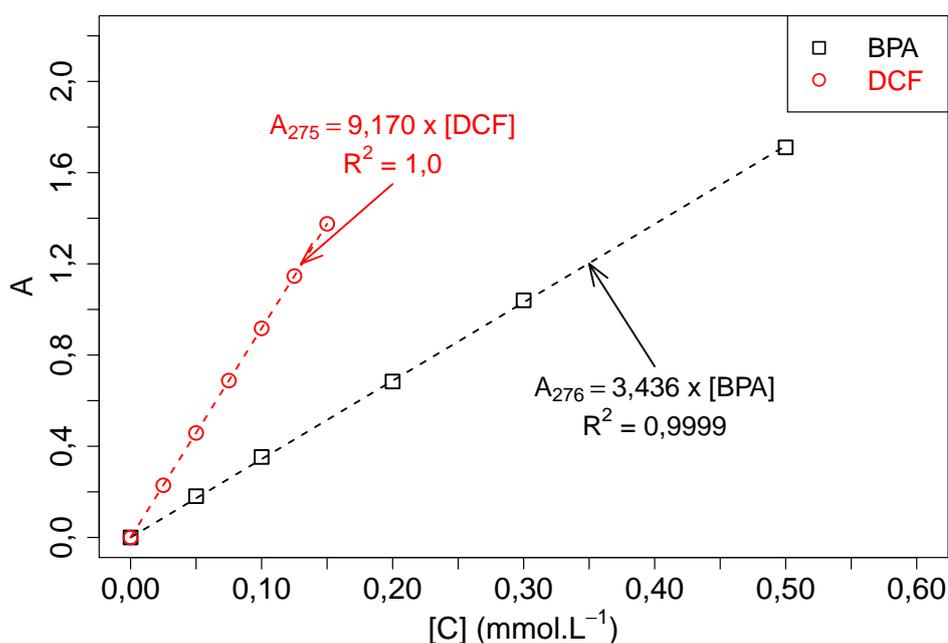


FIGURE 2.11 – Droites d'étalonnage pour le bisphénol A (BPA, $\lambda_{max} = 276$ nm) et pour le diclofénac (DCF, $\lambda_{max} = 275$ nm) par spectrophotométrie UV-visible dans l'eau ultra pure

d'étalonnages : $\epsilon_{BPA\ 276\ nm} = 3436\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, et $\epsilon_{DCF\ 275\ nm} = 9170\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

2.2.2.2 Suivi du bisphénol A et du diclofénac par chromatographie UPLC-UV

L'HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) est une méthode de séparation des échantillons complexes permettant d'atteindre une bonne sensibilité et sélectivité. La séparation est basée sur l'utilisation de phase stationnaire permettant de retenir, selon les différences d'affinité (phase stationnaire/phase mobile), des molécules sur la colonne. L'UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) fonctionne sur le même principe que l'HPLC, mais emploie une phase stationnaire composée de particules de plus faible diamètre $\varnothing < 2,0\ \mu m$ alors que les colonnes HPLC sont habituellement remplies de particules de plus grand diamètre $\varnothing < 3\ \text{à}\ 5\ \mu m$. L'intérêt est d'obtenir un

temps d'analyse plus court, avec des pics plus fins pour une meilleure sensibilité et sélectivité que l'HPLC.

L'appareil utilisé est une UPLC couplé à un détecteur à barrettes de diodes (PDA) avec un balayage de $\lambda = 191 \text{ nm}$ à 400 nm . Les analyses ont été réalisées en mode isocratique à l'aide d'une colonne Acquity UPLC BEH C_{18} $1,7 \mu\text{m}$, de dimensions $2,1 \times 100 \text{ mm}$, thermostatée à $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons ont été placés dans un passeur d'échantillons Acquity UPLC thermostaté à une température de $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Une pompe quaternaire (Acquity QSM) permet d'utiliser un mélange de solvants. Le débit d'injection est de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ et le volume d'injection est de $50 \mu\text{L}$. Le système est piloté à l'aide du logiciel Empower. Les échantillons sont préalablement filtrés sur des filtres de porosité $0,2 \mu\text{m}$ Chromafil®Xtra PET (filtre poly téréphtalate d'éthylène - PET). Le Tableau 2.5 détaille les conditions analytiques utilisées pour chaque molécule (LD et LQ déterminés selon méthode EPA décrite au paragraphe 3.3.2.1). La méthode va permettre de quantifier les molécules cibles (bisphénol A et diclofénac) mais aussi de pouvoir identifier des pics de sous-produits issus de la dégradation des molécules cibles lors de l'étape de régénération du matériau adsorbant et de suivre leur apparition et disparition.

Tableau 2.5 – Conditions analytiques pour la quantification du bisphénol A et du diclofénac par chromatographie UPLC-UV (ACN : acétonitrile, ACF : acide formique, EUP : eau ultra pure, LD et LQ en mmol L^{-1} d'après la méthode Environmental Protection Agency [327])

Nom	Éluant	Rapport	Tr	λ_{max} (nm)	LD	LQ
bisphénol A	ACN+0.1%ACF/EUP+0.1ACF	30/70	5,4 min	230	0,020	0,034
diclofénac	ACN+0.1%ACF/EUP+0.1ACF	40/60	3,8 min	280	0,025	0,041

2.2.2.3 Dosage du Carbone Organique Dissous

Le carbone organique total (COT) est une mesure de la teneur en carbone des matières organiques dissoutes (COD) et particulaires (COP) présentes dans l'eau. Il ne donne pas d'indication sur la nature de la substance organique analysée. Le COD est déterminé après filtration de l'échantillon sur une membrane de porosité de $0,45 \mu\text{m}$. L'analyse du carbone organique a été réalisé avec un COT-mètre TOC-V CPH/CPN Total Organic Analyser Shimadzu. Le dosage est basé sur l'oxydation thermique catalytique de matières organiques dissoutes à $680 \text{ }^\circ\text{C}$ pour former du CO_2 qui est détecté par infrarouge non dispersif NDIR. La méthode standard NPOC (Non Purgeable Orga-

nic Carbon) a été utilisée. L'analyse des échantillons est effectuée dans une gamme de 0 à 100 mg_C L⁻¹ de carbone après filtration sur des filtres de 0,45 µm Chromafil®Xtra PET 45/25. Cette technique va permettre de mettre en évidence la minéralisation des molécules cibles lors des étapes de dégradation et de régénération au cours de l'étude.

2.2.2.4 Dosage des ions par chromatographie ionique

La chromatographie ionique (CI) a été utilisée notamment pour le suivi de la concentration des petits acides organiques issus de l'oxydation avancée des molécules cibles bisphénol A et diclofénac. Les composés analysés sont détaillés dans le tableau 2.6 (LD et LQ déterminés selon méthode EPA décrite au paragraphe 3.3.2.1). L'appa-

Tableau 2.6 – Molécules analysées par chromatographie ionique issu de la dégradation du bisphénol A et du diclofénac (mM : mmol L⁻¹; LD et LQ d'après la méthode Environmental Protection Agency [327])

Nom	Formule	Linéarité (mM)	LD (mM)	LQ (mM)
Acide Formique	CH ₂ O ₂	0 – 0.43	1,1 × 10 ⁻²	1,8 × 10 ⁻²
Acide Acétique	C ₂ H ₄ O ₂	0 – 0.33	0,9 × 10 ⁻²	1,5 × 10 ⁻²
Acide Oxalique	C ₂ H ₂ O ₄	0 – 0.22	0,2 × 10 ⁻²	0,3 × 10 ⁻²
Acide Maléique	C ₄ H ₄ O ₄	0 – 0.17	0,4 × 10 ⁻²	0,7 × 10 ⁻²

reillage de chromatographie ionique utilisé est un Dionex DX120, équipé d'une colonne Dionex AS19 (4 × 250 mm). L'hydroxyde de potassium est utilisé comme éluant avec un gradient d'élution qui est : 10 mmol L⁻¹ pendant les 10 premières minutes ; de 10 mmol L⁻¹ à 45 mmol L⁻¹ pendant 15 min (10-25 min) ; 45 mmol L⁻¹ pendant 10 min (de 25 à 35 min) à un débit de 1 mL min⁻¹. La détection est effectuée par conductimétrie après passage dans un électro-suppresseur d'ions chimiques SRS. Les échantillons sont filtrés sur des filtres 0,45 µm Chromafil®Xtra CI. Le traitement des données et le pilotage de l'instrumentation sont effectués par le logiciel Chroméléon.

2.2.2.5 Dosage des radicaux hydroxyle par la méthode au DMSO

Pour pouvoir suivre la présence de radical hydroxyle HO[•] dans le milieu réactionnel, une des méthodes consiste à utiliser un traceur de radicaux. En présence de radicaux hydroxyle le DMSO est oxydé, comme l'illustre la figure 2.12, en méthanesulfonate [328]. L'analyse de ces sous-produits d'oxydation par chromatographie ionique permet de quantifier de façon indirecte la production de radicaux HO[•].

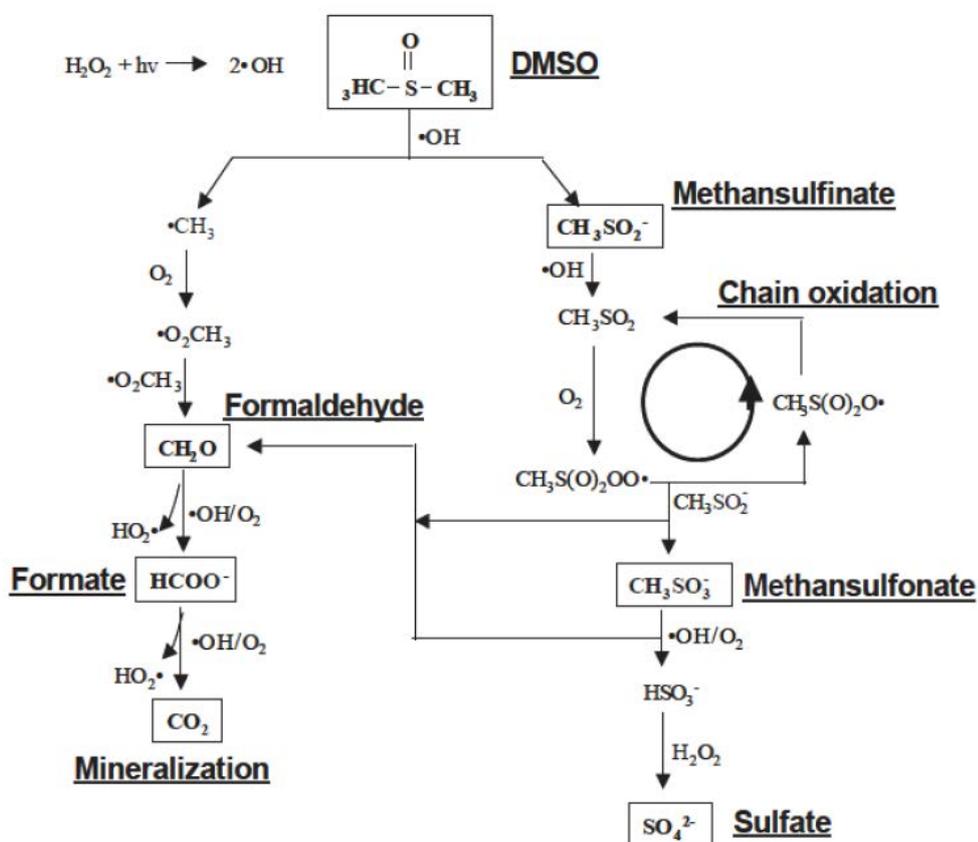


FIGURE 2.12 – Schéma réactionnel de la dégradation du DMSO par radical $\text{HO}\cdot$ [329]

L'échantillon de méthanesulfonate (MS^-) est injecté en chromatographie ionique, et son temps de rétention est de $t_r = 5,9$ min. La droite d'étalonnage du méthanesulfonate est présentée en figure 2.13. La droite d'étalonnage met en relation l'aire du pic à

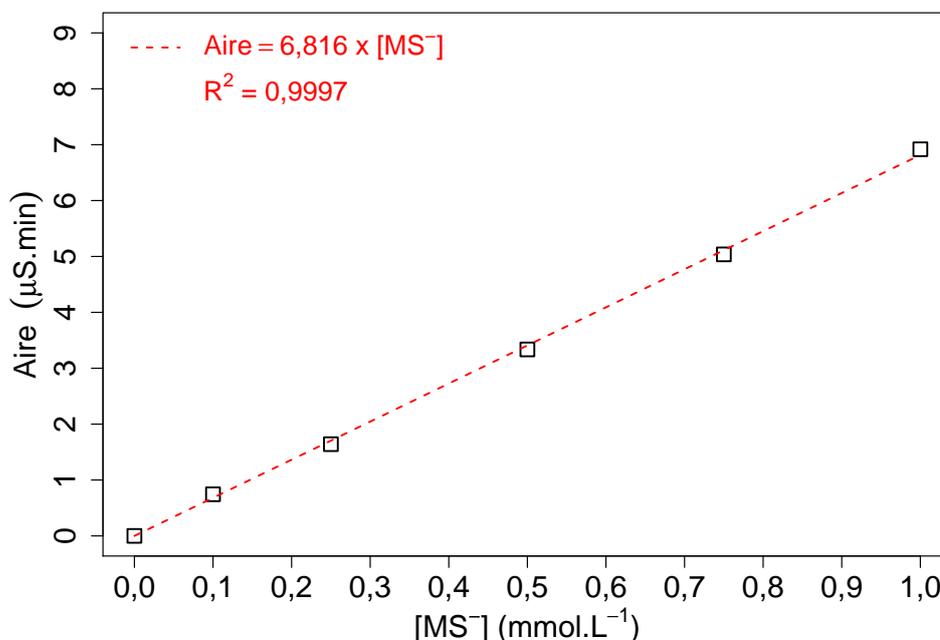


FIGURE 2.13 – Droite d'étalonnage du méthanesulfonate (MS^-) par chromatographie ionique ($t_r = 5,9$ min)

$t \approx 5,9$ min (Aire) et la concentration d'étalon en méthanesulfonate ($[\text{MS}^-]$).

2.2.2.6 Dosage des ions Fe(II) et Fe(III) par la méthode à l'orthophénanthroline

Les ions ferreux réagissent, en milieu acide, avec l'orthophénanthroline-1,10 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) pour former un complexe rouge ($[\text{Fe-ortho}]$) détectable par spectrophotométrie visible à $\lambda_{max} = 510$ nm selon l'équation 2.1.



Le dosage d'ions ferreux est réalisé en introduisant successivement 1 mL d'une solution d'orthophénanthroline à 5 g L^{-1} , 1 mL d'une solution tampon à $\text{pH} = 5$ (acétate d'ammonium 400 g L^{-1} + acide acétique cristallisable pur 99-100% 500 mL L^{-1}), 2 mL de l'échantillon contenant l'ion ferreux et 16 mL d'eau ultra pure. La mesure de l'absorbance est réalisée après 15 minutes de réaction à l'obscurité. Il a été vérifié par

l'expérience que la présence d'ion ferrique Fe^{3+} dans l'échantillon ne possède pas un effet parasite sur la mesure de la concentration $[\text{Fe}^{2+}]$, dans la gamme de concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 - 0,15 \text{ mmol L}^{-1}$. La complexation de Fe^{3+} par l'orthophénanthroline n'est donc pas observée par l'expérience. La concentration en Fe^{2+} a été déterminée par cette méthode. Par ajout d'une quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine à 100 g L^{-1} (1 mL), permettant la réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} , il a été quantifié la concentration en fer total dissous ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) dans les échantillons. Une droite d'étalonnage du complexe [Fe-ortho] est présentée en figure 2.14. La droite est obtenue pour une

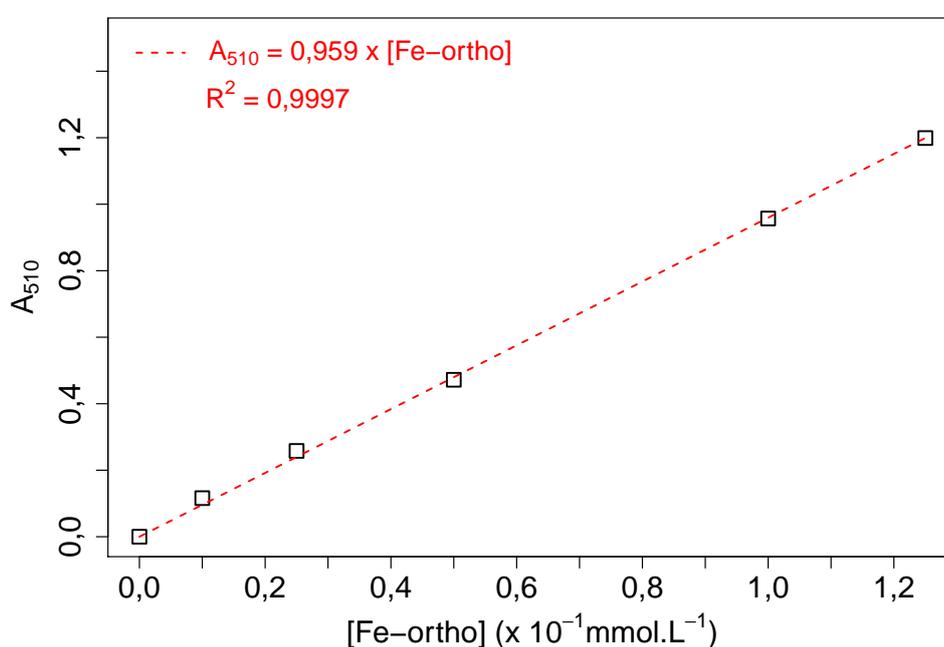


FIGURE 2.14 – Droite d'étalonnage du complexe fer-orthophénanthroline [Fe-ortho] par spectrophotométrie d'absorption UV-visible à $\lambda = 510 \text{ nm}$

absorbance à $\lambda = 510 \text{ nm}$ (A_{510}) et des étalons en complexe fer-orthophénanthroline ([Fe-ortho]) sur un domaine de linéarité vérifié de 0 à $1,25 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$ avec $R^2 = 0,9996$.

DOSAGE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE PAR POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE DIFFÉRENTIELLE

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme précurseur dans la réaction de Fenton pour générer les espèces radicalaires oxydantes impliquées dans la régénération des matériaux adsorbants étudiés. Alors qu'il est ajouté en quantité importante dans la mise en œuvre du procédé Fenton (de l'ordre du mmol L^{-1} au mol L^{-1} [8]), le peroxyde d'hydrogène est généré en continu par réduction de l'oxygène dissous dans le procédé électro-Fenton. Afin d'optimiser cette production et les paramètres de fonctionnement du procédé, il est nécessaire de disposer d'une méthode d'analyse suffisamment sensible, capable de déterminer des concentrations de H_2O_2 en solution de l'ordre du $\mu\text{mol L}^{-1}$ à quelques mmol L^{-1} .

Cette méthode doit également permettre d'effectuer l'analyse en présence d'interférents potentiels tels Fe^{2+} utilisé comme catalyseur dans la réaction électro-Fenton.

Au vu des méthodes disponibles, qui ne sont pas suffisamment sensibles ou sélectives ou qui utilisent des produits toxiques, il nous est apparu nécessaire de développer une méthode simple, rapide et adaptée aux faibles concentrations en H_2O_2 . Le choix s'est porté sur une méthode polarographique, la polarographie impulsionnelle différentielle, qui a fait l'objet de développement et de validation de la méthode.

3.1 Les méthodes d'analyse de H_2O_2 pour le suivi de POA

En raison du rôle central de H_2O_2 dans les processus d'oxydation [9], de nombreuses méthodes d'analyse ont été rapportées pour déterminer la concentration de

H₂O₂. Un résumé des méthodes analytiques couramment retrouvées dans la littérature est présenté dans le tableau 3.1.

L'iodométrie (I⁻, description au paragraphe 3.2.3) utilise les propriétés d'oxydation de H₂O₂ pour former des composés oxydés visibles (I₃⁻). Cette méthode présente l'inconvénient d'être adaptée à des concentrations élevées (supérieure à 1 mmol L⁻¹) et peu sélective (possibilité d'interaction avec d'autres espèces métalliques) [330].

Une autre méthode de dosage utilise les propriétés d'oxydo-réduction entre H₂O₂ et Cu²⁺ en présence de 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline (DMP) (description au paragraphe 3.3) [331, 332]. C'est une réaction de complexation qui donne un complexe jaune ou orange, quantifiable par spectrophotométrie visible à 454,5 nm. Le complexe de cuivre n'est pas sensible à la lumière du jour et a peu d'interférences avec la plupart des contaminants présents dans l'eau (par exemple les ions Cl⁻). Il reste cependant, comme dans le cas précédent, sensible aux réactions d'oxydo-réduction et de complexation des réactifs. La méthode est applicable pour une plage de pH entre 4 et 10 ce qui légèrement supérieur au pH de 3, habituellement retrouvé dans les procédés Fenton [8].

Brennan et Frenkel [333] ont présenté une technique utilisant du chlorure de titane (TiCl₄) pour la quantification de H₂O₂. TiCl₄ forme avec H₂O₂, de l'acide pertitanique absorbant dans le visible et permettant un dosage par spectrophotométrie d'absorption à $\lambda_{max} = 415$ nm [334]. La technique est très sélective, mais nécessite l'utilisation de produit toxique (TiCl₄).

Beers et Sizer [335] ont rapporté une méthode de dosage de H₂O₂ par spectrophotométrie UV. Ils ont réalisé un spectre d'absorption d'une solution de peroxyde d'hydrogène dans le domaine UV (200-400 nm). Il n'est pas observé de pic d'absorption, mais plutôt une bande, dont la densité optique, augmente linéairement avec la concentration en peroxyde d'hydrogène conformément à la loi Beer-Lambert. Sur le domaine $\lambda = 210 - 240$ nm, il est possible de mesurer des densités optiques de 0,5 à 1,0 pour des concentrations en H₂O₂ comprises entre 5×10^{-4} à 3×10^{-2} mol L⁻¹. La méthode est cependant peu sélective, puisqu'elle nécessite qu'aucune impureté n'absorbe dans ce domaine spectral.

Dans l'ensemble, ces méthodes sont soit peu sélectives, soit limitées par l'utilisation et la manipulation de produits toxiques pour le dosage de H₂O₂.

Tableau 3.1 – Synthèse des différentes méthodes pour le dosage de H₂O₂ (LD : limite de détection)

Méthode	I ⁻	DMP	TiCl ₄	UV
Linéarité	-	1200-20 μM	12 000-40 μM	30-0,5 mM
LD	1 mmol	0,8 μmol	30 μmol	0,3 mmol
Avantages	usage facile	usage facile	très sélective	usage facile
Inconvénients	peu sélective	peu sélective	réactif toxique	peu sélective
Références	[330]	[332]	[330]	[335]

3.2 Conditions expérimentales

3.2.1 Produits utilisés

Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 50%, stabilisé dans l'eau : c'est-à-dire qui contient des agents permettant de complexer ou d'adsorber les impuretés en solution, par exemple des phosphates, stanates ou silicates de sodium, de l'acide phosphorique ou bien encore de l'acétanilide), le chlorure de fer (III) (FeCl₃, ≥ 99%), l'acide sulfurique (H₂SO₄, 95-97%), le sulfate de sodium (Na₂SO₄, 99%), le molybdate d'ammonium tétrahydraté ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, ≥ 99%) et le 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline (C₁₄H₁₂N₂, ≥ 99,5%) proviennent de la société Sigma-Aldrich. Le mercure utilisé pour la polarographie est pur (tri distillé) et provient du fournisseur Ophram. Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau ultra pure fournie par le système ElgaPureLab (18,2 MΩ cm). L'iodure de potassium anhydre (KI, ACS reagent) a été fourni par la société Sigma-Aldrich avec une pureté de ≥ 99%.

3.2.2 Mesures polarographiques

La figure 3.1 présente de manière schématique le montage expérimental utilisé pour le dosage de H₂O₂. Les mesures ont été obtenues avec un stand polarographique de modèle Metrohm 663 VA contrôlé par un potentiostat Autolab 102 avec l'interface IME663. Le logiciel Autolab (Nova 1.10) a permis d'enregistrer les mesures et de pouvoir les traiter. Il a également servi pour la commande de la purge sous N₂ (1,5 bar) de la cellule électrochimique, de la formation de la goutte de mercure et de l'agitation de la solution. La cellule électrochimique a été équipée d'une électrode de référence Ag/AgCl, 3 M KCl, d'une contre-électrode en platine et d'une électrode indicatrice à gouttes de mercure (multimodes Pro Metrohm) qui a été utilisée comme électrode à

goutte tombante DME (Dropping Mercury Electrode). L'électrode à goutte de mercure est illustré en figure 3.2.

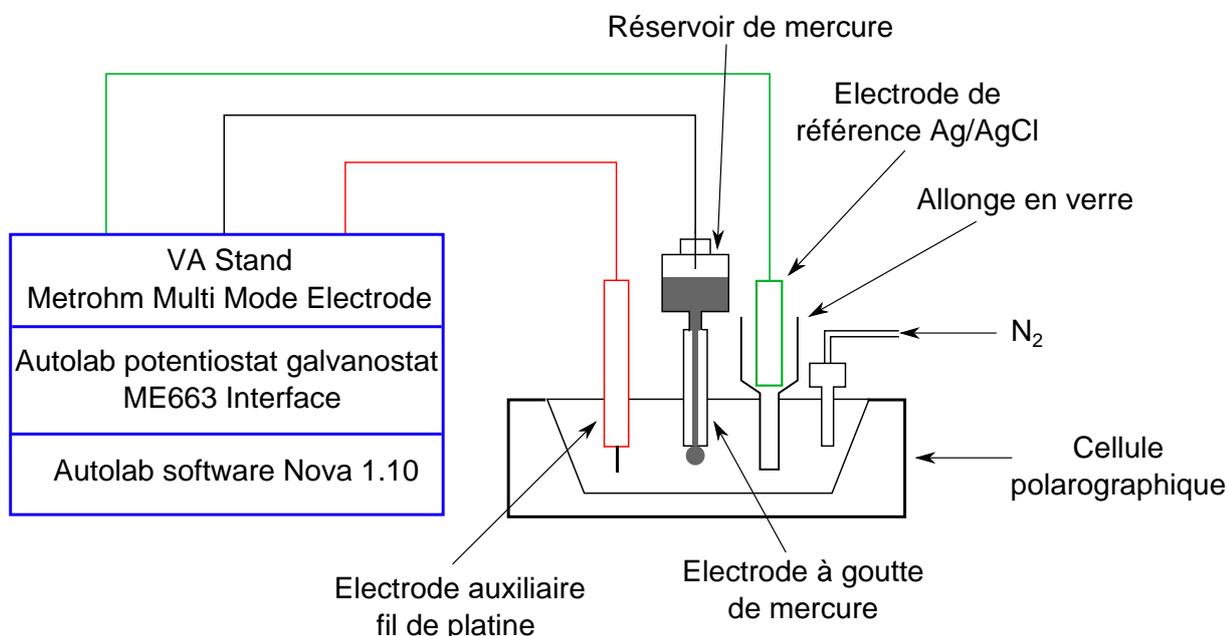
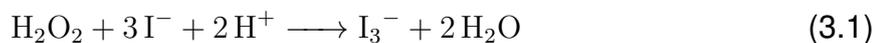


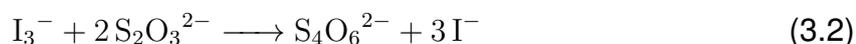
FIGURE 3.1 – Instrument polarographique pour la détermination de H₂O₂

3.2.3 Méthode de dosage par iodométrie

Le H₂O₂ peut être quantifié par dosage iodométrique. La méthode est basée sur les propriétés oxydantes de H₂O₂ qui réagit avec un excès d'ions iodures pour former I₃⁻ en milieu acide suivant l'équation 3.1. La réaction est lente et il faut attendre 15 minutes en utilisant le molybdate d'ammonium qui est un catalyseur de la réaction.



Cette méthode consiste à doser H₂O₂ par titrage en retour de l'iode libéré avec du thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ en solution aqueuse comme le montre l'équation 3.2. Le volume équivalent (V_{H₂O₂}) a été déterminé en utilisant une solution d'amidon à la fin du titrage qui permet de mettre en évidence, par une couleur bleue/violette, la présence de I₂ dans le bécher.



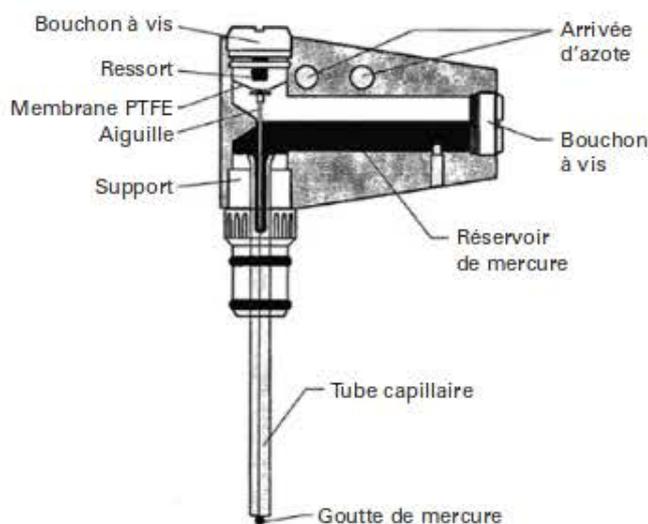


FIGURE 3.2 – Schéma d'une électrode à goutte de mercure multimode

3.2.4 Méthode de dosage du H_2O_2 par le DMP

Cette méthode [336] est basée sur la réduction des ions de cuivre (II) par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un excès de 2,9-diméthyl-1,10 phénanthroline (DMP) pour former le complexe cuivre (I)-DMP, suivant l'équation 3.3.



Le complexe cuivre (I)-DMP est quantifié par mesure spectrophotométrique à son maximum d'absorption ($\lambda = 454 \text{ nm}$). Le spectrophotomètre UV-VIS Shimadzu 1280 a été utilisé pour la mesure. La figure 3.3 présente une droite d'étalonnage pour le dosage de H_2O_2 par la méthode. La gamme d'étalonnage utilisée est comprise entre $0,01$ et $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ en H_2O_2 avec une concentration en $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (CuSO_4 , ReagentPlus, $\geq 99\%$), en $[\text{DMP}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ avec un tampon phosphate ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH} = 7$ ajusté par $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{NaOH}] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$). L'équation de la droite d'étalonnage est $y = 13,0 \pm 0,2 \times x - 0,02 \pm 0,01$ (limite de détection $LD = 5 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ et limite de quantification $LQ = 8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ selon « Environmental Protection Agency » [337] (cf. au paragraphe 3.3.2.1) et son coefficient de détermination est de $R^2 = 0,999$.

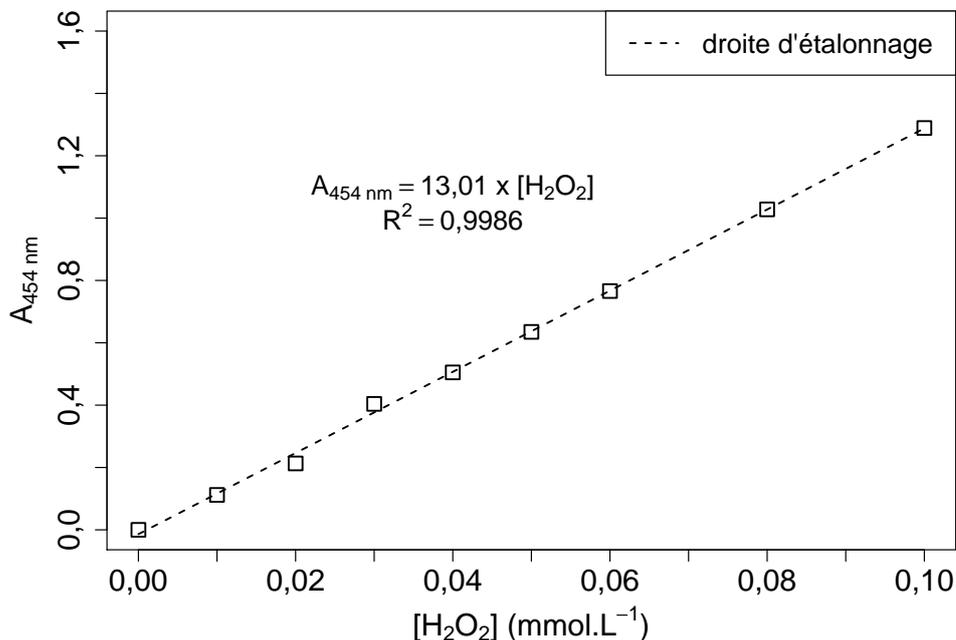


FIGURE 3.3 – Droite d'étalonnage du peroxyde d'hydrogène par la méthode DPP

3.2.5 Procédé Fenton et électro-Fenton

Le procédé de Fenton a été mis en oeuvre dans les conditions suivantes : $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ à pH 3 (ajusté H_2SO_4) et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces conditions ont été choisies, car ce sont les mêmes qui vont être utilisées pour la régénération des matériaux adsorbants (cf. paragraphe 4.1.2.1). Plusieurs échantillons ont été récoltés au cours du temps pour effectuer la mesure de la concentration de H_2O_2 par polarographie et par iodométrie.

Les expériences en électro-Fenton ont été effectuées dans un réacteur rectangulaire ouvert. La figure 3.4 [319] illustre le montage expérimental. Les dimensions géométriques du réacteur en PVC sont de 14 cm (L) x 12 cm (l) x 17 cm (H) et sa capacité volumique de 1,5 L. Le réacteur électrochimique est équipé d'une cathode constituée d'un lit fixe compact de grains de carbone vitreux (figure 3.4(b)) entouré de deux anodes sous forme de grille de DSA (Ti/RuO_2) avec un écart de 2 cm. Le flux de la solution est perpendiculaire aux électrodes et la solution traverse la largeur du lit fixe de la cathode. Une pompe à air et un diffuseur d'air ont été utilisés pour alimenter la solution en continu en oxygène. Pour étudier la production de H_2O_2 , les conditions expérimentales ont été : $I = 0,8 \text{ A}$, $Q = 6 \text{ L min}^{-1}$, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ à $pH = 3$

(ajusté H_2SO_4) en l'absence de catalyseur ferreux.

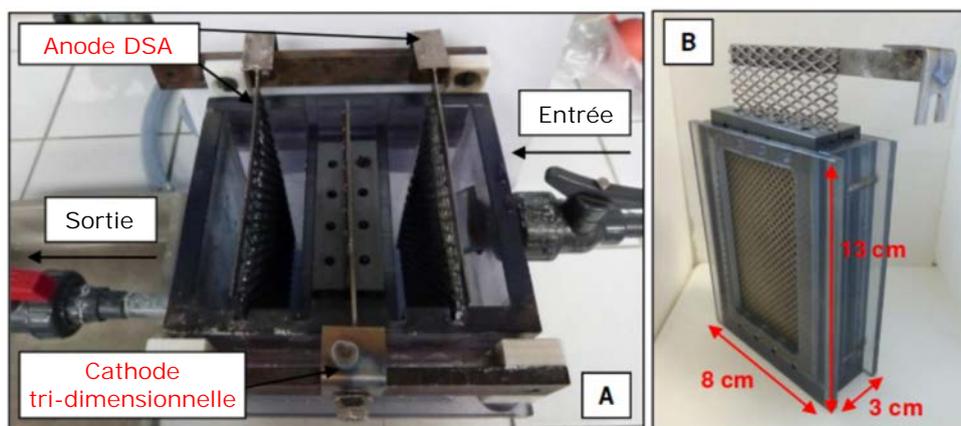


FIGURE 3.4 – Photographie du montage expérimental pour le procédé électro-Fenton (a) réacteur électrochimique (b) cathode en grain de carbone vitreux

3.3 Développement de la méthode de dosage de H_2O_2 par DPP

3.3.1 Optimisation des paramètres de la méthode polarographique

La première étape du développement de la méthode a consisté à étudier l'influence des paramètres de la méthode DPP pour la détermination de la concentration de H_2O_2 en solution aqueuse : temps de goutte de Hg, pH de la solution et valeur de l'incrément de pulse de potentiel ΔE pour la méthode à impulsion différentielle.

La figure 3.5 montre sur le polarogramme en DPP le pic de réduction de H_2O_2 à un potentiel de pic de $-1,0 V_{Ag/AgCl}$. La variation du pulse de potentiel de -5 à -100 mV conduit à une augmentation de l'intensité de ce pic de réduction (figure 3.6(a)). Ceci est cohérent avec ce qui est attendu théoriquement [338]. Il y a donc un intérêt à avoir un ΔE suffisamment grand pour une meilleure sensibilité. Par contre, l'augmentation de ΔE implique une augmentation de la largeur à mi-hauteur ($W_{1/2}$) du pic de réduction de H_2O_2 (figure 3.6(b)) qui varie de façon plus importante pour $\Delta E > 100$ mV ce qui peut nuire à la sélectivité de la méthode. Un ΔE de 100 mV semble donc être un bon compromis pour une sensibilité optimale tout en conservant une sélectivité suffisante. C'est cette valeur qui sera utilisée pour la suite dans les mesures par DPP.

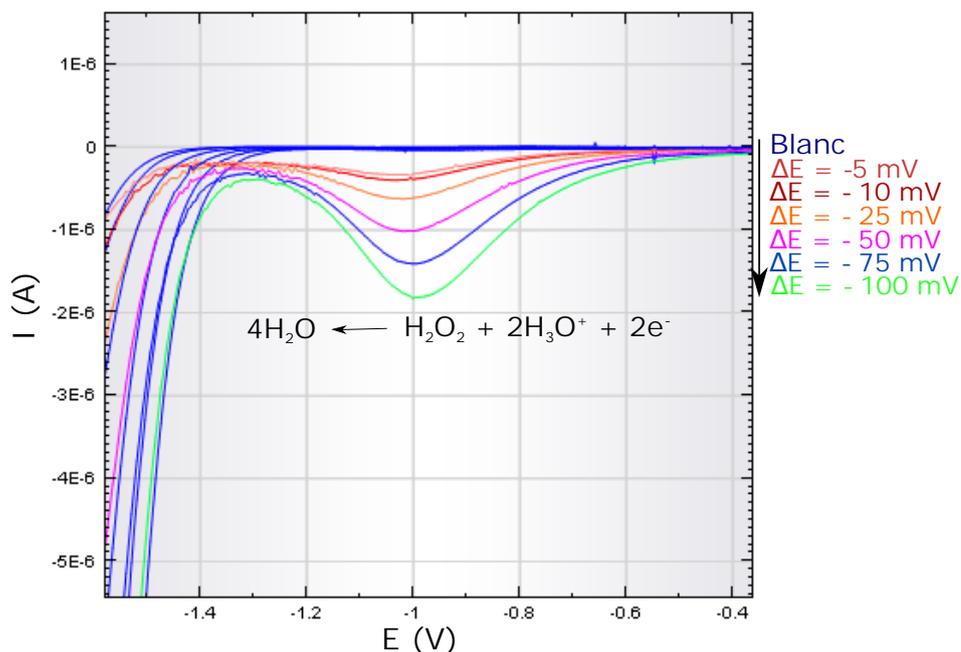


FIGURE 3.5 – Polarogramme d'une solution $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 3 (ajusté par H_2SO_4) en mode DME, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, le temps de goutte $t_g = 0,5 \text{ s}$ avec variation du ΔE selon -5 mV , -10 mV , -25 mV , -50 mV , -75 mV et -100 mV .

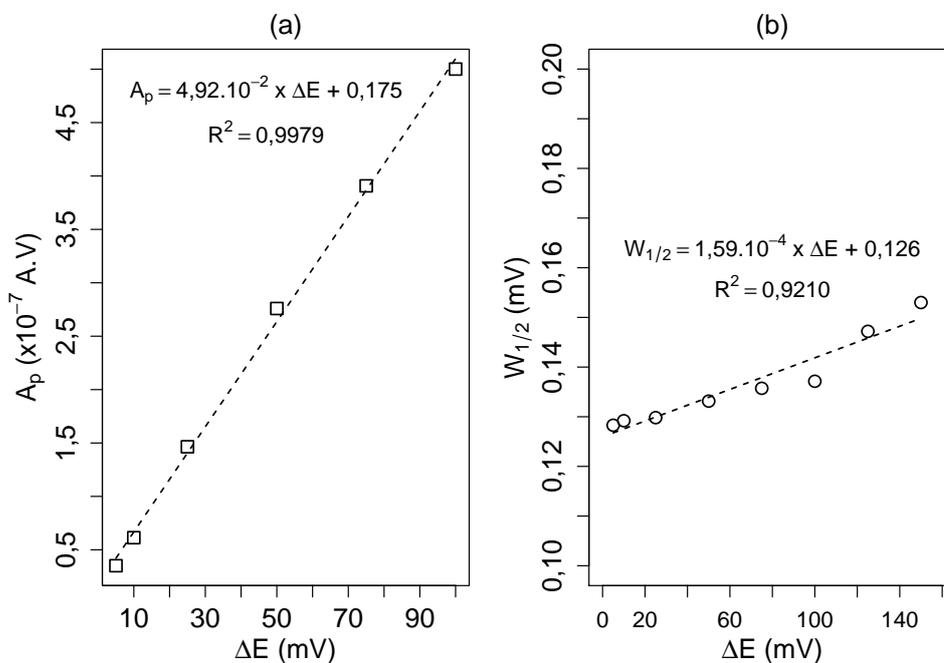


FIGURE 3.6 – Étude du pic de réduction de H_2O_2 avec l'évolution de l'aire de pic A_p par rapport au ΔE appliqué (a) et l'évolution de la largeur du demi-pic ($W_{1/2}$) par rapport au ΔE appliqué (b)

Le courant est proportionnel à la surface de l'électrode de mercure au moment de sa mesure et de l'application de ΔE juste avant que la goutte tombe. En augmentant le temps de goutte, la surface de la goutte de mercure est plus importante. Ainsi, comme le montre la figure 3.7, pour une concentration en H_2O_2 de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, le courant de pic (et son aire A_p) augmente avec le temps de goutte imposé par stillation forcée à l'électrode de la goutte de mercure (t_g entre 0,5 et 3 s). Cependant, travailler avec un temps de goutte élevé n'est pas pratique s'il est trop proche du temps de goutte naturel (chute de la goutte par son propre poids). Pour éviter une chute de goutte avant le temps de goutte fixé, il a été fait le choix de le fixer dans ce cas à 1,0 seconde.

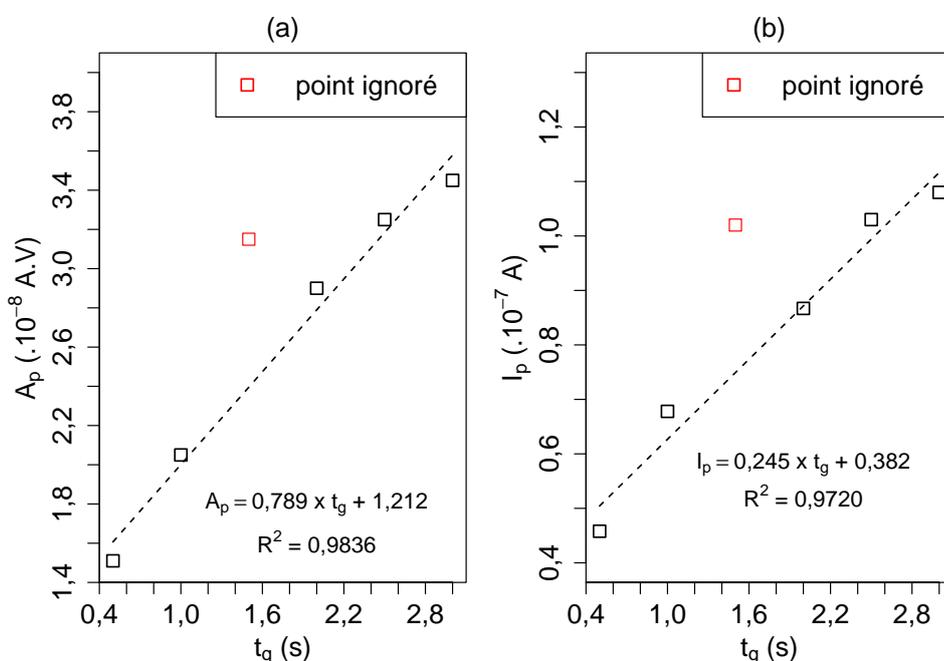


FIGURE 3.7 – Évolution du pic (a) aire A_p (b) hauteur I_p , en fonction du temps de goutte de mercure (t_g) pour $[H_2O_2] = 10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dans $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à pH 3 (ajusté par H_2SO_4) en mode DME $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ et $\Delta E = 100 \text{ mV}$ avec variation du temps de goutte 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 et 3,0 s

Comme les protons participent à la réaction de réduction de H_2O_2 (équation 3.4), l'influence du pH de la solution a été étudiée entre pH 1 et 9. Pour un pH de 1, il n'y a pas de pic de H_2O_2 qui est observé puisque la réduction des protons est observable sur l'électrode à goutte de mercure dès $-1,0 \text{ V}$ à ce pH.



Le courant et l'aire du pic sont les plus importants pour un pH de 3 (figure 3.8). Ce pH optimum correspond au pH qui est employé pour conduire la réaction de Fenton. Les mesures de concentration de H_2O_2 pourront donc être effectuées directement sur la solution utilisée pour l'application du procédé électro-Fenton sans ajustement des conditions de pH.

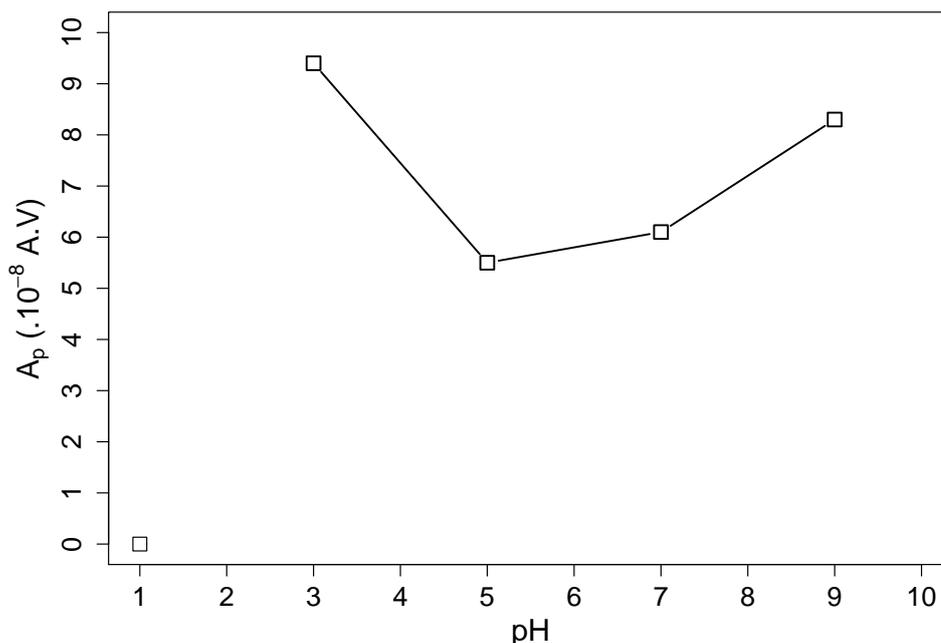


FIGURE 3.8 – Évolution de l'aire de pic A_p en fonction du pH de la solution pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en mode DME pour un temps de goutte $t_g = 1,0 \text{ s}$, vitesse de balayage $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E = 100 \text{ mV}$ avec une variation du pH de la solution électrolyte $pH = 1, 3, 5, 7 \text{ et } 9$ (ajusté par H_2SO_4 et NaOH)

Les conditions optimales qui ont été choisies pour la quantification de H_2O_2 par la méthode polarographique DPP sont : $\Delta E = 100 \text{ mV}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $t_g = 1,0 \text{ s}$ et $pH = 3$.

3.3.2 Validation de la méthode DPP pour le dosage de H_2O_2

La validation de la méthode de dosage du peroxyde d'hydrogène par polarographie a été effectuée en se référant à la littérature scientifique [339-342]. Elle va concerner la calibration (étude de linéarité), la répétabilité de la méthode, sa justesse et sa sélectivité.

3.3.2.1 Calibration de la méthode DPP

Les mesures en polarographie DPP ont été réalisées pour des concentrations comprises entre 0,01 et 1,0 mmol L^{-1} . L'intensité du courant de pic (I_p) et l'aire du pic (A_p) de réduction de H_2O_2 sont représentées sur la figure 3.9. Dans les 2 cas, le modèle linéaire est acceptable avec $R^2 > 0,99$. La relation de l'aire du pic en fonction de la concentration de H_2O_2 est linéaire pour la gamme 0,02 – 1 mmol L^{-1} . La plage de linéarité pour l'intensité du courant de pic est légèrement plus faible (0,02 – 0,08 mmol L^{-1}). Pour des concentrations supérieures, l'écart à la linéarité peut s'expliquer par un trop fort élargissement du pic de réduction de H_2O_2 au-delà de 0,8 mmol L^{-1} .

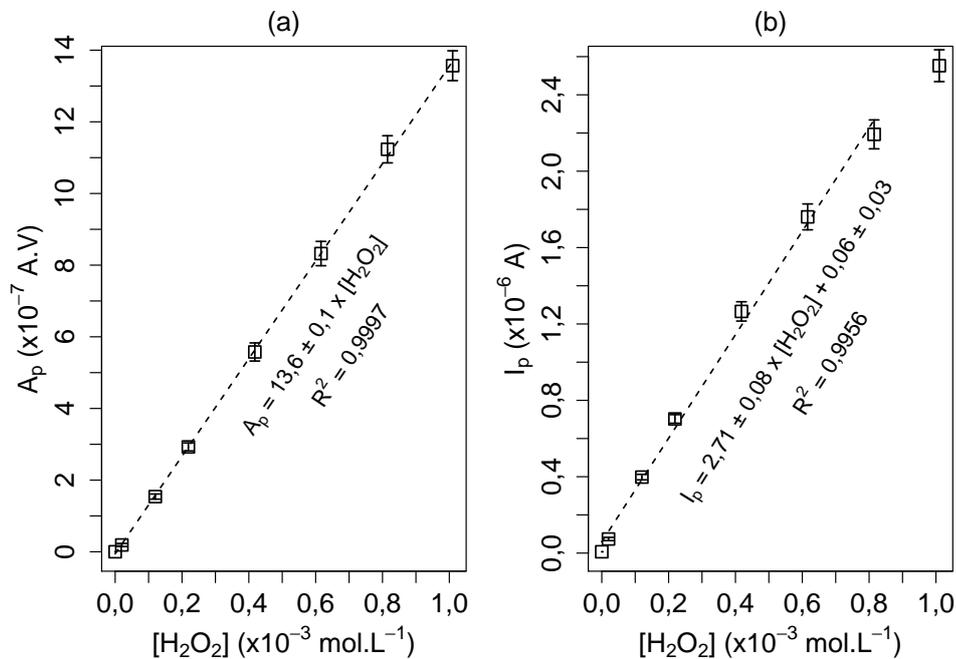


FIGURE 3.9 – Courbe de calibration externe avec barres d'erreurs (écart-type) pour le dosage de $[H_2O_2]$ par DPP avec $[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3 (ajusté par H_2SO_4) en mode DME pour un temps de goutte de mercure $t_g = 1,0 \text{ s}$, $\Delta E = 100 \text{ mV}$ et vitesse $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (a) en fonction de l'air de pic (A_p) (b) en fonction l'intensité du pic (I_p)

Les limites de détection ($LD = \frac{6 \times s_b}{a}$) et la limite de quantification ($LQ = \frac{10 \times s_b}{a}$) ont été calculées à partir de la référence « Environmental Protection Agency » [337], avec s_b l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Le tableau 3.2 reprend les valeurs obtenues par le calcul. Il a été établi que les deux courbes d'étalonnage possèdent un bon niveau de détection sur la gamme de concentration étudiée avec $LD > 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ et $LQ > 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. La mesure de l'aire de pic per-

Tableau 3.2 – Détermination des LD et LQ des droites de calibration en DPP

	A_p	I_p
LD (mmol L ⁻¹)	0,02	0,04
LQ (mmol L ⁻¹)	0,04	0,10

met de travailler sur une gamme de concentration en H₂O₂ plus grande, possède une meilleure linéarité, et des limites de détection et de quantification plus faibles qu'avec mesure de la hauteur de pic. La méthode utilisant la mesure de l'aire du pic semble par conséquent légèrement meilleure sans que cela ne soit vraiment déterminant dans le choix de la méthode de mesure.

3.3.2.2 Répétabilité de la méthode

La répétabilité vise à étudier la dispersion des mesures pour une concentration donnée. Pour cela, dix mesures d'une solution de [H₂O₂] = 0,2 mmol L⁻¹ sont réalisées avec le même protocole opératoire (même appareil, même opérateur, même solution à doser) et la même droite d'étalonnage. Le coefficient de variation *CV* est déterminé par l'équation 3.5, avec \bar{x} moyenne des mesures et *s* écart type.

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.5)$$

Le tableau 3.3 présente les résultats de l'analyse. Il est observé que la méthode possède un *CV* ne dépassant pas 2%. Cela semble indiquer que la méthode possède un bon niveau de répétabilité, pour la mesure de la concentration en H₂O₂.

Tableau 3.3 – Paramètres de répétabilité de la méthode DPP

	A_p	I_p
Nombre de mesure	10	10
Moyenne (\bar{x}) (×10 ⁻³ mol L ⁻¹)	0,21	0,20
Écart-type (<i>s</i>) (×10 ⁻³ mol L ⁻¹)	2,14 × 10 ⁻³	5,04 × 10 ⁻³
Variance (×10 ⁻³ mol L ⁻¹)	4,60 × 10 ⁻⁹	2,50 × 10 ⁻⁸
<i>CV</i> (%)	0,94	2,04

3.3.2.3 Justesse de la méthode

Dans cette partie, c'est la justesse de la méthode qui va être évaluée. Ce terme représente la capacité de la méthode à pouvoir se rapprocher d'une valeur de H₂O₂ cible, mesurée par une méthode dite de référence. La méthode de référence sera pour nous la méthode iodométrique. Cette méthode a été choisie, car elle peut être réalisée en laboratoire et semble applicable à cette étude. Pour réaliser cette expérience, une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène a été dosée par spectrophotométrie UV-visible pour en connaître le titre ($17,20 \pm 0,02 \text{ mol L}^{-1}$). À partir de cette solution de référence, trois concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été préparées et dosées par polarographie et par iodométrie. Les concentrations ont été choisies pour avoir des solutions correspondant aux valeurs haute, moyenne et basse de la gamme d'étalonnage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.4 sous la forme du taux de recouvrement R tel que $R(\%) = \frac{\bar{z}}{X} \times 100$ avec \bar{z} une valeur moyenne de la concentration de H₂O₂ mesurée (3 répétitions) et la valeur attendue X de la concentration de H₂O₂. La valeur $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{att}}$ correspond à la concentration de l'échantillon déterminée à partir de la concentration de la solution mère. Ce calcul va servir à mettre en évidence la capacité de la méthode à retrouver la bonne valeur cible.

Que ce soit pour le point de concentration en milieu de gamme ou en haut de la gamme, le taux de recouvrement est acceptable avec $\pm 3\%$ au maximum pour $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ attendue et $\pm 11\%$ pour la plus forte concentration $9,90 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. En revanche, pour une concentration proche de la limite de détection, de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, la méthode iodométrique n'est plus adaptée ($R = 50\%$) alors que le taux de recouvrement pour la méthode polarographique avec la mesure de l'aire de pic est beaucoup plus acceptable ($R \approx 79\%$). La méthode électrochimique de DPP développée présente donc une bonne justesse même pour des valeurs de concentration de H₂O₂ proches de la limite de détection de la méthode.

3.3.2.4 Sélectivité de la méthode

La sélectivité est la capacité d'une méthode à effectuer une mesure dans une matrice (présence d'ions, de métaux, de molécules) sans avoir à subir l'impact d'interférence du milieu d'étude pour la mesure. Pour tester la sélectivité de la méthode développée, et se rapprocher de son application dans l'étude (mesure de H₂O₂ dans la réaction Fenton), les mesures de concentration de H₂O₂ ont été réalisées en pré-

Tableau 3.4 – Paramètre R pour trois méthodes de calibration avec Iodo. (dosage iodométrique), DPP A_p (aire de pic), DPP I_p (courant de pic) pour trois concentrations en H_2O_2 attendues (\bar{m} : valeur moyenne des mesures, σ : écart-type et R : recouvrement)

	$[H_2O_2]_{att}$ (mol L ⁻¹)	$1,00 \times 10^{-4}$ $\pm 0,04 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-4}$ $\pm 0,02 \times 10^{-4}$	$9,90 \times 10^{-4}$ $\pm 0,02 \times 10^{-4}$
Iodo.	\bar{m} (mol L ⁻¹)	$5,02 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-4}$	$8,90 \times 10^{-4}$
	σ (mol L ⁻¹)	$3,06 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-5}$	$3,26 \times 10^{-6}$
	R (%)	50,3	102,9	89,9
DPP A_p	\bar{m} (mol L ⁻¹)	$7,87 \times 10^{-5}$	$4,83 \times 10^{-4}$	$8,78 \times 10^{-4}$
	σ (mol L ⁻¹)	$2,46 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-5}$	$9,90 \times 10^{-4}$
	R (%)	78,8	97,1	88,7
DPP I_p	\bar{m} (mol L ⁻¹)	$6,92 \times 10^{-5}$	$4,89 \times 10^{-4}$	$9,40 \times 10^{-4}$
	σ (mol L ⁻¹)	$1,92 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$3,66 \times 10^{-5}$
	R (%)	69,3	98,4	95,0

sence de Fe^{3+} dans le milieu. En effet, lors de la réaction de Fenton, il y a production d'ions Fe^{3+} qui est un élément réductible susceptible de perturber la mesure polarographique. La solution est composée de $[Na_2SO_4]=0,1$ mol L⁻¹ à pH 3 (ajusté par H_2SO_4) avec $[FeCl_3] = 1$ mmol L⁻¹. Cette solution a été dopée avec une quantité de H_2O_2 et la concentration mesurée par la méthode DPP.

Sur la Figure 3.10, sont représentés les polarogrammes en DPP obtenus avec une solution de $FeCl_3$ sans et avec ajout de H_2O_2 en quantités croissantes. La figure montre deux pics de réduction :

à $-1,0$ V/_{Ag/AgCl} est attribué à la réduction de H_2O_2 en H_2O

à $-1,35$ V/_{Ag/AgCl} est attribué à la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}

Ces potentiels de pic sont suffisamment éloignés (250 mV) pour qu'il n'y ait pas de recouvrement notable des deux pics de réduction. Ceci est vrai pour les concentrations de H_2O_2 qui ne sont pas très importantes (< à 0,2 mmol L⁻¹). Au-delà, un léger recouvrement est observé, dû à l'élargissement du pic de réduction de H_2O_2 .

L'apparition du pic de réduction de Fe^{3+} avant que le pic de réduction de H_2O_2 ne revienne à la ligne de base, conduit à ce que la mesure de l'aire du pic ne permettra pas d'avoir une mesure correcte de la concentration en H_2O_2 . Il est préférable d'utiliser la mesure du courant de pic en estimant la ligne de base dans le prolongement de la base du pic. Dans ce cas, il est observé une bonne linéarité de la droite d'étalonnage obtenue en présence de fer (figure 3.11) qui se superpose parfaitement à la droite d'étalonnage en absence de Fe^{3+} . Ceci démontre que la présence de $FeCl_3$ ne

3.3. Développement de la méthode de dosage de H₂O₂ par DPP

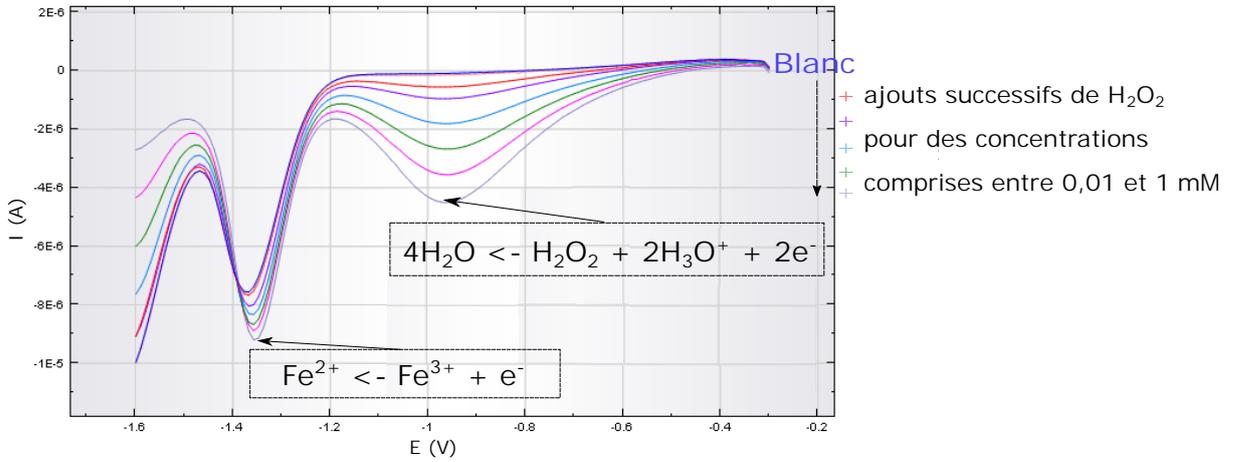


FIGURE 3.10 – Polarogramme en DPP d'une solution de $[\text{FeCl}_3] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ dans $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ (ajusté par H_2SO_4) avec ajouts de H_2O_2 de 0,01 à 1 mmol L^{-1}

perturbe pas la mesure de H₂O₂ avec la méthode développée.

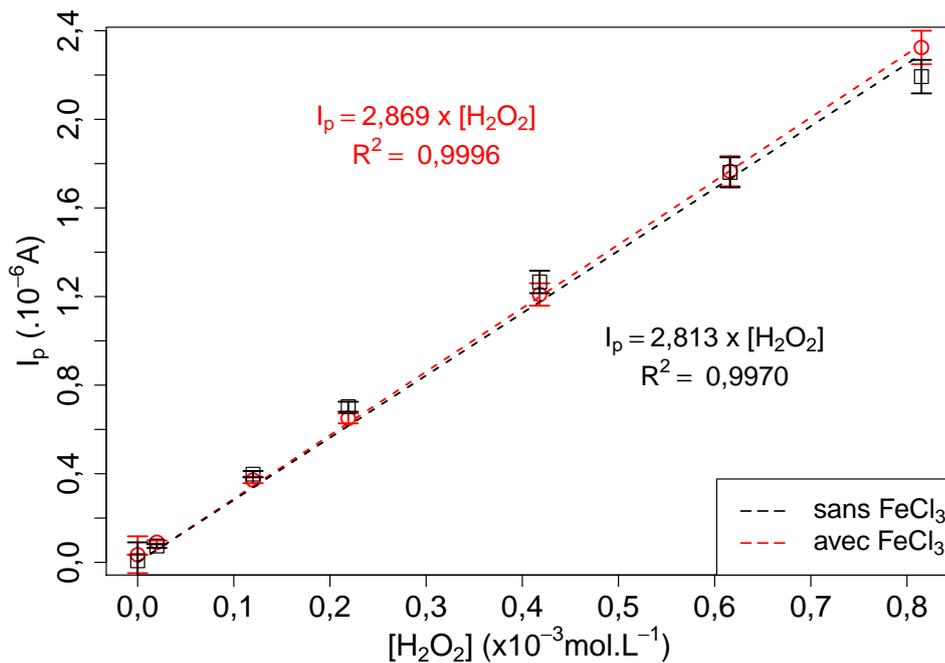


FIGURE 3.11 – Comparaison des courbes d'étalonnage par la méthode DPP pour la mesure de H₂O₂ avec et sans $\text{FeCl}_3 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ en solution

Lors de l'utilisation de la méthode pour la détermination de H₂O₂ dans un pilote d'électro-Fenton (qui sera décrit plus loin, cf. chapitre 7), un pic similaire à celui de H₂O₂ est apparu sur le polarogramme de la solution électrolytique sans ajout de H₂O₂.

Après différents tests, le pic a été identifié comme celui correspondant à la réduction de Zn^{2+} ($Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$; $E^0 = -0,76 V_{/ENH}$) [343]. Ce pic est proche du pic de réduction de H_2O_2 ($E^0 = -0,70 V_{/ENH}$).

En réalisant une expérience pour laquelle le polarogramme en DPP est enregistré pour H_2O_2 seul et en présence de Zn^{2+} , il est constaté que le pic de réduction de Zn^{2+} se superpose à celui de H_2O_2 (figure 3.12). Le pic de réduction de Zn^{2+} est moins large que celui de H_2O_2 . Par conséquent, il peut être facilement masqué par le pic du H_2O_2 (il n'est pas observé d'autres pics sur le polarogramme) ce qui peut engendrer une erreur sur la quantification de H_2O_2 . Cela signifie aussi que la présence de Zn^{2+} interfère pour la mesure du pic du H_2O_2 car il y a une augmentation du pic de réduction, alors que la concentration de H_2O_2 est la même (comparaison tracés orange et violet). La présence de Zn^{2+} interfère sur la mesure de H_2O_2 dans la solution et fausse la mesure de sa concentration. Ce manque de sélectivité ne rend pas possible la différenciation du pic de Zn^{2+} du pic H_2O_2 . La méthode est par conséquent difficilement applicable dans une expérience en présence de l'ion Zn^{2+} .

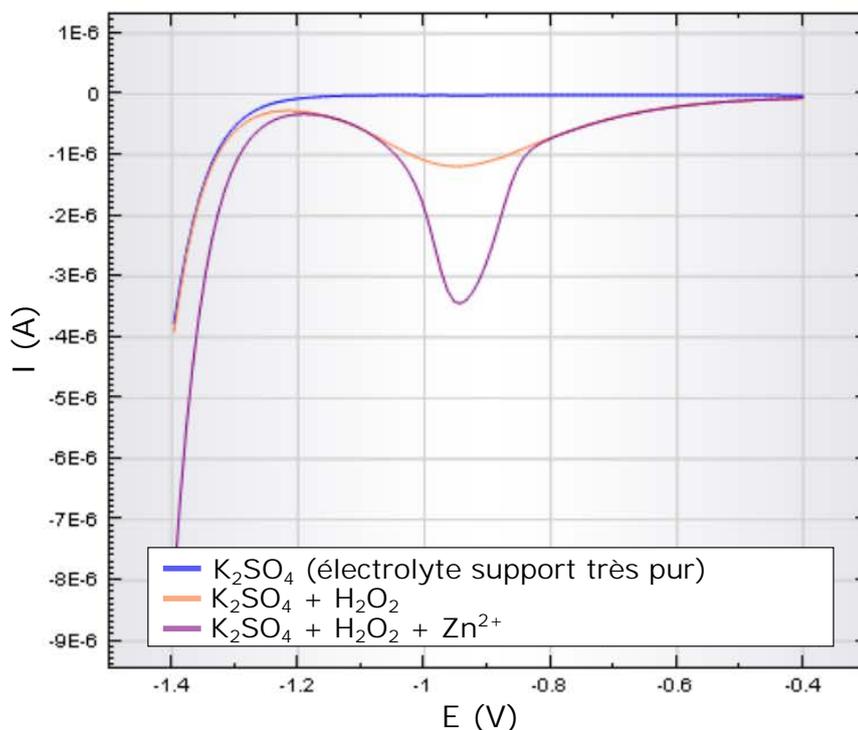
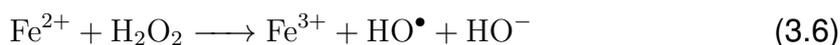


FIGURE 3.12 – Polarogramme d'une solution électrolyte support $[K_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, puis avec ajout de H_2O_2 , puis avec ajout de Zn^{2+}

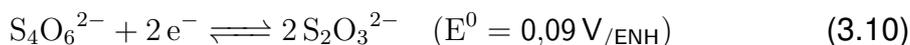
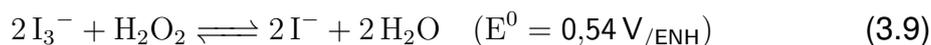
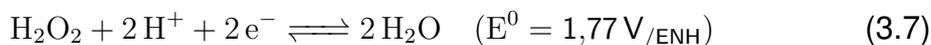
3.3.3 Détermination de H_2O_2 par méthode DPP dans des procédés Fenton et électro-Fenton

Pour la mise en œuvre du procédé Fenton, nous travaillons avec $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ et $[FeSO_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ à pH 3 (ajusté par H_2SO_4). Ce sont les conditions typiques pour la réaction de Fenton avec $[H_2O_2]/[FeSO_4] = 10$ [105]. La concentration $[H_2O_2]$ en solution a été déterminée par deux méthodes : le titrage iodométrique et la polarographie DPP en utilisant les mesures de la hauteur de pic ($[Na_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3 (ajusté de H_2SO_4) $t_g = 1 \text{ s}$, $\Delta E = 100 \text{ mV}$ et la vitesse $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$). La figure 3.13 montre que la concentration $[H_2O_2]$ déterminée par polarographie est significativement plus faible que les résultats obtenus par la méthode iodométrique. L'hypothèse pouvant être exposée provient de ces équations :

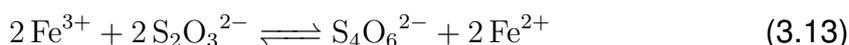
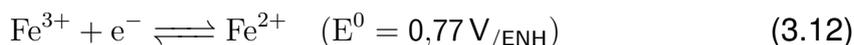
- réaction de fenton : formation du Fe^{3+}



- principe du dosage iodométrique : oxydation de I^- en I_3^- par réaction avec le H_2O_2 puis dosage du I_3^- par $S_2O_3^{2-}$:



- interférence par la présence de Fe^{3+} : réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} par $S_2O_3^{2-}$:



La présence de Fe^{3+} permet une réaction avec $S_2O_3^{2-}$ et majore la valeur de H_2O_2 dosé par la méthode iodométrique. Cela met en évidence le manque de sensibilité et de sélectivité de la méthode iodométrique pour la mesure de la concentration de H_2O_2

dans le milieu du procédé Fenton.

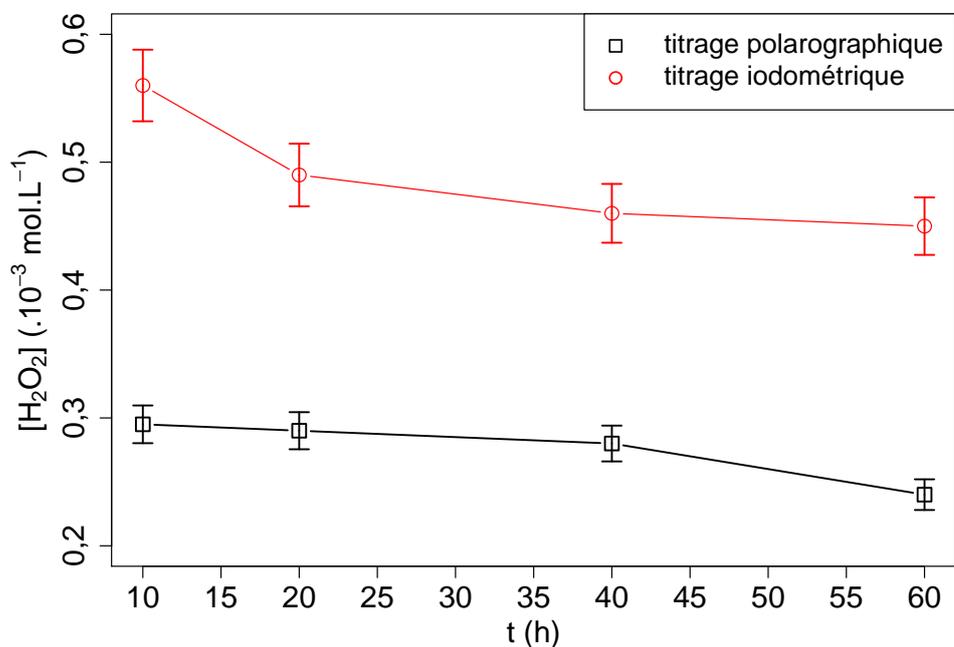


FIGURE 3.13 – Comparaison de la détermination de H₂O₂ dans un procédé de Fenton par les deux méthodes iodométrique et polarographique [H₂O₂]₀ = 10 mmol L⁻¹, [FeSO₄] = 1 mmol L⁻¹, O₂_{dissous} ≈ 9,0 mg L⁻¹ et pH 3

Dans le cas de la mise en oeuvre du procédé électro-Fenton ($I = 0,8 \text{ A}$, $Q = 6 \text{ L min}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et pH 3 (ajusté par H₂SO₄) sans catalyseur Fe²⁺), la production de H₂O₂ au cours du temps a été mesurée avec deux méthodes de dosage par DPP : l'une utilisant la calibration externe (vue précédemment) et l'autre la méthode des ajouts dosés (ajouts successifs de quantités H₂O₂ connues à l'échantillon). Les résultats obtenus sont présentés en figure 3.14. Les deux méthodes en polarographie (ajouts dosés et calibration externe) donnent des résultats très proches. L'écart relatif maximum entre les points mesurés est de 8%. Il ne semble pas y avoir d'interférences pour la détermination de la concentration en H₂O₂ dans ces conditions. La méthode iodométrique donne des valeurs de H₂O₂ plus importante avec un écart maximum de 55% en comparaison avec la méthode polarographique. Sur la figure 3.14, la cinétique initiale de formation de H₂O₂ est modélisée. La modélisation est effectuée sur les points expérimentaux entre 5 et 15 min. Il est constaté que les constantes cinétiques de formation de H₂O₂ (pentes des droites) sont très proches entre les différentes méthodes ($k \approx 0,02 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Une différence de 0,7-0,8 est relevée sur l'ordonnée à l'origine entre les modèles par iodométrie et polarographie. Cela démontre que

la cinétique de formation de H_2O_2 est la même pour les deux méthodes, mais que la détermination par iodométrie est majorée par un facteur constant au cours de la mesure. Dans l'expérience, il est constamment fait barboter de l'oxygène en solution. La saturation en O_2 dissous (O_2/H_2O , $E^0 = 1,23 V_{/ESH}$) de la solution peut interférer avec le titrage iodométrique (réaction avec le thiosulfate de sodium comme ce fut le cas pour le Fe^{3+}). En polarographie avec une solution dégazée, ce problème n'est pas présent. Dans le paragraphe 3.3.2.3, la méthode iodométrique permettait d'obtenir un bon recouvrement pour des concentrations de l'ordre de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ comme c'est le cas ici. Cependant, il n'y avait pas d'apport supplémentaire O_2 que celui de l'atmosphère dans la solution. Par conséquent, la concentration en $O_{2dissous}$ n'était peut-être pas assez importante pour perturber la mesure, ce qui n'est pas le cas ici. Il est à noter que les droites modélisées ne passent pas par l'origine du graphe. Cela peut être dû au fait, qu'il y a un barbotage d'air avant la polarisation des électrodes. Par conséquent, l'hypothèse avancée peut être que la solution est très riche en $O_{2dissous}$ dans un premier temps. Mais lors de la polarisation des électrodes, il y a une sorte de « sur-production » de H_2O_2 avant de retrouver dans un second temps un équilibre de production. Par conséquent, le premier point expérimental serait un peu plus élevé que dans un système à l'équilibre. C'est ce qui est observé ici.

Afin de vérifier la fiabilité de la mesure avec la méthode polarographique développée, une autre méthode de référence de dosage de H_2O_2 a été utilisée. C'est la méthode DMP (décrite en section 3.3). Cette comparaison entre méthode polarographique et méthode DMP a été réalisée au cours d'expériences d'optimisation du procédé électro-Fenton pour le débit de circulation de l'électrolyte dans le réacteur électro-Fenton (expériences qui seront présentées par la suite au chapitre 7). La figure 3.15 présente les résultats obtenus avec le dosage effectué par la méthode DPP et par la méthode DMP après 2 heures de fonctionnement du réacteur, pour des débits de 80 à 190 L h^{-1} . Les mesures par la méthode de DMP coïncident avec celles obtenues par la méthode polarographique. Ceci prouve la fiabilité de notre méthode, pour la détermination de la concentration en H_2O_2 dans les conditions du procédé électro-Fenton.

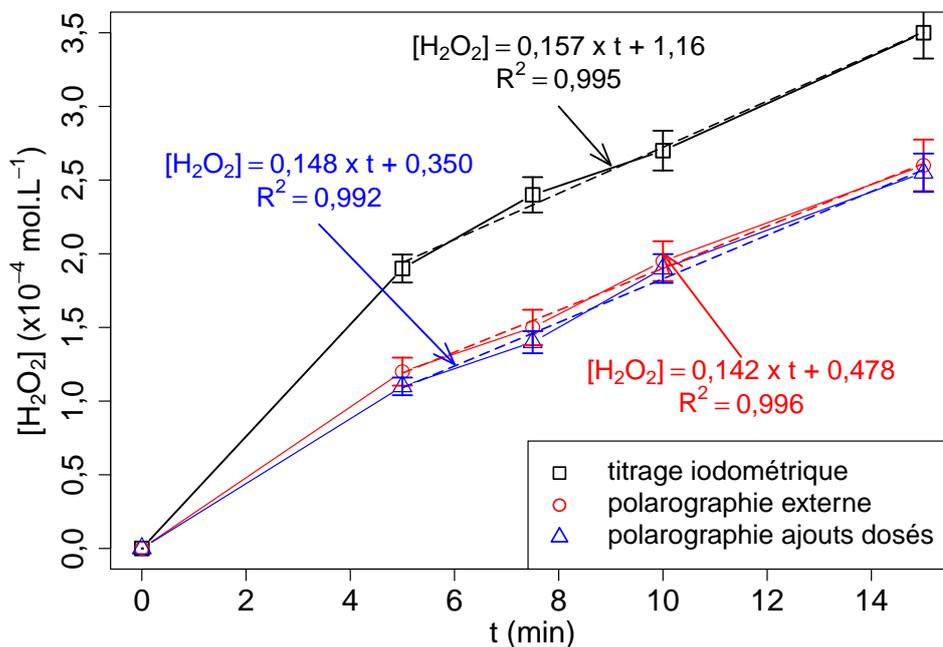


FIGURE 3.14 – Comparaison de la méthode de dosage pour la production en peroxyde d'hydrogène en électro-Fenton par titrage iodométrique (1) et détermination de la polarographie avec courbes d'éta-lonnage externe (2) et méthode des ajouts dosés (3); avec cinétique modélisation de la cinétique initiale de formation de H₂O₂ entre 5 et 15 min

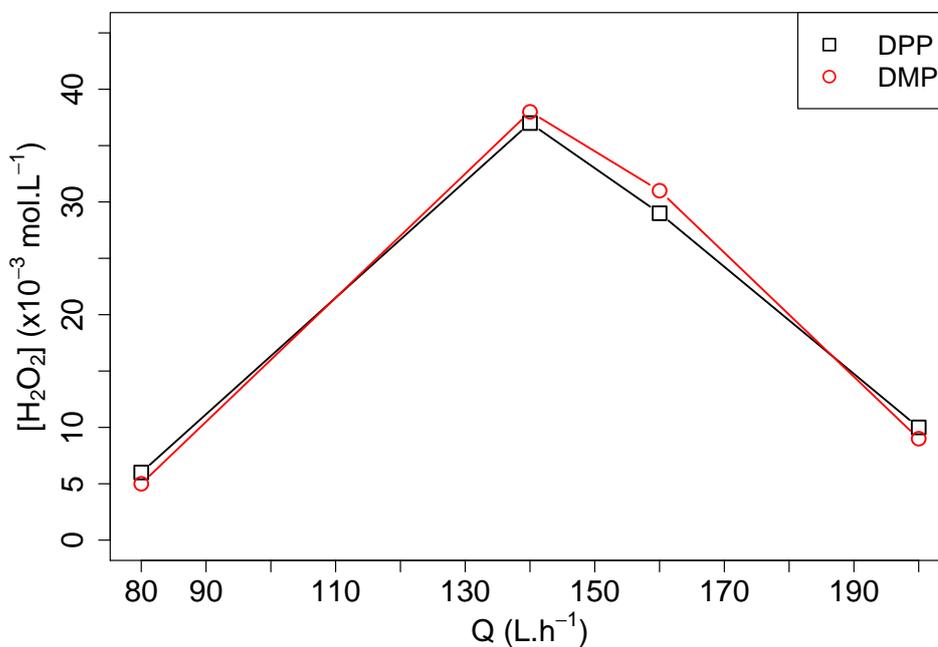


FIGURE 3.15 – Détermination de la concentration de H₂O₂ par la méthode de DMP et par la méthode DPP; dans les conditions expérimentales : [K₂SO₄] = 0,05 mol L⁻¹; Q = 80, 140, 160, 200 L h⁻¹; I = 100 mA; t = 2 h; V_{reacteur} = 2 L

3.4 Conclusion

La méthode polarographique impulsionnelle différentielle (DPP) qui a été développée pour permettre la quantification de H_2O_2 en solution a été validée par calibration externe avec une droite d'étalonnage sur un domaine assez large de concentrations faibles (0,02 à 1 mmol L^{-1}). La méthode développée possède une bonne sensibilité avec des limites de détection et de quantification respectivement de 0,022 et 0,037 mmol L^{-1} . Cette méthode DPP est plutôt sélective dans les conditions de la réaction de Fenton (pas d'influence du Fe^{3+} dans l'échantillon). Par contre, elle est sensible à la présence de traces de Zn^{2+} dont le pic de détection est situé au même potentiel que celui de H_2O_2 . Ceci peut être un problème notamment dans le dosage de H_2O_2 en industrie à cause de la corrosion des pièces métalliques (vanne, pompe) qui pourrait libérer en solution des ions Zn^{2+} . Pour éliminer cette interférence, il est possible d'ajouter un complexant spécifique du zinc. L'application de la méthode de dosage DPP dans des conditions de réaction de Fenton a été confrontée à d'autres méthodes de titrage (iodométrique et DMP). Les résultats obtenus ont démontré que la méthode de dosage de H_2O_2 par iodométrie n'est pas adaptée en condition Fenton et électro-Fenton, contrairement à la méthode DPP. Cette méthode va pouvoir être utilisée dans les expériences sur la régénération de matériaux adsorbants pour déterminer la concentration en H_2O_2 lors des réactions de Fenton (zéolithe) ou de mise en œuvre du procédé électro-Fenton (monolithe de carbone).

ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DE ZÉOLITHE DAY PAR DES ESPÈCES OXYDANTES RADICALAIRES APRÈS ADSORPTION DE MOLÉCULES DE BISPHÉNOL A

Ce chapitre traitera de la régénération, par procédé d'oxydation avancée, de la zéolithe DAY pour l'adsorption de bisphénol A (BPA) dans l'eau. Deux approches seront développées ici : la régénération par les radicaux hydroxyle HO^\bullet produits par la réaction de Fenton en phase homogène et la régénération par les radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formés par l'activation thermique de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. L'un des objectifs de ce travail va être de pouvoir redonner des propriétés d'adsorption à la zéolithe DAY après un cycle d'adsorption/régénération. L'autre objectif sera de mieux comprendre l'accessibilité et la réactivité de la molécule de BPA adsorbée, pour le radical formé. Pour répondre à ces objectifs, nous avons développé un protocole expérimental pour réaliser la régénération de la zéolithe DAY. Nous nous sommes intéressés aux isothermes d'adsorption sur plusieurs cycles du BPA avec et sans étapes de régénération. Nous avons également développé des méthodes analytiques pour caractériser la présence du BPA et de ses sous-produits de dégradation, dans la zéolithe et dans la phase aqueuse. Ces différents points vont être abordés dans les paragraphes suivants.

4.1 Développement du protocole expérimental

Notre objectif est de pouvoir observer l'impact des procédés d'oxydation avancée sur la désorption/dégradation du BPA fixé sur la zéolithe. L'expérience repose sur des cycles d'adsorption/régénération. Une première étape d'adsorption du BPA est effectuée pour parvenir à fixer le BPA sur la zéolithe DAY. L'adsorbant est ensuite récupéré pour être mis dans des conditions de procédé d'oxydation avancée (étape de régénération). Après cette étape, une nouvelle phase d'adsorption, dans les conditions initiales appliquées, est effectuée. Ainsi, il sera possible d'analyser les propriétés d'adsorption du matériau avant et après sa régénération. La figure 4.1 schématise le protocole général précédemment décrit ($[BPA]_0$: concentration initiale dans le réacteur).

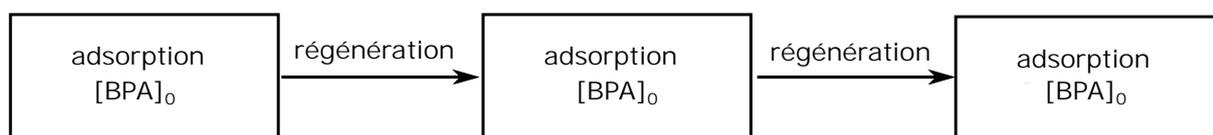


FIGURE 4.1 – Schéma du protocole de régénération de la zéolithe

4.1.1 Adsorption du BPA sur la zéolithe DAY

Les phases d'adsorption et de réadsorption après régénération sont réalisées à l'aide d'un pilote type ECBR (External Column Batch Reactor). Le pilote est constitué de 5 unités (1 unité pilote est illustrée en figure 4.2). L'unité pilote est composée d'un réacteur de $V = 2\text{ L}$ (contenant la solution polluant BPA), d'une pompe centrifuge et d'un débitmètre à flotteur, permettant de fixer le débit à $Q = 140\text{ L h}^{-1}$. La température de l'eau est imposée par l'échauffement de la pompe centrifuge lors de sa mise en route, et permet de fixer la température de l'eau à $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$. Des cylindres creux de zéolithe DAY extrudée (lavés à l'eau ultra pure et séchés à l'étuve à 105°C), $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02\text{ g}$ (4 cylindres), sont insérés dans une colonne contenant une grille en acier inoxydable, permettant ainsi de les retenir et d'éviter leur circulation avec la solution. La solution de BPA est préparée dans de l'eau ultra pure, et ajustée à $pH = 7$ par une solution tampon phosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} = 0,015/0,010\text{ mol L}^{-1}$). La cinétique d'adsorption du BPA sur la zéolithe a été déterminée pour $[BPA]_0 = 0,26\text{ mmol L}^{-1}$. Les isothermes d'adsorption du BPA ont été réalisées pour $[BPA]_0 = 0,044 - 0,089 - 0,18 - 0,26 - 0,35 - 0,44\text{ mmol L}^{-1}$. La concentration en

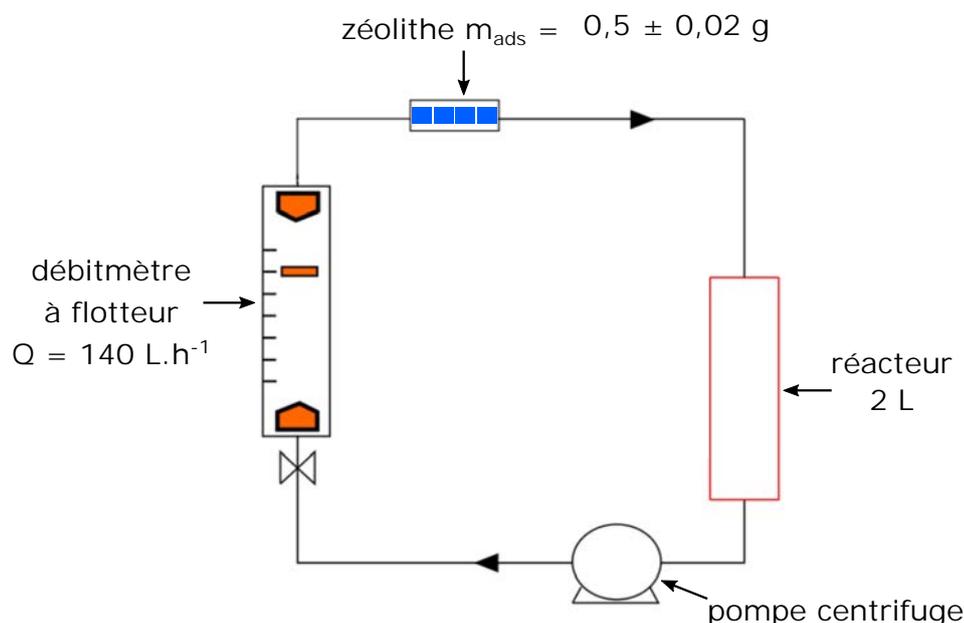


FIGURE 4.2 – Unité de pilote pour l'adsorption BPA sur la zéolithe DAY : $m_{\text{DAY}} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L.h}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

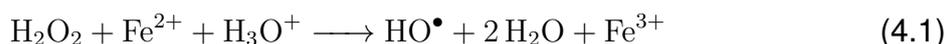
BPA a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV (cf. paragraphe 2.2.2.1).

4.1.2 Protocole de régénération de la zéolithe DAY par procédé d'oxydation avancée

Le protocole de régénération s'est effectué dans le même pilote que celui précédemment décrit. Cela a été fait dans le but d'éviter des manipulations hors pilote, et limiter ainsi les pollutions de la zéolithe (perte d'échantillons, stockage de l'échantillon, etc.). À l'issue de la phase d'adsorption, la zéolithe est retirée de la colonne. La solution contenant le bisphénol A résiduel est enlevée, et le circuit de circulation (réacteur, pompe, colonne, débitmètre) est rincé plusieurs fois à l'eau ultra pure (EUP) pour enlever toute trace de polluant. La colonne est ensuite réinsérée dans le réacteur. Une solution oxydante (dont la composition va être présentée dans les paragraphes suivants) est versée dans le réacteur pour pouvoir réaliser l'étape de régénération de la zéolithe.

4.1.2.1 Régénération par les radicaux HO•

La réaction de Fenton permet la production de radicaux HO• par l'activation de H₂O₂ en présence d'un catalyseur Fe²⁺ (équation 4.1 en milieu acide).



Nous cherchons à produire une grande quantité de radicaux pour pouvoir dégrader les molécules de BPA adsorbées sur la zéolithe. La plus grande concentration (G) en BPA utilisée dans nos expériences est de $[\text{BPA}]_G = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$ dans un réacteur de $V = 2 \text{ L}$. La quantité maximale de BPA (n_{BPA_G}) pouvant être adsorbée est donc de 0,88 mmol (équation 4.2).

$$n_{\text{BPA}_G} = [\text{BPA}]_G \times V = 0,44 \times 2 = 0,88 \text{ mmol} \quad (4.2)$$

Afin de travailler avec une quantité suffisante de HO• produite, dans le réacteur, pour la dégradation du BPA, le rapport molaire entre la quantité de HO• et de BPA_G est fixé à 10 [13]. La quantité de radicaux HO• doit être de l'ordre de 10 mmol. Le rendement molaire d'oxydation de H₂O₂ → HO• par la réaction de Fenton est de 50 % [344]. Cela signifie que la quantité molaire de H₂O₂ doit être le double de la quantité HO• que nous souhaitons produire, soit 20 mmol. Le rapport H₂O₂/Fe²⁺ a été choisi à 10 pour permettre un bon rendement de production de HO• et le pH à 3 (cf. section 1.11) [13]. Par conséquent, les conditions expérimentales, pour la régénération par procédé Fenton de la zéolithe DAY, sont : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $pH = 3$ (ajusté par $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$) et $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$. Ces conditions doivent permettre le traitement (dégradation et minéralisation) du BPA. Une étude expérimentale, en solution aqueuse, a été réalisée pour suivre la dégradation du BPA dans ces conditions (cf. 4.1.3.2). Le temps de l'étape de régénération a été fixé comme égale au temps d'équilibre d'adsorption du BPA sur la zéolithe t_e . Au cours de l'étape de régénération de la zéolithe, pour être sûr que la quantité de réactif Fenton ne soit pas limitante, il a été ajouté dans les réacteurs du H₂O₂, Fe²⁺ et H₂SO₄ pour rester dans les conditions initiales ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$). L'ajout a été effectué toutes les 48 heures au cours du temps de l'étape de régénération.

Au cours des expériences de dégradation du bisphénol A dans l'eau et de régénération de zéolithe DAY par le procédé Fenton, des prélèvements ont été effectués

pour réaliser le dosage du H_2O_2 par polarographie (cf. chapitre 3); du Fe^{2+} (cf. paragraphe 2.2.2.6); du BPA et de ses sous-produits de dégradation par UPLC-UV (cf. paragraphe 2.2.2.2), COT-mètre (cf. paragraphe 2.2.2.3) et chromatographie ionique (cf. paragraphe 2.2.2.4). Les échantillons ont été immédiatement placés au froid ($-4\text{ }^\circ\text{C}$) pour stopper la réaction d'oxydation avant d'être rapidement analysés.

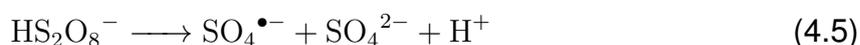
4.1.2.2 Régénération par radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$

La production de radicaux ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) peut se faire par simple activation thermique de l'ion persulfate (équation 4.3).



L'avantage d'utiliser l'énergie thermique, plutôt qu'un catalyseur, est que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pourraient se former directement au sein de la zéolithe. Dans le cas de la réaction de Fenton, les radicaux devraient majoritairement être produits au cœur de la solution.

La concentration en oxydant $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été calculée afin de placer l'oxydant en excès par rapport à la quantité maximale de BPA ($n_{\text{BPAG}} = 0,88\text{ mmol}$), c'est-à-dire $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10\text{ mmol L}^{-1}$. Liang et *al.* [161] ont démontré qu'une température de $30\text{ }^\circ\text{C}$ suffit pour permettre l'activation du persulfate et obtenir un bon rendement d'activation de persulfate (à $\text{pH} = 4$ et $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $k_{\text{obs}} = 9,63 \times 10^2\text{ h}^{-1}$ pour la dégradation du tétra-chloro-éthylène). De plus, un pH acide permet de catalyser la réaction de décomposition du persulfate (équation 4.4) en radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (équation 4.5).



Il a été discuté, dans le chapitre bibliographique (cf. section 1.2.3.1), de la possible formation de radicaux HO^\bullet issu de l'oxydation de l'eau par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ selon l'équation 4.6.



Liang et *al.* [161] ont montré que l'espèce $\text{SO}_4^{\bullet-}$ était dominante pour des pH acides ($\text{pH} < 4$), alors qu'à des pH plus neutres ($\text{pH} > 4$), une augmentation de la quantité de

radicaux HO• formés était observée. Dans notre expérience, nous désirons d'une part, étudier l'efficacité des radicaux SO₄•⁻ pour la régénération de la zéolithe, et d'autre part, pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus pour la régénération de la zéolithe par la réaction de Fenton. En tenant compte de l'ensemble de ces informations, nous avons choisi de travailler à *pH* = 3. Les conditions expérimentales, pour la régénération par SO₄•⁻ de la zéolithe DAY, sont : [Na₂S₂O₈] = 10 mmol L⁻¹, *V* = 2 L, *T* = 30 ± 1 °C et *pH* = 3 (ajusté par [H₂SO₄] = 1 mol L⁻¹). Elles devraient permettre de produire suffisamment de radicaux sulfates pour dégrader le BPA adsorbé. Une étude expérimentale, en solution aqueuse, a été menée pour suivre la dégradation et la minéralisation du BPA dans ces conditions (cf. 4.1.3.3). Le temps de l'étape de régénération a été fixé à *t_e*. Il a été ajouté, toutes les 48 heures au cours de l'étape de régénération, dans les réacteurs du Na₂S₂O₈ et H₂SO₄ ([Na₂S₂O₈] = 10 mmol L⁻¹ et *pH* = 3) pour ne pas être dans des conditions de réactif oxydant limitant.

Au cours des expériences de dégradation du BPA dans l'eau et de régénération de zéolithe DAY radicaux sulfate, des prélèvements (stockés au froid à -4 °C) ont été effectués pour réaliser le dosage du BPA et de ses sous-produits de dégradation comme décrit au paragraphe précédent. Le dosage du persulfate Na₂S₂O₈ a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible de la réaction des ions iodure avec les ions peroxodisulfate selon l'équation 4.7.



La méthode de dosage est présentée à la section 3.2.3.

4.1.3 Étude de la dégradation du BPA par procédés d'oxydation avancée

Afin de mieux interpréter le comportement du BPA adsorbé vis-à-vis des radicaux HO• et SO₄•⁻, une étude de la dégradation du BPA en phase aqueuse, dans les conditions précédemment décrites, a été menée.

4.1.3.1 Réactivité du BPA en présence de H₂O₂

Bien que le peroxyde d'hydrogène utilisé seul soit nettement moins réactif vis-à-vis des composés organiques, il peut aussi conduire à l'oxydation des molécules orga-

niques [9]. Dans un erlenmeyer ($V = 1$ L), une solution de BPA ($[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$) est préparée dans de l'eau ultra pure, agitée par un barreau aimanté et ajusté à $pH = 3$ (par addition de $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$). L'erlenmeyer est placé dans un bain marie et mis sur une plaque chauffante pour maintenir sa température à $T = 30 \pm 1$ °C. Il est ajouté dans le réacteur une quantité de H_2O_2 de manière à obtenir une concentration $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$. Des prélèvements de la solution au cours du temps ($t = 24$ h), ont été effectués. Pour stopper la réaction d'oxydation, les échantillons ont été stockés à -4 °C. Ils ont ensuite été injectés en UPLC-UV et en COT-mètre. La figure 4.3 présente les résultats obtenus avec les repères de la valeur cible (concentration initiale $[BPA]_0$) et l'intervalle de tolérance de la mesure expérimentale ($\pm 5\%$ de la valeur cible). L'intervalle de tolérance définit le domaine pour lequel la mesure est considérée comme non différente de la valeur cible. Les résultats ne montrent ni dégradation,

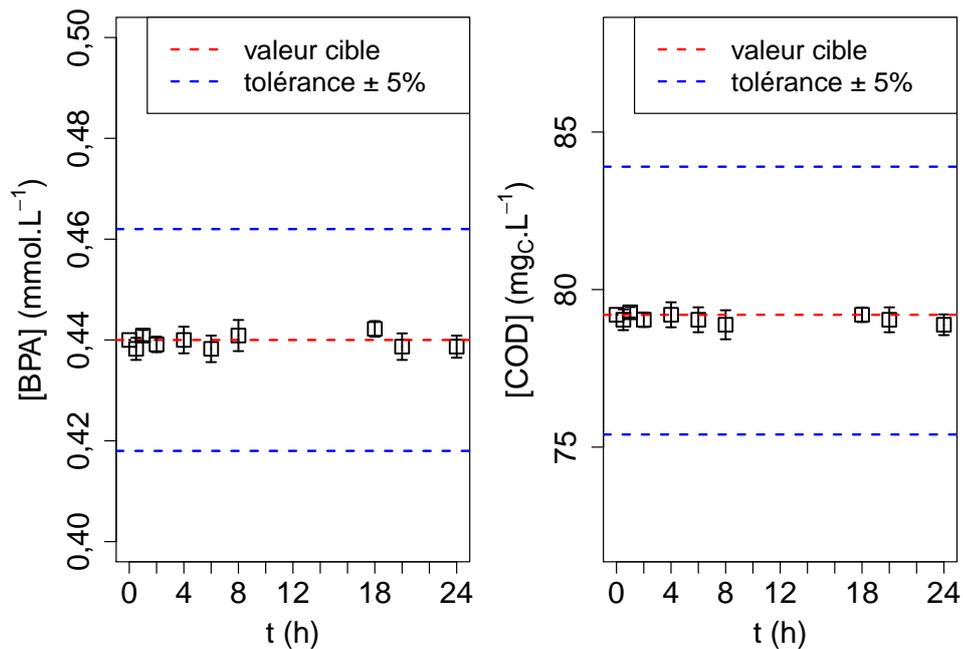


FIGURE 4.3 – Étude de la dégradation du bisphénol A en présence de peroxyde d'hydrogène : $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 79 \text{ mgc L}^{-1}$, $V = 1$ L, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1$ °C

ni minéralisation significative du BPA. Aucun sous-produit (adsorbant dans la gamme 200 – 400 nm) n'apparaît au cours du temps sur les chromatogrammes réalisés par UPLC-UV. Pour une expérience de 24 heures, le BPA peut être considéré comme stable en présence de H_2O_2 seul.

4.1.3.2 Étude de la dégradation du BPA par les radicaux HO•

De nombreuses études [345-347] font état de la forte réactivité du bisphénol A avec les radicaux HO•. Il convient néanmoins de vérifier de la dégradation du BPA dans nos conditions expérimentales de régénération par la réaction de Fenton. Les conditions étudiées sont : $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 79 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $t = 24 \text{ h}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$ à $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Des prélèvements au cours du temps ($t = 24 \text{ h}$) ont été effectués. Les analyses ont été réalisées par les méthodes UPLC-UV, COT-mètre, chromatographie ionique, dosage à l'orthophénanthroline (Fe^{2+} , cf. chapitre 2), et par polarographie DPP (H_2O_2 , cf. chapitre 3.2.2).

4.1.3.2.1 Dégradation et minéralisation du BPA

Pour interpréter la dégradation du BPA, un modèle cinétique de pseudo ordre 1 a été utilisé (cf. annexe A.2). La quantité de radicaux hydroxyle a été considérée en grand excès. Cependant, la détermination de la cinétique de dégradation du BPA a été effectuée sur un nombre de points très faibles, ce qui rend le modèle peu représentatif de la réaction. La majorité des points expérimentaux ne montre pas la présence du BPA dans le milieu. Il permet une excellente représentation ($R^2 = 1, 0$) mais la valeur de la constante cinétique n'est pas forcément très représentative (quantitativement) de la réaction étudiée. Pour travailler sur la minéralisation du BPA, il a été utilisé le taux de minéralisation (T en %) du bisphénol A est calculé à l'instant t (calcul présenté en annexe C.1) et déterminé à l'aide du COT-mètre. Ce taux de minéralisation permet de mettre en évidence le traitement de la part du carbone organique de la molécule de BPA. La figure 4.4 présente la dégradation du bisphénol A ($[BPA]$) et sa minéralisation (T) durant 24 h d'expérience. Il est observé une très bonne dégradation du BPA qui disparaît presque immédiatement après le lancement de la réaction ainsi qu'un taux de minéralisation qui tend vers 100 % en fin d'expérience. Le modèle cinétique de pseudo-ordre 1 pour la dégradation du BPA donne une constante de dégradation $k_{BPA} = 46,05 \text{ h}^{-1}$ (soit $0,5 \text{ min}^{-1}$). Yuan et al. [348] ont trouvé dans leur étude de la dégradation du BPA par électro-Fenton, une constante cinétique de $k = 0,172 \pm 0,03 \text{ min}^{-1}$, ce qui est proche de celle obtenue par l'expérience. Le taux de minéralisation du BPA en fin d'expérience est de 95,6 % et semble stable après $t = 4 \text{ h}$. Le carbone organique dissous en fin d'expérience ($[COD]_{24 \text{ h}} = 3,5 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$), semble montrer la présence de petits

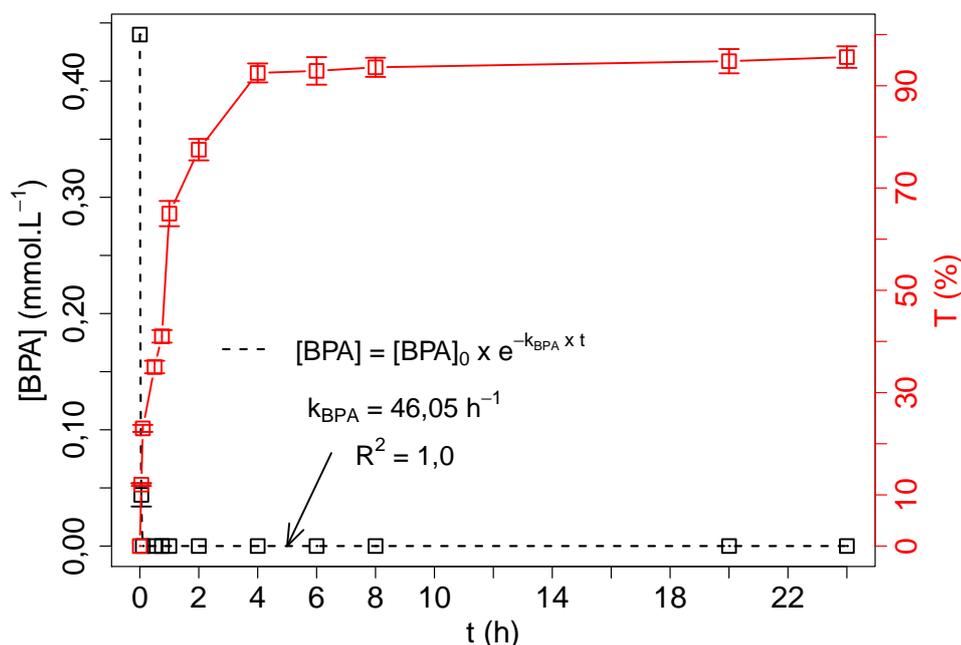


FIGURE 4.4 – Dégradation et minéralisation du bisphénol A par procédé Fenton : $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 79 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1^\circ C$

acides organiques produits lors de la dégradation du bisphénol A et récalcitrants à la minéralisation.

4.1.3.2.2 Suivi des sous-produits de dégradation du BPA

En parallèle des analyses précédentes, les échantillons ont été injectés en chromatographie ionique. Les seuls composés ayant pu être identifiés et quantifiés dans ces échantillons sont l'acide acétique et l'acide formique. La figure 4.5 donne l'évolution de la concentration de ces acides lors de la dégradation du bisphénol A par la réaction de Fenton. La mesure du COD des échantillons a été ajoutée au graphe (précédemment traité avec le taux de minéralisation). Un modèle cinétique de second ordre a été utilisé pour modéliser les résultats de COD (cf. annexe A.3). Nous avons calculé un COD lié au BPA et aux acides organiques (acétique et formique) qui est le COD calculé à partir de la concentration des molécules détectées dans le milieu (cf. annexe C.2). Cela va nous permettre de visualiser la part des acides organiques dans le COD mesuré. En commençant notre analyse par les acides organiques, il apparaît une évolution de leurs concentrations en deux temps. Avant 2 heures d'expérience,

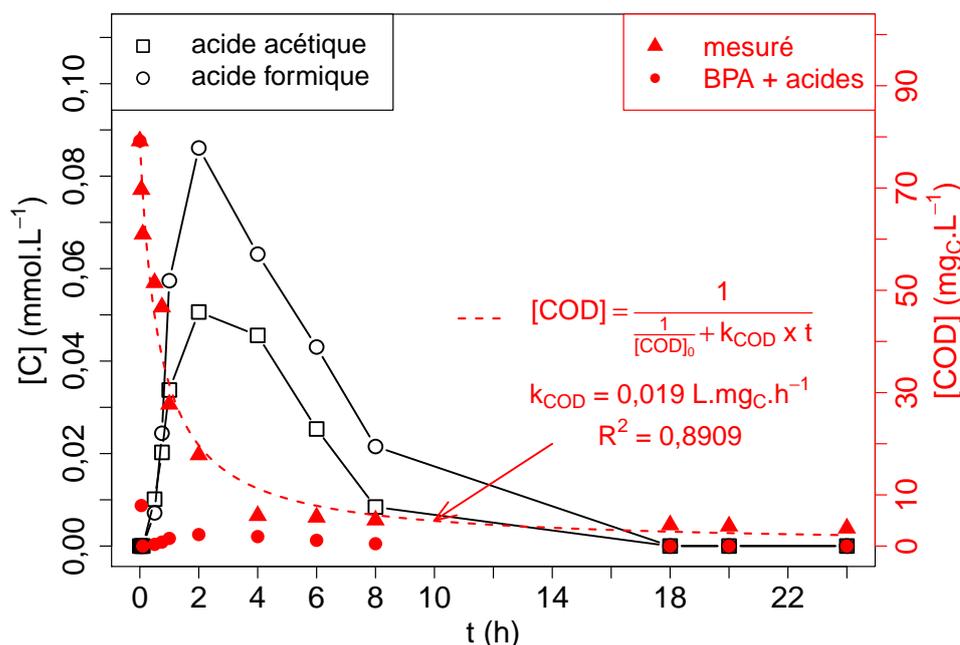


FIGURE 4.5 – Concentration des acides organiques et du carbone organique dissous (mesuré et BPA + acides) durant la dégradation par Fenton : $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 79 \text{ mgC L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

la concentration des acides augmente puis atteint un maximum ($0,086 \text{ mmol L}^{-1}$ pour l'acide formique et $0,051 \text{ mmol L}^{-1}$ pour l'acide acétique). La concentration en acides diminue ensuite avec le temps jusqu'à ne plus être détectés. Il est observé une similitude dans la formation et la dégradation des deux acides. Cela semble étonnant, car la constante cinétique de réaction des radicaux HO^\bullet sur l'acide acétique est 10 fois inférieure à celle de l'acide formique (cf. section 1.2.2.1, tableau 1.7). Il pourrait donc être attendu une différence de réaction entre les deux acides, et que l'acide acétique puisse rester plus longtemps dans le milieu. En comparant, le COD mesuré et celui associé au BPA et aux acides quantifiés, une nette différence entre les deux valeurs est observée. L'écart minimal entre les deux valeurs est de 56 % mais est obtenu pour $t = 4 \text{ h}$ et pour une concentration $[COD]_{mes} = 5,94 \text{ mgC L}^{-1}$ ce qui est très faible. Au cours de la dégradation, une grande partie des molécules organiques n'a pas été détectée, et compose majoritairement le COD dans la solution. En fin d'expérience, le COD mesuré n'est pas issu de l'acide acétique et formique. Cette quantité de COD semble être récalcitrante aux radicaux HO^\bullet produits. En ajoutant une nouvelle quantité de réactif de Fenton, la concentration en COD reste identique. La réaction de Fenton ne conduit donc pas à une minéralisation complète du bisphénol A.

Watanabe et *al.* [20] ont travaillé sur la dégradation du BPA par attaque radicalaire HO^\bullet (dégradation photocatalytique TiO_2 / UV du BPA). Les acides acétique (CH_3COOH) et formique (HCOOH) font partie des sous-produits de dégradation du BPA (figure 4.6). Nos résultats sont donc cohérents bien que les autres sous-produits de dégradation

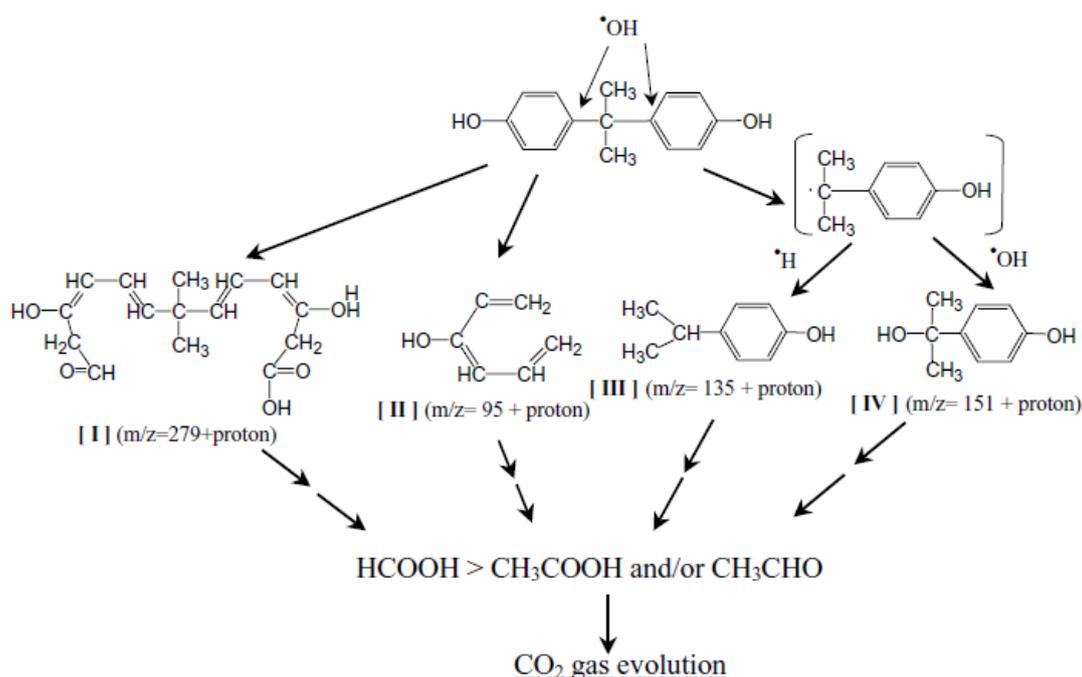


FIGURE 4.6 – Mécanisme de dégradation du bisphénol A par attaque radicalaire HO^\bullet [20]

n'aient pas été détectés par nos méthodes analytiques. Zhang et *al.* [346] ont également obtenu de l'acide formique, mais aussi de l'acide oxalique, pour la dégradation du BPA par un procédé Fenton-like. Cependant, notre objectif n'était pas d'établir un mécanisme de dégradation du BPA. Nos conditions expérimentales et analytiques n'étaient sans doute pas adaptées (prélèvements plus fréquents, développement plus poussé des méthodes analytiques) mais de démontrer l'élimination du bisphénol A dans nos conditions d'oxydation avancée par la réaction de Fenton. Notre expérience démontre l'efficacité des conditions employées, pour le traitement du BPA en solution.

4.1.3.2.3 Suivi des réactifs de Fenton H_2O_2 et Fe^{2+}

En parallèle des mesures précédemment présentées, les concentrations en H_2O_2 et en Fe^{2+} ont été déterminées. Le catalyseur ferreux a été quantifié par la méthode

de dosage à l'orthophénanthroline. La mesure de H_2O_2 a été réalisée par la méthode polarographique DPP développée. Pour cette mesure, et afin d'arrêter la réaction de Fenton, une solution de soude ($[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$) a été ajoutée à l'échantillon pour augmenter son pH et faire précipiter le catalyseur Fe^{2+} et Fe^{3+} (cf. section 1.2.2.2.1). Pour la mesure de H_2O_2 , l'échantillon a ensuite été filtré sur filtre $0,45 \mu\text{m}$ Chromafil®Xtra PET 45/25 puis sur filtre $0,2 \mu\text{m}$ Chromafil®Xtra PET. Cela a été fait pour enlever le précipité formé de l'échantillon. La figure 4.7 présente les résultats obtenus. Des modèles cinétiques de second ordre ont été utilisés (cf. annexe A.3). Après une

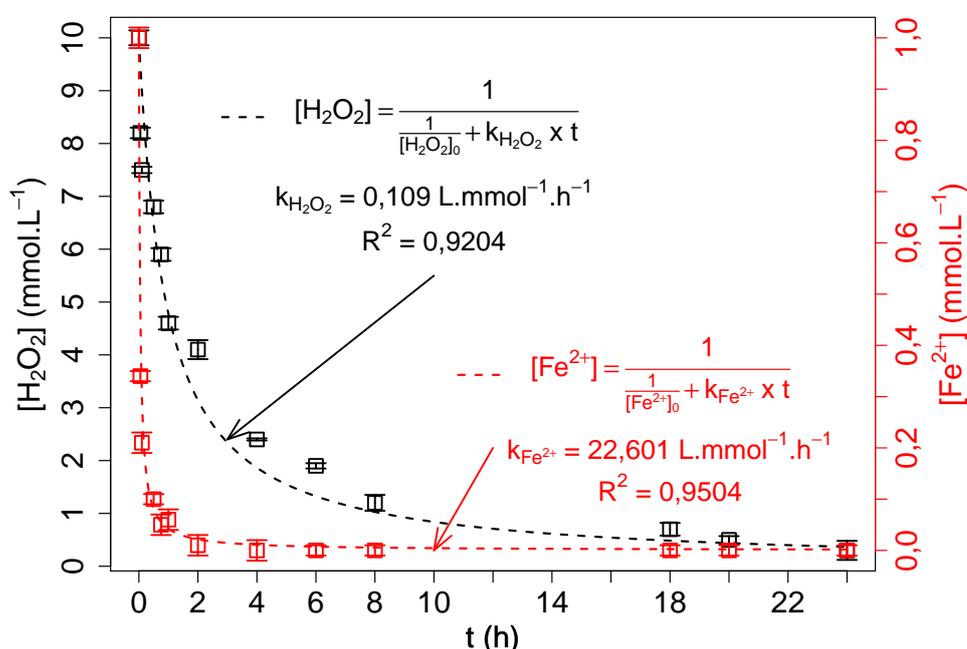
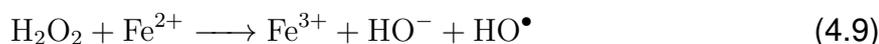


FIGURE 4.7 – Consommation du réactif H_2O_2 et du catalyseur Fe^{2+} durant la réaction de Fenton : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{BPA}]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

première phase de consommation du H_2O_2 (à 1 heure d'expérience), il apparaît un ralentissement de la consommation de H_2O_2 qui semble correspondre à une faible présence dans le milieu du catalyseur Fe^{2+} . Il se crée assez rapidement un équilibre entre la régénération du catalyseur Fe^{2+} (équation 4.8) et la consommation de H_2O_2 (équation 4.9) comme présenté plus en détail dans le chapitre revue bibliographique (section 1.2.2.2).



Le pH en fin ($pH_f = 3,3$) d'expérience a légèrement augmenté par rapport au initial ($pH_i = 3$). L'augmentation reste dans le domaine d'efficacité (pH proche de 3) de la réaction de Fenton (cf. section 1.2.2.2.1). Il semble, qu'avant une heure de réaction, la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 soit stœchiométrique. En fin d'expérience, 97 % du H_2O_2 a réagi et la concentration en Fe^{2+} est proche de 0 mmol L^{-1} . Il apparaît que même sans pouvoir détecter une concentration notable en Fe^{2+} (après 2 h), le H_2O_2 continue de réagir avec sans doute Fe^{3+} (équation 4.8). Les constantes cinétiques obtenues sont : $k_{H_2O_2} = 0,109 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1}$ et $k_{Fe^{2+}} = 22,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1}$. La cinétique de disparition du catalyseur Fe^{2+} de la réaction Fenton est plus rapide.

4.1.3.3 Étude de la dégradation du BPA par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$

Une alternative à la dégradation du BPA par réaction de Fenton consiste à utiliser l'activation thermique du persulfate pour produire des radicaux $SO_4^{\bullet-}$. Potakis et *al.* [349] ont étudié la dégradation du bisphénol A par cette méthode. Elle est par conséquent applicable. Nous avons vérifié, avec nos conditions opératoires, si le BPA était bien dégradé par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$. Les conditions étudiées sont : $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 79 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 3$ et $t = 24 \text{ h}$.

4.1.3.3.1 Dégradation et minéralisation du BPA

La méthode de travail et l'exploitation des résultats sont similaires à celles développées précédemment. La figure 4.8 présente la dégradation et la minéralisation du BPA par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$. Il apparaît que cette figure est proche de celle obtenue précédemment pour la réaction de fenton (figure 4.4). La constante cinétique de dégradation du BPA par radicaux sulfate ($k_{BPA} = 2,38 \text{ h}^{-1}$) est cependant moins rapide que celle obtenue par la réaction de Fenton $k_{BPA} = 46,05 \text{ h}^{-1}$. Cela semble rejoindre les observations faites dans le chapitre bibliographique avec des constantes de vitesse de réaction sur les composés aromatiques et les composés aliphatiques légèrement plus faibles pour le radical sulfate (cf. section 1.2.3.4). Potakis et *al.* ont travaillé sur la dégradation du BPA ($[BPA]_0 = 220 \mu\text{g L}^{-1}$) par activation thermique du persulfate ($[S_2O_8^{2-}]_0 = 625 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 6,5$ et $t = 30 \text{ min}$) et ont obtenu une constante cinétique apparente de dégradation de $k_{app} = 2,2 \times 10^{-2} / \text{min}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans notre expérience ($4,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

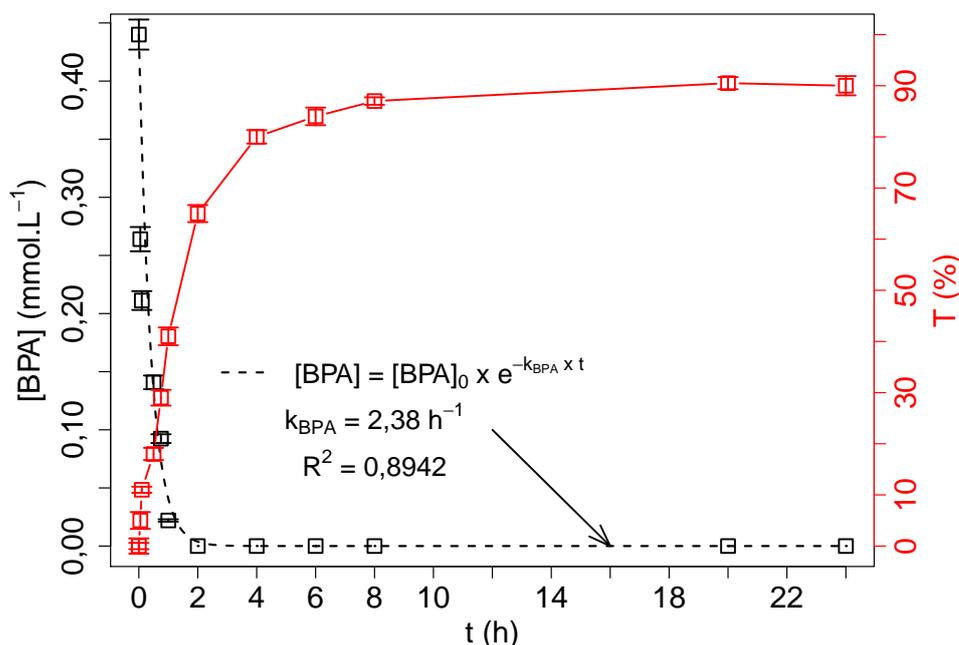


FIGURE 4.8 – Dégradation et minéralisation du bisphénol A par radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$: $[\text{BPA}]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{COD}]_0 = 79 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 3$ et $t = 24 \text{ h}$

La vitesse de minéralisation semble ici moins grande que pour la réaction de Fenton, car la taux de minéralisation se stabilise après 8 heures d'expérience. Il semble que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ parviennent à une minéralisation moindre, puisqu'en fin d'expérience, nous observons un taux de 90 % ($[\text{COD}]_{24\text{h}} = 7,9 \text{ mg}_C/\text{L}$).

4.1.3.3.2 Suivi des sous-produits de dégradation du BPA

La figure 4.9 présente les résultats de l'analyse par chromatographie ionique des échantillons (acide acétique et acide formique) ainsi que le COD mesuré et le COD lié au BPA et aux acides organiques (acétique et formique). Les résultats montrent, comme dans l'étude précédente, une évolution croissante de la concentration en acide jusqu'à $\sim 3 \text{ h}$ d'expérience avec au maximum une concentration de l'ordre de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, puis une diminution de la concentration pour tendre vers 0 mmol L^{-1} . Il est observé ici aussi une grande différence entre le COD mesuré et lié aux molécules détectés. Avant 2 heures, le COD (BPA + acides) est majoritairement composé par le BPA. En fin d'expérience, la présence de COD dans le milieu ($[\text{COD}]_{24\text{h}} = 7,9 \text{ mg}_C/\text{L}$) est encore significative, alors que ne sont plus présents ni acide acétique, ni acide formique, ni BPA.

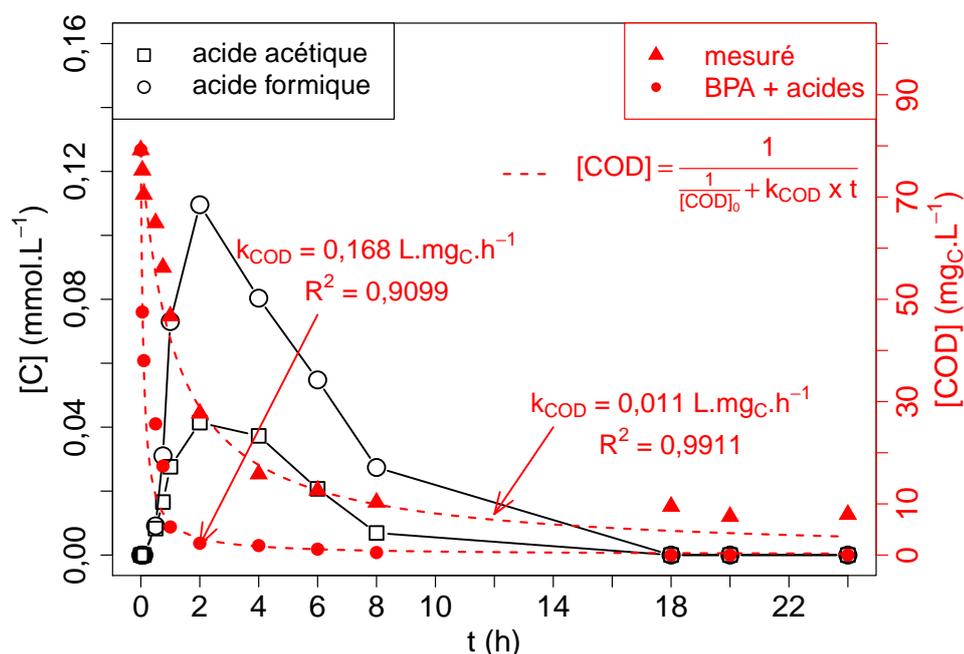


FIGURE 4.9 – Concentration des acides organiques et du COD (mesuré et lié au BPA et acides détectés) durant l'oxydation du BPA : $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 79 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 3$ et $t = 24 \text{ h}$

En ajoutant une nouvelle quantité de réactif oxydant, la concentration en COD est restée la même. Les conditions expérimentales ne peuvent pas aboutir à la minéralisation complète du composé. Potakis et *al.* [349] ont travaillé sur la dégradation du BPA. Ils ont obtenu une minéralisation d'environ 40 % en fin d'expérience du BPA. La partie récalcitrante a été attribuée à la présence de molécules à faible poids moléculaire et à de petits acides organiques non identifiés.

Sharma et *al.* [21] ont proposé un mécanisme réactionnel de la dégradation du BPA par $SO_4^{\bullet-}$ par activation UV du peroxomonosulfate (figure 4.10), dans lequel apparaissent les acides acétique et formique. Cela justifie la présence de ces acides dans nos échantillons. Néanmoins, les autres molécules proposées dans ce mécanisme n'ont pu être détectées par nos méthodes analytiques.

Au même titre que ce nous avons observé pour le procédé Fenton, la dégradation du BPA peut être réalisée par l'activation thermique du persulfate. Les performances sont un peu plus faibles pour la minéralisation totale et pour la cinétique de dégradation du BPA mais restent très acceptables. Il reste cependant à étudier l'accessibilité du BPA adsorbé sur la zéolithe par le radical formé dans le milieu.

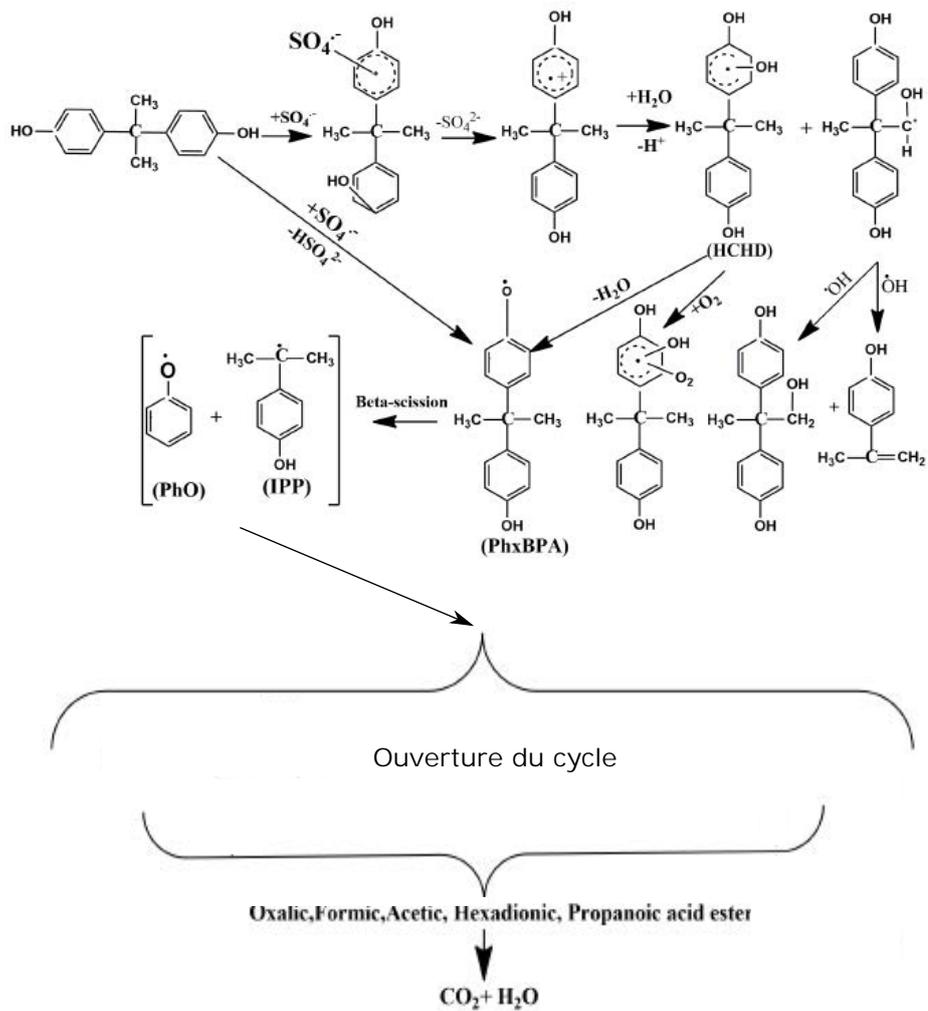


FIGURE 4.10 – Mécanisme de dégradation du BPA par attaque radicalaire $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [21]

4.1.3.3 Suivi du réactif $S_2O_8^{2-}$

En parallèle des analyses précédentes, un dosage du persulfate dans la solution a été effectué par méthode iodométrique (paragraphe 4.1.2.2). La figure 4.11 présente la concentration en ion persulfate dans le réacteur. Les points expérimentaux ont été modélisés par une cinétique d'ordre 1. La constante cinétique de dégradation du per-

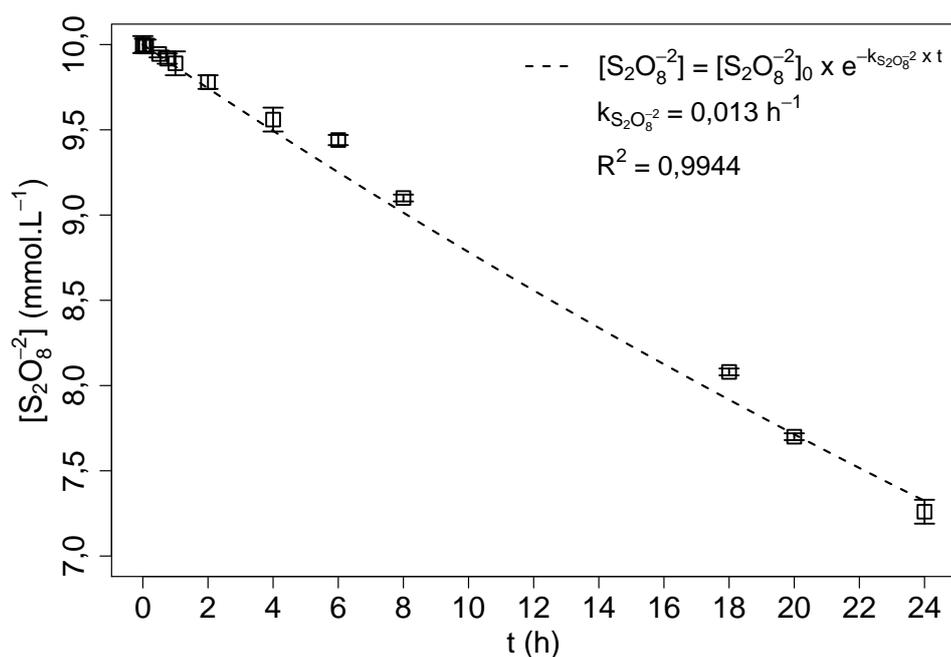


FIGURE 4.11 – Consommation du réactif persulfate au cours du procédé d'oxydation $[BPA]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 3$ et $t = 24 \text{ h}$

sulfate est de $k_{S_2O_8^{2-}} = 0,013 \text{ h}^{-1}$. Après 24 heures d'expérience, le réactif oxydant est présent en grand excès dans le réacteur. Le pH en fin d'expérience était de $pH = 3.1$ et semble rester stable au cours de l'expérience.

4.1.4 Étude de la réactivité de la zéolithe DAY vis-à-vis des procédés d'oxydation avancée

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la réactivité de la zéolithe DAY vis-à-vis des méthodes de régénération, précédemment développées, afin de vérifier sa stabilité.

4.1.4.1 Adsorption de fer sur la zéolithe DAY

Dans la réaction de Fenton, H_2O_2 réagit en présence de Fe^{2+} pour former des radicaux HO^\bullet . Il est intéressant de produire ce radical le plus proche possible du polluant adsorbé. Pour cela, nous allons étudier l'adsorption du catalyseur Fe^{2+} sur la zéolithe DAY. L'expérience est menée dans le pilote d'adsorption (cf. paragraphe 4.1.1). Dans un réacteur de 2 L, une solution de $[\text{FeSO}_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ est préparée à $pH = 3$. Une quantité de $m_{DAY} = 0,5 \text{ g}$ de zéolithe DAY extrudée est mise dans la colonne. Le débit dans le pilote est fixe à $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$. Des prélèvements ont été effectués au cours du temps, et la concentration en ions Fe^{2+} et en fer total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) a été déterminée (cf. paragraphe 2.2.2.6).

La figure 4.12 illustre les résultats expérimentaux obtenus, exprimés en concentration de complexe $[\text{Fe-ortho}]$. La valeur cible ($[\text{FeSO}_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) et le domaine de tolérance ($\pm 5\% \times [\text{Fe}^{2+}]_0$) sont reportés. La concentration en Fe^{2+} et en fer total ne

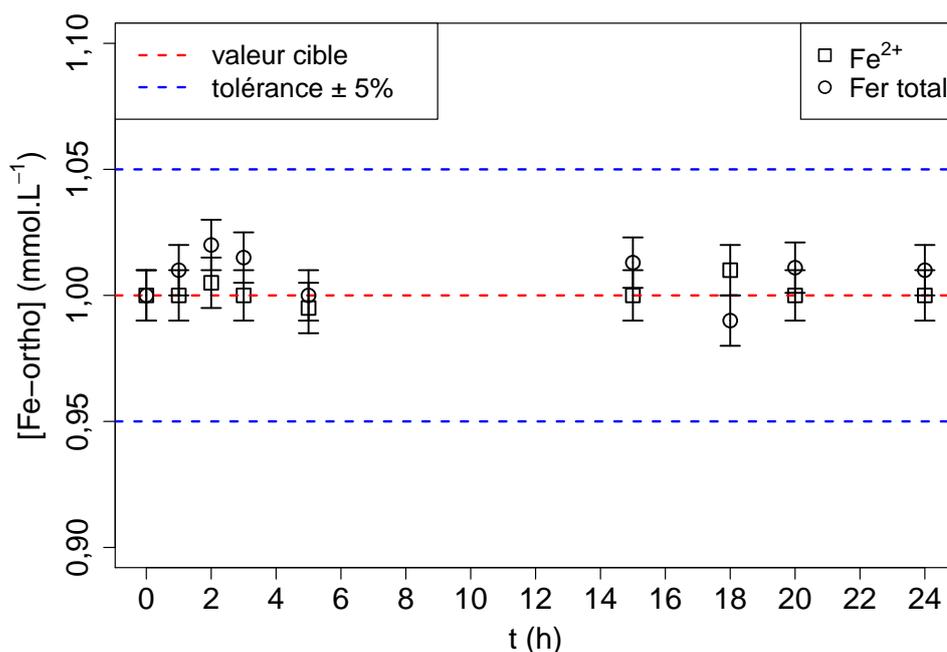


FIGURE 4.12 – Étude de l'adsorption de Fe^{2+} et du fer total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1^\circ \text{C}$

varie pas dans la solution circulant dans le réacteur au cours du temps. On ne peut donc pas conclure à une adsorption significative du Fe^{2+} sur la zéolithe DAY. Cela peut paraître surprenant si nous tenons compte du potentiel ξ qui est plutôt négatif pour la zéolithe DAY à $pH = 3$ ($\xi = -27 \text{ mV}$ pour $pH = 3$, voir section 2.1.2.1). Cette caracté-

ristique tendrait plutôt vers une bonne adsorption des ions chargés positivement. Cette observation peut être due au fait que la zéolithe DAY est désaluminisée, ce qui induit de faibles capacités d'échange cationique (faible charge de surface) [350]. En conclusion, la zéolithe DAY n'adsorbe pas de catalyseur ferreux et la réaction de Fenton aura lieu en phase homogène dans la solution.

4.1.4.2 Suivi de la décomposition de H_2O_2 en contact avec la zéolithe DAY

Nous avons voulu vérifier la réactivité potentielle entre la zéolithe DAY et le réactif oxydant H_2O_2 . L'expérience a été réalisée sur le pilote d'adsorption. Nous avons mis en contact une solution de H_2O_2 ($V = 2 \text{ L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) circulant sur la zéolithe ($m_{\text{DAY}} = 0,5 \text{ g}$) à un débit de $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$ pendant 24 h. La concentration de H_2O_2 a été mesurée par la méthode DPP (cf. chapitre 3) en présence et en absence (blanc) de zéolithe (figure 4.13). Dans les 2 cas, nous n'observons pas de variation notable de la

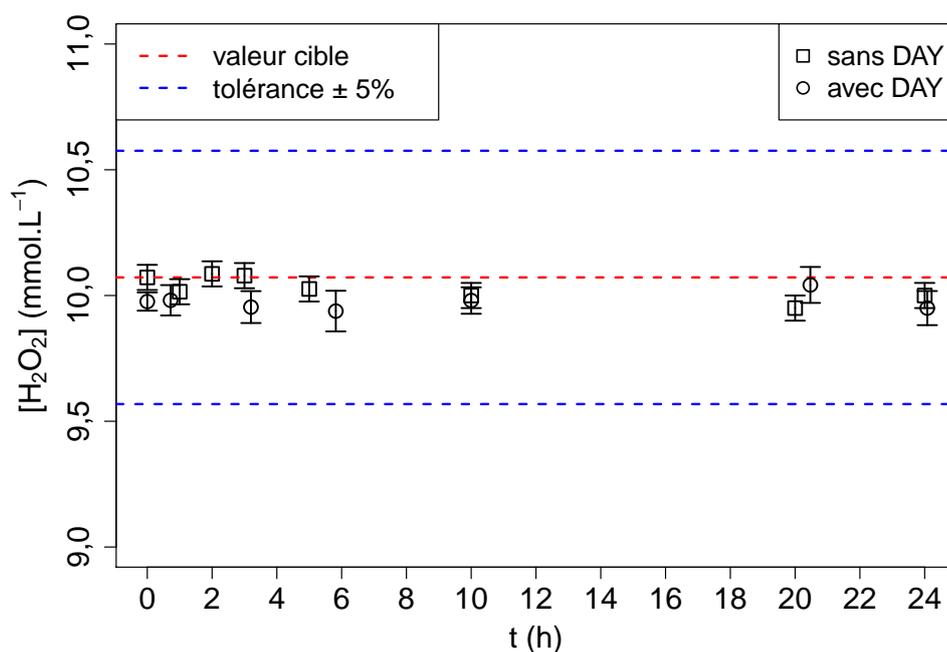


FIGURE 4.13 – Suivi de la concentration en H_2O_2 en absence et en présence de zéolithe DAY : $m_{\text{DAY}} = 0,5 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

concentration de H_2O_2 . Il ne semble pas qu'il y ait une réaction entre la zéolithe et H_2O_2 qui aurait conduit à une diminution de sa concentration et une possible modification du matériau adsorbant.

4.1.4.3 Analyse par DRIFT de la zéolithe DAY

Pour confirmer la stabilité de la zéolithe DAY, nous avons mis en contact le matériau, dans le pilote d'adsorption, avec les différentes espèces qui pourront être utilisées durant les expériences de régénération de l'adsorbant ($S_2O_8^-$, H_2O_2 , H_2SO_4 , $NaOH$, Fe^{2+}). Une analyse DRIFT (cf. section 2.1.1.10) a été menée sur le matériau après un temps de contact de 48 h et un séchage de 24 h à $T = 105^\circ C$ dans une étuve. Les différents spectres obtenus sont rassemblés sur la figure 4.14. Peu de variations sur les

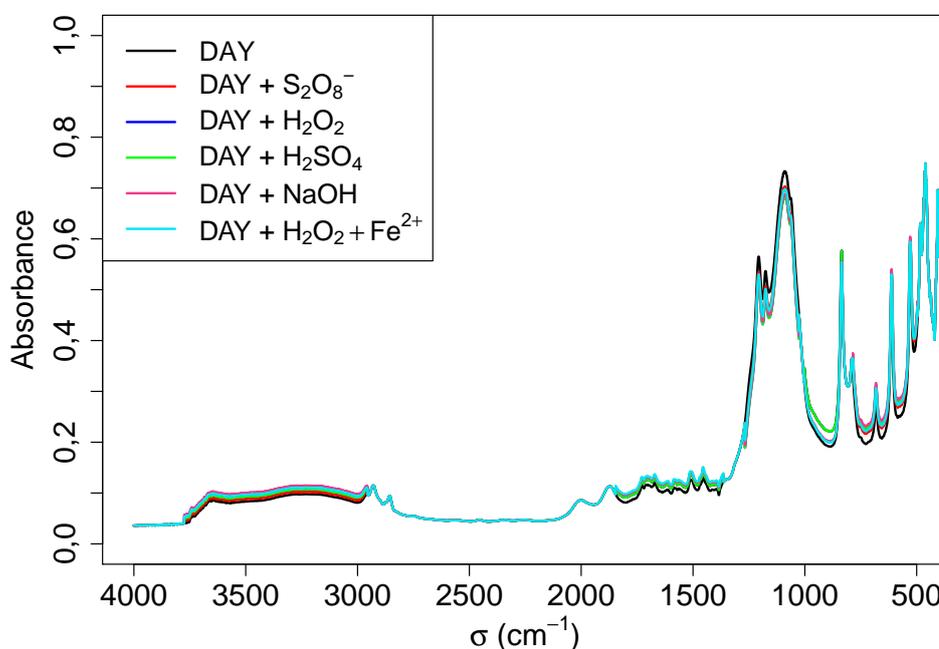


FIGURE 4.14 – Spectres DRIFT de zéolithe DAY avant et après traitement par oxydation : $m_{DAY} = 0,5\text{ g}$, $V = 2\text{ L}$, $[Na_2S_2O_8] = 10\text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10\text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 1\text{ mmol L}^{-1}$, $[NaOH] = 1\text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4] = 1\text{ mmol L}^{-1}$ $T = 30 \pm 1^\circ C$

spectres obtenus dans les différentes conditions étudiées sont réellement visible. Cela signifie que la zéolithe DAY est stable et qu'elle possède une bonne tenue chimique.

L'ensemble des expériences menées ici ont démontré la bonne stabilité de la zéolithe dans les conditions d'oxydation. Elles ont aussi démontré que l'ion Fe^{2+} ne s'adsorbe pas dans la porosité de la zéolithe. De plus, H_2O_2 ne se décompose pas plus vite en présence de zéolithe DAY qu'en son absence.

4.2 Étude de l'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY

Dans la partie précédente, l'intérêt s'est porté sur la dégradation en phase aqueuse du BPA et sur les propriétés de la zéolithe dans les conditions de régénération. La suite va détailler les résultats obtenus pour l'adsorption du BPA sur la zéolithe (cinétique d'adsorption et isothermes d'adsorption du BPA). Le pilote d'adsorption a été utilisé pour réaliser ces expériences. Le suivi analytique du BPA dans la phase aqueuse a été effectué par spectrophotométrie UV-visible (cf. section 2.2.2.1).

4.2.1 Cinétique d'adsorption du BPA sur zéolithe DAY

L'étude de la cinétique d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY va permettre d'établir le temps nécessaire pour atteindre son équilibre d'adsorption. Les conditions expérimentales sont décrites au paragraphe 4.1.1. Un modèle linéaire de pseudo-second ordre (détaillé en annexe B.2), proposé par Ho et McKay [351], a été utilisé pour obtenir de l'information sur la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (en mmol g^{-1}) et la constante d'adsorption k (en $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$) du BPA sur la zéolithe DAY. Les résultats sont exploités selon la capacité d'adsorption du BPA Q_t (en mmol g^{-1}) à l'instant t (en h) selon l'équation 4.10 (cf. annexe B.1).

$$Q_t = \frac{([BPA]_0 - [BPA]_t) \times V}{m_{DAY}} \quad (4.10)$$

La figure 4.15 représente la capacité d'adsorption Q_t du BPA en fonction du temps t . Le temps d'équilibre est obtenu après un temps aux alentours de $t_e \approx 300$ h. Il apparaît que la cinétique d'adsorption est relativement lente. Le modèle cinétique utilisé possède une bonne corrélation avec les points expérimentaux $R^2 = 0,9964$. La constante cinétique d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY est de $k = 0,0355 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle obtenue par Tsai et *al.* [352], sur du charbon actif, avec une constante cinétique d'adsorption de $k = 0,061 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Le temps d'équilibre d'adsorption t_e a été utilisé pour définir le temps d'expérience pour les isothermes d'adsorption (le temps pour lequel, l'équilibre d'adsorption est atteint). Il a également servi pour définir la durée de l'étape de régénération. Nous avons considéré que si un temps t_e est nécessaire pour l'adsorption du BPA, un temps similaire doit être nécessaire pour sa dégradation/désorption (du BAP ou de ses sous-produits de dégradation)

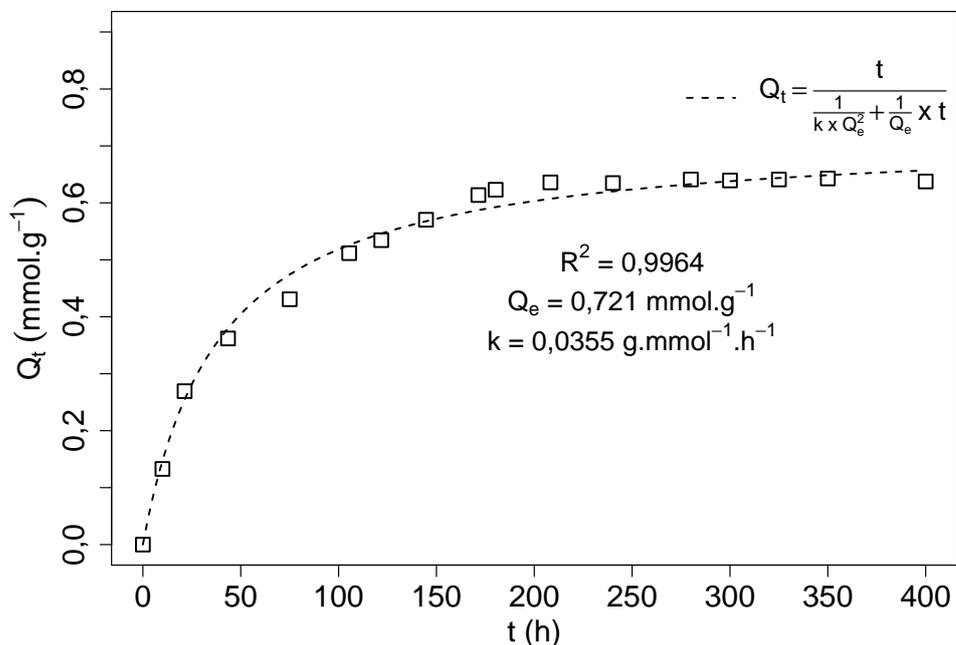


FIGURE 4.15 – Cinétique d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $[\text{BPA}] = 0,26 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $pH = 7$, $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

de la surface de la zéolithe.

4.2.2 Isotherme d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY

Wu et *al.* [353] ont étudié l'adsorption du BPA sur du plastique PVC (polychlorure de vinyle). Ce matériau est présent dans notre pilote notamment dans les raccordement. Il pourrait donc être possible qu'une partie du bisphénol A s'adsorbe sur les matériaux qui composent l'unité expérimentale (parois du réacteur, pompe). En faisant simplement circuler une solution de $[\text{BPA}]_0 = 0,44 \text{ mmol L}^{-1}$, sans zéolithe, aucune adsorption n'a été constatée. Aucune dégradation du BPA, au cours du temps de l'expérience, n'a été observée par le suivi analytique.

Une isotherme d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY a été réalisée dans les conditions expérimentales détaillées dans la section 4.1.1. L'expérience consiste à suivre, au temps d'équilibre d'adsorption précédemment déterminée $t_e \approx 300 \text{ h}$, la quantité d'adsorption de BPA à l'équilibre Q_e (en mmol g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (en mmol L^{-1}) de bisphénol A dans la solution. Dans chaque réacteur de l'unité expérimental, une solution de concentration initiale de BPA ($[\text{BPA}]_0 =$

0,044 – 0,089 – 0,18 – 0,260,35 – 0,44 mmol L⁻¹) est préparée et un échantillon est prélevé. L'expérience d'adsorption est alors lancée. Après un temps t_e , un prélèvement est effectué. Les échantillons t_0 et t_e sont analysés par spectrophotométrie UV-visible pour quantifier le BPA en solution. Pour exploiter les points expérimentaux obtenus, il a été utilisé le modèle de Langmuir (cf. annexe B.3) [354] et le modèle de Freundlich (cf. annexe B.4) [354]. Le modèle de Langmuir va notamment permettre de calculer la capacité maximale d'adsorption Q_m du BPA sur la zéolithe DAY, ainsi que la constante de Langmuir K_L qui va être utilisée pour exprimer l'affinité du BPA avec la zéolithe DAY. L'isotherme de Freundlich sert à décrire une adsorption multicouche et réversible des composés. La constante de Freundlich K_F (en mmol^{1 - (1/n)} L^{1/n} g⁻¹) indique la capacité de sorption du matériau. Le paramètre $1/n$ (sans unité) est reliée à l'énergie d'adsorption du substrat sur le solide.

En analysant les résultats (figure 4.16), il s'avère que ni le modèle de Langmuir, ni le modèle de Freundlich ne parviennent à correctement représenter les points expérimentaux ($R^2 = 0,612$ et $R^2 = 0,453$ respectivement). L'écart entre le modèle théorique

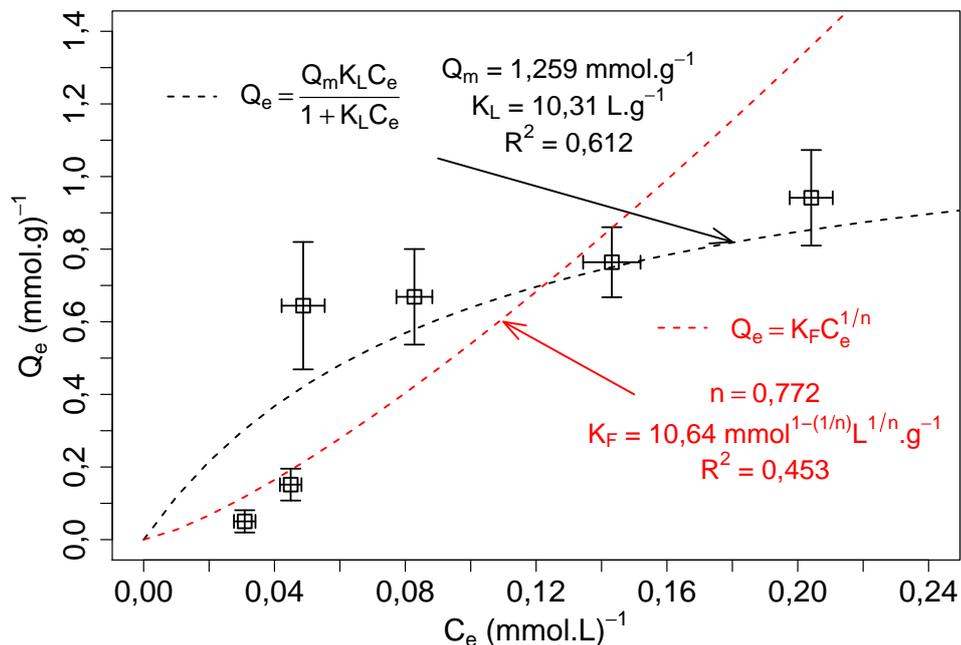


FIGURE 4.16 – Isotherme d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $t_e = 300 \text{ h}$, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

et les valeurs expérimentales est élevé et ne permet pas d'exploiter les paramètres des modèles. De plus, la répétition des expériences (3 répétitions) met en avant qu'il peut

y avoir un écart-type important entre les expériences. Acosta et *al.* [355] ont relevé plusieurs études sur l'adsorption de BPA sur du charbon actif et aucune information de ce type n'est apparue.

4.3 Étude de la régénération de la zéolithe DAY

L'objectif de notre travail est d'évaluer la possibilité d'atteindre la molécule de BPA adsorbée dans la porosité de la zéolithe pour une espèce radicalaire HO• et SO₄^{-•}. La conséquence serait de régénérer le matériau, c'est-à-dire permettre au matériau d'adsorber une même quantité de polluant. Notre travail s'est divisé en trois grandes parties : étudier l'adsorption du BPA sans employer de méthode de régénération, mener la même étude, mais en appliquant des cycles d'adsorption/régénération, et développer des méthodes analytiques pour déterminer la régénération du matériau et/ou la présence du BPA dans la porosité de la zéolithe.

4.3.1 Isothermes d'adsorption du bisphénol A sur zéolithe DAY sans régénération

Notre première expérience a été de suivre, sur plusieurs cycles, l'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY sans étape de régénération. Pour ce faire, nous avons réalisé trois isothermes d'adsorption du BPA. L'exploitation des points expérimentaux n'a été faite que selon le modèle de Langmuir, en utilisant les valeurs de Q_m et le K_L . Il a été vu dans l'étude précédente que le modèle de Langmuir ne décrivait pas correctement les points expérimentaux. Les valeurs des variables ajustées de paramètres du modèle seront donc fortement critiquables et ne serviront ici que de point de comparaison entre les expériences.

La figure 4.17 exprime la quantité d'adsorption cumulée à l'équilibre Q_e ($Q_{e n} = Q_{e 1} + \dots + Q_{e n-1} + Q_{e n}$ avec n : nombre de phases d'adsorption) sur la zéolithe en fonction de la concentration à l'équilibre C_e ($C_{e n}$ concentration à l'équilibre de la phase d'adsorption n) de la phase aqueuse correspondante. Comme pour l'isotherme précédente (cf. section 5.2.2), le modèle ne parvient pas à interpréter correctement les points expérimentaux obtenus ($0,242 < R^2 < 0,612$). Les paramètres du modèle de Langmuir ne seront donc pas discutés ici (ne représentant finalement pas l'isotherme d'adsorption). Dans cette expérience, nous avons trois phases d'adsorption.

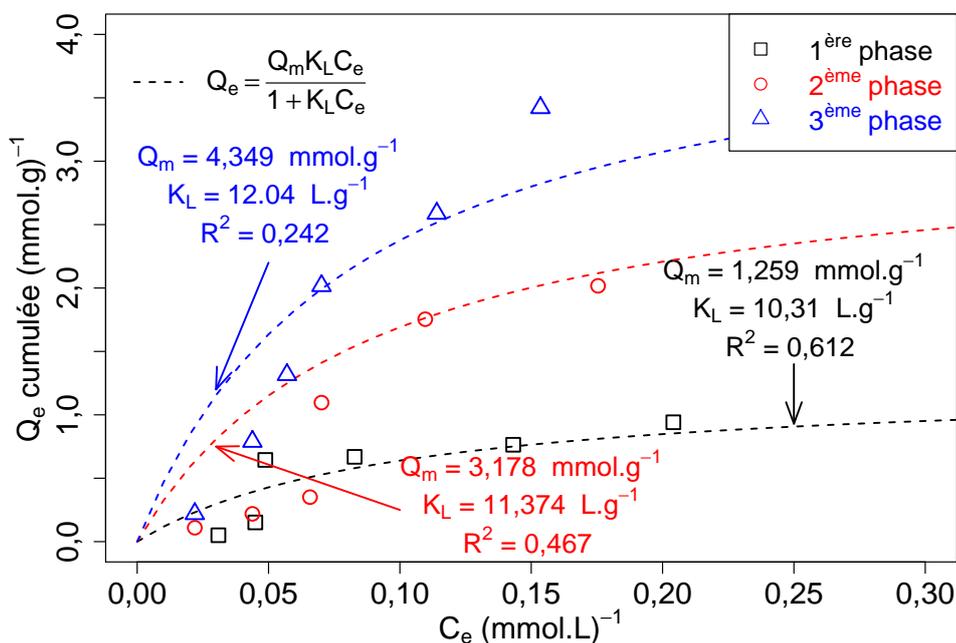


FIGURE 4.17 – Isothermes d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY sur trois phases sans régénération : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $[BPA]_0 = 0,044 - 0,089 - 0,18 - 0,26 - 0,35 - 0,44$ mmol L⁻¹, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $t_e \approx 300$ h, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1$ °C

Le résultat attendu, en tenant compte de la quantité de bisphénol A adsorbée sur la zéolithe au cours des différentes phases d'adsorption, était de tendre vers la saturation du matériau. Cela signifie que les quantités Q_e cumulées auraient dû se retrouver dans la continuité de la première isotherme d'adsorption ($Q_m = 1,259$ mmol g⁻¹ L⁻¹). Au contraire, nous observons une nouvelle quantité de BPA adsorbée pour un C_e proche. La zéolithe DAY semble par conséquent pouvoir, sur trois phases d'adsorption, adsorber une quantité similaire de bisphénol A lors de chaque phase. Par exemple, on trouve pour un $C_e \approx 0,18$ mmol L⁻¹, une valeur $Q_{e\ p1} = 1,17$ mmol g⁻¹ pour la phase 1, $Q_{e\ p2} = 2,02$ mmol g⁻¹ cumulée pour la phase 2 et $Q_{e\ p3} = 3,42$ mmol g⁻¹ cumulée pour la phase 3. Par conséquent, au vu de ces résultats il est possible d'imaginer que soit il y a des sites d'adsorption encore disponibles sur la zéolithe (temps d'équilibre d'adsorption non atteint), soit que les molécules de BPA adsorbées se lient entre elles (phénomène de polymérisation). Kuramitz et *al.* [356] ont étudié la polymérisation du BPA, mais cela s'effectuait par l'oxydation du BPA sur une électrode en feutre de carbone, avec un courant imposé. Nous n'avons pas pu mettre en évidence le phénomène observé ici. Cependant, si nous tenons compte de la quantité adsorbée après la phase 3, nous atteignons une capacité d'adsorption du polluant de 800 mg_{BPA} g⁻¹. Cela repré-

sente 80 % de la masse du matériau ce qui reste peu probable pour un adsorbant. La masse de la zéolithe après l'expérience n'a pas été mesurée. Il aurait été intéressant de chercher à extraire (extraction par solvant, sonication) les molécules adsorbées sur la zéolithe pour pouvoir déterminer sous quelle forme le bisphénol A s'est adsorbé (polymérisation entre les molécules de BPA), ou si la quantité de BPA adsorbé déterminée par notre expérience est bien retrouvée sur la zéolithe.

4.3.2 Isothermes d'adsorption bisphénol A sur zéolithe DAY avec régénération

Dans cette partie, au contraire de la précédente, nous allons appliquer un procédé de régénération (par radicaux HO[•] ou SO₄^{•-}) entre chaque phase d'adsorption. Les conditions expérimentales pour les isothermes d'adsorption sont les mêmes que précédemment imposées. Le pilote d'adsorption a été utilisé pour réaliser ces expériences. Les conditions expérimentales pour la régénération sont celles présentées au paragraphe 4.1.2. Les prélèvements ont été effectués au bout du temps d'équilibre d'adsorption t_e . Le suivi analytique du BPA dans la phase aqueuse a été effectué par spectrophotométrie UV-visible (cf. section 2.2.2.1). Pour l'exploitation des résultats, après l'étape de régénération, le BPA est supposé comme non présent dans la zéolithe. Nous travaillerons donc ici avec le Q_e et C_e correspondant à chaque phase d'adsorption. L'exploitation des points expérimentaux n'a été faite que selon le modèle de Langmuir. Les valeurs des paramètres du modèle ne serviront ici que de paramètres de comparaison entre les expériences.

La figure 4.18 illustre les isothermes d'adsorption obtenues pour la zéolithe DAY régénérée par un procédé Fenton. Pour une concentration $C_e \approx 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, il a été retrouvé que $Q_{e P1} = 0,94 \text{ mmol L}^{-1}$, $Q_{e P2} = 0,88 \text{ mmol L}^{-1}$ et $Q_{e P3} = 0,19 \text{ mmol L}^{-1}$. Selon le modèle de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption du matériau Q_m augmente après la première phase d'adsorption et diminue après la seconde.

La figure 4.19 illustre les isothermes d'adsorption obtenues pour la zéolithe DAY régénéré par les radicaux SO₄^{•-}. Le résultat obtenu est comparable à celui de l'expérience précédente. Par exemple, pour un $C_e \approx 0,15 \text{ mmol L}^{-1}$, il a été retrouvé que $Q_{e P1} = 1,09 \text{ mmol L}^{-1}$, $Q_{e P2} = 0,98 \text{ mmol L}^{-1}$ et $Q_{e P3} = 0,68 \text{ mmol L}^{-1}$. On constate donc une perte des capacités d'adsorption, comme dans le cas précédent, avec le nombre de phase de régénération. Cela pourrait être dû à une occupation de site d'ad-

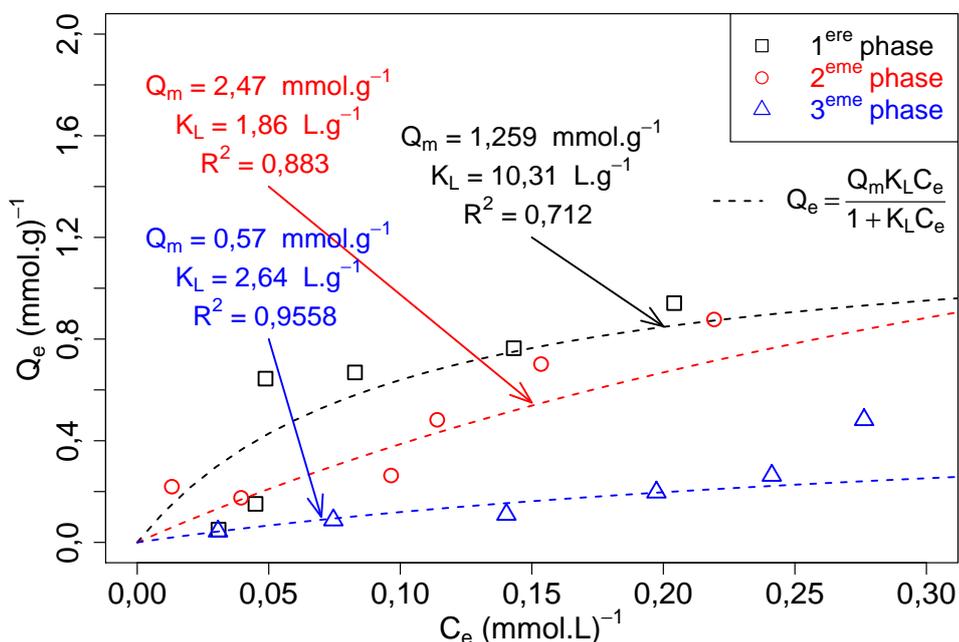


FIGURE 4.18 – Isothermes d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY sur trois phases avec régénération par Fenton : pour l'adsorption $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $t_e \approx 300 \text{ h}$, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; pour la régénération $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$ et $t \approx 300 \text{ h}$

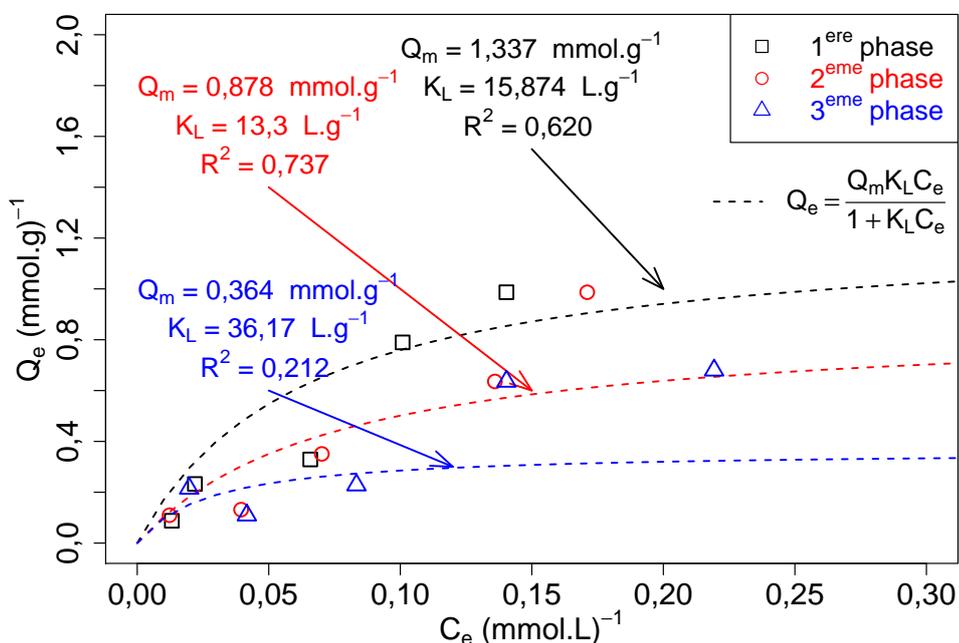


FIGURE 4.19 – Isothermes d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY sur trois phases avec régénération par le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$: pour l'adsorption $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $t_e \approx 300 \text{ h}$, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; pour la régénération $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 3$ et $t \approx 300 \text{ h}$

sorption par le BPA. Néanmoins, il a été vu précédemment que même sans étape de régénération, il était observé une adsorption du BPA.

De ces deux expériences, il est très difficile de pouvoir déterminer clairement l'impact de la réaction de Fenton ou du persulfate pour la dégradation du BPA adsorbé dans la zéolithe. De cette expérience, nous voulions en théorie retrouver des capacités d'adsorption similaires entre la première phase et la deuxième phase d'adsorption après régénération. Cependant, les résultats obtenus sont difficilement exploitables et ne permettent pas de mettre en avant l'impact de la méthode de régénération, car sans appliquer de protocole de régénération, la zéolithe DAY est tout de même capable d'adsorber une nouvelle quantité de BPA sur plusieurs phases. Il semble qu'il y ait une influence de la méthode de régénération sans pour autant pouvoir avoir un résultat clair à interpréter sur la régénération du matériau. Il serait intéressant de chercher à extraire les composés présents sur la zéolithe après l'étape de régénération et de pouvoir les quantifier et les identifier.

4.3.3 Caractérisation de l'adsorption-désorption du BPA sur la zéolithe DAY

Les isothermes d'adsorption du BPA n'ont pas permis de déterminer un réel impact de la génération des radicaux HO[•] ou SO₄^{•-} en phase aqueuse pour la libération de site d'adsorption de la zéolithe. Nous nous sommes tournés vers d'autres méthodes analytiques pour caractériser l'adsorption/désorption du BPA sur la zéolithe.

4.3.3.1 Analyse par diffraction à rayons X

La zéolithe est constituée par un réseau cristallin. Ainsi, la méthode de diffraction par rayon X (DRX) permet d'évaluer l'impact de l'adsorption du BPA dans la structure cristalline.

La méthode DRX utilisée a été décrite en section 2.1.1.7. Un échantillon de zéolithe ayant adsorbé une grande quantité de bisphénol A ($Q_e = 0,638 \text{ mmol}_{\text{BPA}} \text{ g}_{\text{DAY}}^{-1}$), dans les conditions expérimentales précédemment étudiées a été analysé. Il a été réalisé des spectres DRX des échantillons de zéolithe DAY commerciale (blanc, lavée avec de l'EUP), de zéolithe DAY utilisée dans les mêmes conditions d'adsorption (DAY + BPA), et sans la présence de polluant BPA (DAY + H₂O). Les spectres sont présentés

à la figure 4.20. Les spectres obtenus montrent une similitude entre la zéolithe ayant

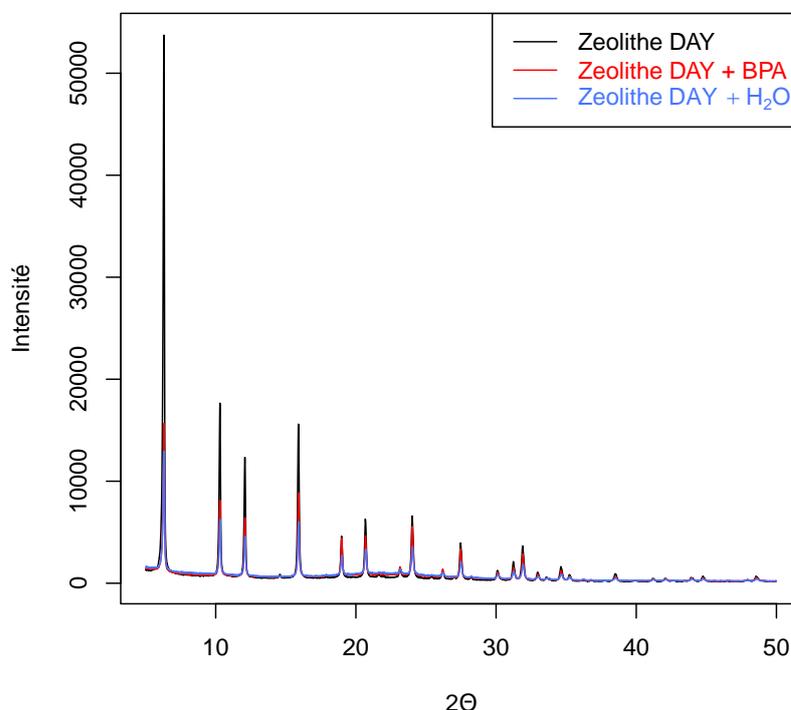


FIGURE 4.20 – Spectre DRX des échantillons de zéolithe DAY : commercial (DAY), avec eau (DAY + H₂O) et avec BPA adsorbé (DAY + BPA)

adsorbé du BPA et celle n'en ayant pas adsorbé. Les angles des raies principales restent identiques (6,33° et 10,34°). Si ces angles avaient changé, cela aurait permis de montrer une modification de la charpente de la zéolithe (déformation pour faire place au BPA adsorbé par exemple). Seule l'intensité des raies semble diminuer lors de l'utilisation de la zéolithe dans le pilote. Cela montre que le spectre DRX ne met pas en évidence l'adsorption du BPA, mais plutôt l'adsorption des molécules de H₂O. L'eau absorbe une grande quantité d'énergie de la lampe à rayon X, ce qui explique la diminution de l'intensité des raies.

4.3.3.2 Analyse DRIFT de la zéolithe avant et après régénération

Une analyse DRIFT (infrarouge) de la zéolithe avant et après une étape de régénération a été réalisée pour tenter de mettre en évidence les groupements chimiquement présents à la surface du matériau. Il pourrait être ainsi observé les groupements chimiques liés à la présence du BPA à la surface de la zéolithe ou à sa dégradation, créant ainsi des molécules très oxydées.

L'application des procédés d'oxydation avancée durant la phase de régénération devrait permettre d'observer des modifications de spectres. Trois échantillons ont été analysés : la zéolithe DAY commercial (blanc), la zéolithe avec du BPA adsorbé ($Q_e = 0,638 \text{ mmol}_{\text{BPA}} \text{ g}_{\text{DAY}}^{-1}$) précédemment utilisée et le même échantillon après une étape de régénération par réactif persulfate. Les échantillons sont lavés à l'EUP, séchés à l'étuve (105°C) et broyés. L'échantillon est ensuite incorporé à 1 % (m/m) dans du KBr. La méthode d'analyse DRIFT est détaillée à la section 2.1.1.10. Dans notre analyse des résultats, nous avons orienté notre attention sur les bandes du spectre non présentes sur l'échantillon zéolithe DAY (blanc). Le domaine de nombre d'onde $\sigma = 1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$ est très occupé par la zéolithe DAY, ce qui peut masquer les groupements chimiques pouvant imprimer une nouvelle empreinte (bande). Les spectres DRIFT obtenus sont présentés à la figure 4.21. Sur le spectre infrarouge (IR) de l'échantillon BPA adsorbé,

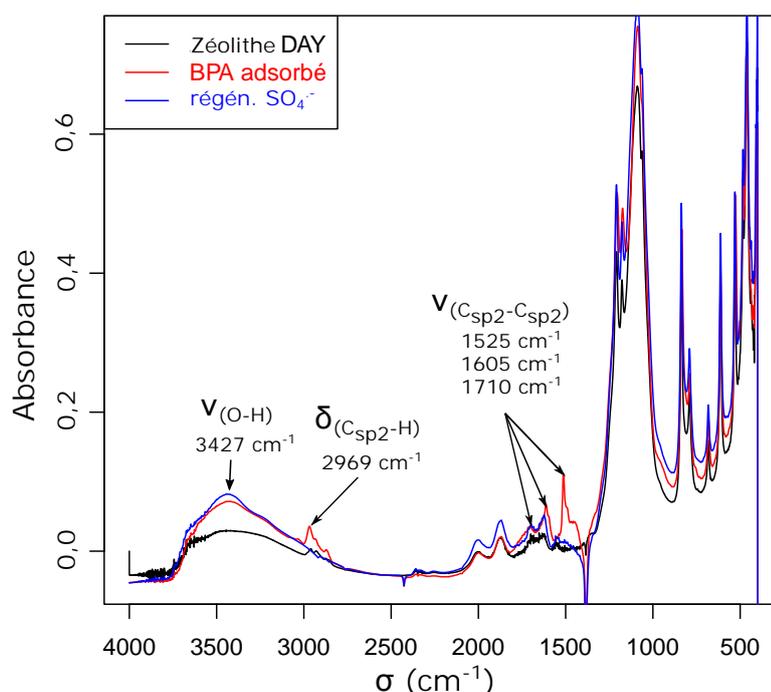


FIGURE 4.21 – Spectres DRIFT de zéolithe DAY (blanc), BPA adsorbé sur zéolithe DAY et zéolithe DAY régénérée par SO_4^{2-} : 1 % (m/m) dans du KBr

2 bandes principales apparaissent : une large correspondant aux vibrations de valence de la liaison -H d'un alcool ($\nu_{\text{O-H}}$) et une plutôt fine, pouvant correspondre à la double liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un cycle aromatique ($\nu_{\text{C}_{\text{sp}2}-\text{C}_{\text{sp}2}}$). Cela semble cohérent puisque le BPA possède ce type de groupement (cf. section 2.2.1). Sur le spectre IR obtenu après régénération par SO_4^{2-} , il n'est pas observé de modification de la bande ν_{OH} , mais une

une très nette diminution (voire une disparition) des bandes $\nu_{C_{sp2}-C_{sp2}}$ et $\delta_{C_{sp2}-H}$ correspondant à l'élongation de la liaison C–H d'une cétone. Cette dernière bande avait augmenté lors de l'adsorption de BPA mais était déjà présente pour l'échantillon de zéolithe DAY. Son interprétation est donc délicate à faire. Sa disparition peut être issue de l'oxydation de la molécule de BPA par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ mais cela ne peut être qu'une hypothèse. Par contre, la bande $\nu_{C_{sp2}-C_{sp2}}$, apparaît bien lors de l'adsorption de BPA et disparaît après de régénération. Cela pourrait être dû à l'ouverture du cycle du BPA dû à l'oxydation par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$, comme cela a été montré par Sharma et al. [21] (cf. paragraphe 4.1.3.3). Cela semblerait cohérent et montrerait l'effet de l'étape de régénération pour la dégradation du BPA adsorbé. Cela montrerait aussi que le BPA adsorbé peut être atteint par le radical $SO_4^{\bullet-}$ formé en solution.

4.3.3.3 Analyse de la phase aqueuse par UPLC-UV, chromatographie ionique et COT-mètre durant étape de régénération par Fenton

En plus de suivre ce qu'il se passe dans le matériau, les molécules présentes dans la phase aqueuse ont été suivies par chromatographie UPLC-UV (mode balayage de longueur d'onde : $\lambda = 191 - 400$ nm ; puis fixé à $\lambda = 230$ nm), chromatographie ionique (CI) et COT-mètre. Les échantillons ont été prélevés au cours de la première phase de régénération par Fenton, de l'échantillon de zéolithe possédant un $Q_{e P1} = 0,94 \text{ mmol}_{BPA} \text{ g}_{DAY}^{-1}$ lors de sa première phase d'adsorption (échantillon ayant adsorbé le plus de polluant BPA parmi les autres points de l'isotherme). Des prélèvements ont été effectués durant la régénération (cf. section 4.1.2). Les échantillons analysés ici sont ceux obtenus pour la régénération par Fenton. Pour stopper la réaction d'oxydation, le pH des solutions a été augmenté, puis la solution filtrée et stocké à -4°C , comme décrit au paragraphe 4.1.3.2.3.

4.3.3.3.1 Analyses par chromatographie UPLC-UV

Au cours de l'analyse UPLC-UV, le BPA n'a pas été détecté dans les échantillons. Par contre deux nouveaux pics, non identifiés, ont été obtenus avec des temps de rétention de $t_{r1} = 0,781$ min et $t_{r2} = 0,971$ min. La figure 4.22 présente l'aire des pics détectés. Pour aider à la lecture de la figure, une courbe de régression non-paramétrique (c'est-à-dire une courbe associée à aucune équation comme pour une régression linéaire par exemple) a été ajoutée pour produire des courbes lissées, ajustées au un

nuage de point. Elle ne possède aucun autre intérêt que de suivre l'allure des points expérimentaux. Il est possible de dire que ces composés sont plus polaires que le BPA

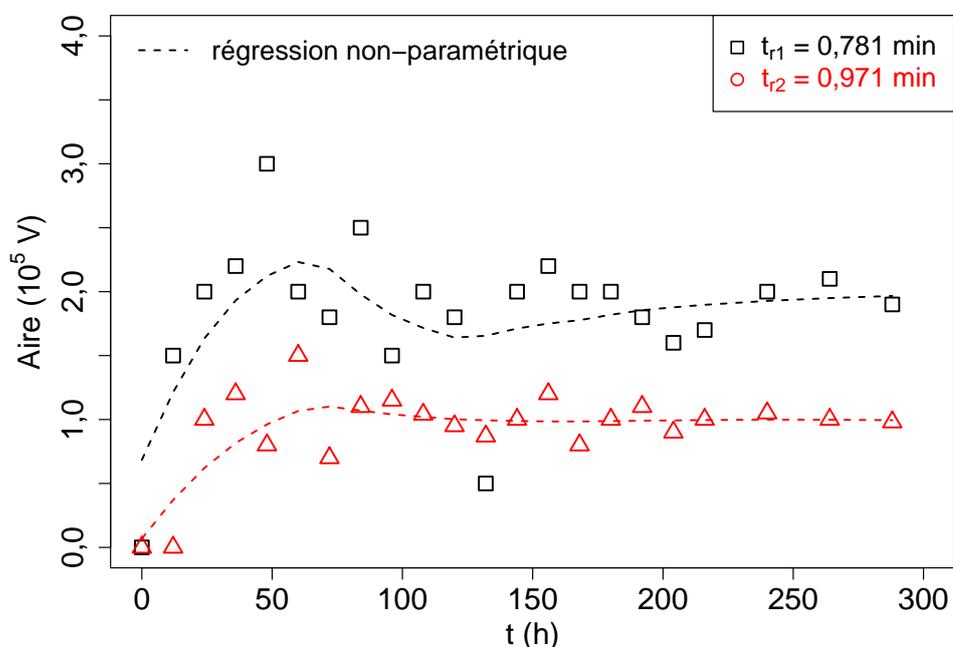


FIGURE 4.22 – Suivi de deux molécules non identifiées ($t_{r1} = 0,781$ min et $t_{r2} = 0,971$ min) détectées par UPLC-UV dans le réacteur de la première phase de régénération par Fenton de la zéolithe DAY ($Q_{e P1} = 0,94$ mmol_{BPA} g_{DAY}⁻¹) détecté à $\lambda=230$ nm

qui possède un temps de rétention de $t_{rBPA} = 5,4$ min. Nous observons une augmentation de l'aire des pics des composés entre 0 et 50 heures d'expérience avant de rester pratiquement stable jusqu'à la fin de l'expérience. Ces molécules pourraient être des sous-produits de dégradation du BPA qui se désorberaient de la porosité de la zéolithe DAY. Il est cependant difficile de pouvoir confirmer cette hypothèse sans avoir identifié ces composés.

4.3.3.3.2 Analyses par chromatographie ionique

Une analyse par chromatographie ionique est effectuée en parallèle (cf. section 2.2.2.4). La figure 4.23 présente la détection de deux molécules ioniques ($t_{r1} = 8,1$ min et $t_{r2} = 8,1$ min) non identifiées. L'aire du pic, pour $t_{r1} = 8,1$ min, semble évoluer de manière plus aléatoire que dans le cas précédent. Il est observé une augmentation de 0 à 50 heures, avant d'avoir une diminution jusqu'à 125 heures et une nouvelle

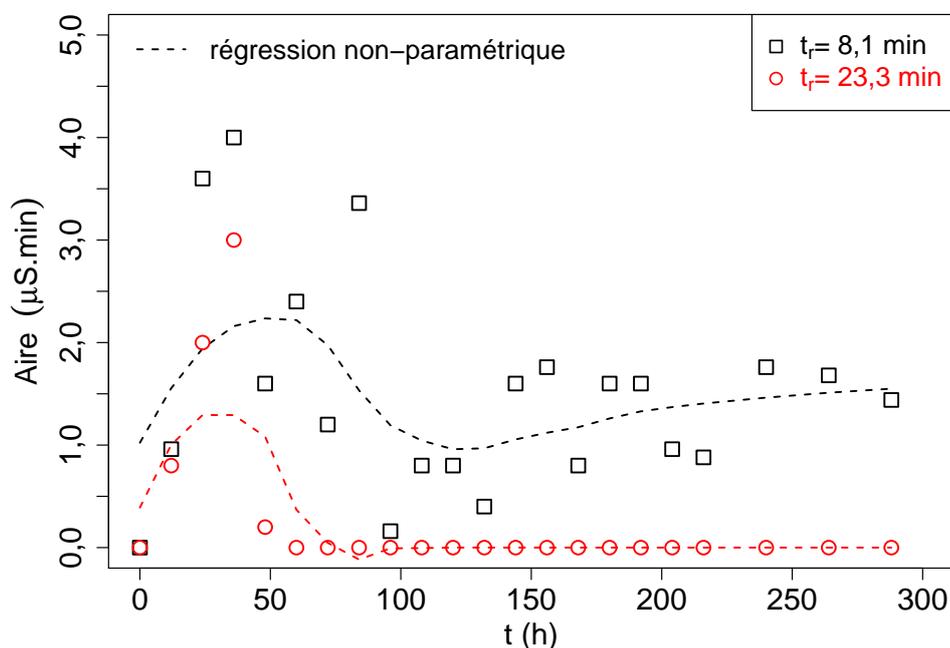


FIGURE 4.23 – Suivi de deux molécules non identifiées ($t_{r1} = 8,1$ min et $t_{r2} = 8,1$ min) détectées par chromatographie ionique dans le réacteur de la première phase de régénération par Fenton de la zéolithe DAY ($Q_{e P1} = 0,94$ mmol_{BPA} g_{DAY}⁻¹)

augmentation. Cela pourrait, de manière très hypothétique être interprété comme un phénomène de désorption/réadsorption du composé dans la zéolithe.

4.3.3.3 Analyses par COT-mètre

Les échantillons ont également été injectés en COT-mètre. La quantité de COD désorbé $[\text{COD}]_{\text{des}}$ (cf. annexe C.2) a été calculée à partir de la quantité de BPA adsorbée sur la zéolithe et pouvant se retrouver, si tout le BPA se désorbait, sans minéralisation, en phase aqueuse durant l'étape de régénération. Le suivi a été fait ici sur deux phases de régénération par Fenton, sur le même échantillon de zéolithe DAY ($Q_{e P1} = 0,94$ mmol_{BPA} g_{DAY}⁻¹ = 169,2 mg_C g_{DAY}⁻¹ et $Q_{e P2} = 0,48$ mmol_{BPA} g_{DAY}⁻¹ = 86,4 mg_C g_{DAY}⁻¹). La figure 4.24 présente la concentration en COD durant deux phases de régénération de la zéolithe DAY par Fenton. Dans cette expérience, il a été préalablement suivi une possible désorption du BPA avant la phase de régénération (avant $t = 0$ min). Aucune élévation du COD n'est observée et donc aucune désorption du bisphénol A dans l'eau. Pour la phase de régénération 1, il est observé dès la première mesure, la présence de COD dans le réacteur. L'écart relevé entre le COD désorbé théorique et celui

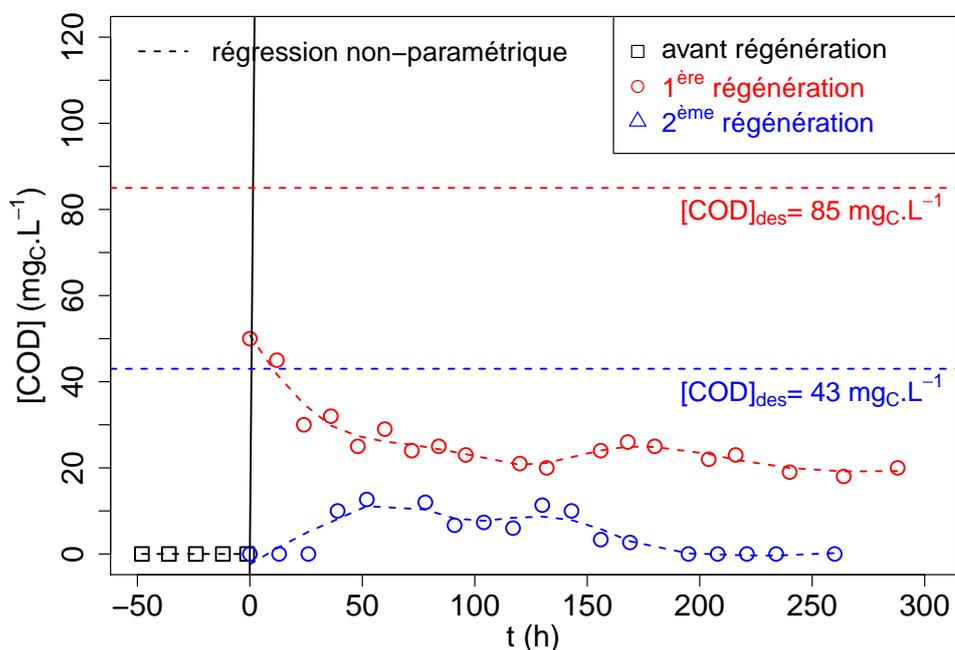


FIGURE 4.24 – Suivi du COD en phase aqueuse durant deux phases de régénération par Fenton de la zéolithe DAY : $Q_{e P1} = 169,2 \text{ mgC g}_{DAY}^{-1}$, $Q_{e P2} = 86,4 \text{ mgC g}_{DAY}^{-1}$, $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$ et $V = 2 \text{ L}$

mesuré est de 59%. Après ce temps, la concentration diminue pour se stabiliser autour d'une concentration en COD de 20 mg_C/L. Il semble très étonnant de mesurer une concentration importante en COD_{des} lors du premier point de mesure lors de l'étape de régénération. Il semble en effet peu probable que l'oxydation du BPA dans la porosité de la zéolithe soit aussi rapide pour entraîner la désorption de COD dans la phase aqueuse. Un phénomène similaire n'a pas été retrouvé dans la littérature scientifique. Pour la phase de régénération 2, la concentration en COD croît entre 0 et 50 h (ce qui rejoint le temps de croissance des aires de pics pour les analyses précédentes) avant de stagner autour d'une valeur de 12 mg_C/L et de tendre vers 0 après un temps $t = 140 \text{ h}$. La diminution du COD en phase aqueuse peut être due à une minéralisation des composés par la réaction de Fenton, ou à une réadsorption sur la zéolithe. Il semble tout de même étonnant d'obtenir une concentration en COD aussi élevée dans les conditions de Fenton, car l'expérience rejoint finalement celle présentée au paragraphe 4.1.3.3, avec le traitement du BPA ou de ses sous-produits de dégradation en phase aqueuse. L'expérience avait montré que dans ces mêmes conditions, le taux de minéralisation du composé était très élevé.

L'analyse de la phase aqueuse a permis de mettre en évidence la désorption de

composés non identifiés dans la phase aqueuse. Ces composés sont probablement issus de la dégradation du bisphénol A. Il a également été mis en évidence des phénomènes de réadsorption/minéralisation des composés en phase aqueuse qui est difficile à distinguer dans nos expériences. Il aurait été préférable d'aller un peu plus loin dans l'identification des composés (par de la spectrométrie de masse par exemple). Il aurait également été très intéressant de chercher à extraire les composés présents sur la zéolithe après l'étape de régénération et de pouvoir les identifier et les quantifier.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, un protocole de régénération par HO^\bullet ou $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a été mis en place sur des zéolithes DAY ayant servi pour l'adsorption du BPA. Les conditions d'oxydation avancée utilisées permettent une très bonne dégradation et minéralisation du BPA en phase homogène. La zéolithe ne semble pas être dégradée par les espèces radicalaires et ne catalyse pas la décomposition des espèces oxydantes (H_2O_2). L'étude des isothermes d'adsorption du BPA sur la zéolithe DAY sur 3 phases (sans régénération) a montré un résultat inattendu. La zéolithe DAY était capable sans régénération d'adsorber une quantité de BPA presque similaire entre chaque phase. Il était plutôt attendu d'arriver à une saturation des sites d'adsorption du matériau. L'ajout d'étapes de régénération n'a pas permis de mettre en avant le recouvrement de la capacité d'adsorption car même sans régénération, le matériau était déjà capable d'adsorber du BPA. Cependant, nous avons développé des méthodes analytiques qui nous ont permis de caractériser la présence du BPA dans le matériau et l'impact de l'étape de régénération sur la chimie de surface avec la disparition de groupements chimiques précédemment détectés (DRIFT). La phase aqueuse, durant l'étape de régénération, a été analysée par UPLC-UV, chromatographie ionique et COT-mètre. Les analyses ont mis en évidence la désorption de molécules durant l'étape de régénération. Les résultats semblent montrer une dégradation du BPA adsorbé, et donc la possibilité pour le radical formé d'oxyder le polluant dans la porosité. Il aurait cependant été intéressant de chercher à extraire les molécules contenues dans le matériau après l'étape de régénération pour obtenir davantage d'information sur les mécanismes de dégradation du BPA dans la porosité. Pour pouvoir mieux exploiter les isothermes d'adsorption du polluant sur la zéolithe DAY, nous avons choisi, dans le chapitre suivant, d'appliquer ce même protocole, mais sur une nouvelle molécule organique.

ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DE ZÉOLITHE DAY PAR DES ESPÈCES OXYDANTES RADICALAIRES APRÈS ADSORPTION DE MOLÉCULES DE DICLOFÉNAC

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu pour la régénération de la zéolithe DAY, et obtenir plus de données expérimentales, nous avons choisi de travailler avec une autre molécule cible que le bisphénol A précédemment étudié. La molécule choisie a été le diclofénac (DCF). C'est une molécule aromatique pouvant s'adsorber sur la zéolithe DAY. Elle possède des groupements chimiques qui pourront être suivis par les méthodes analytiques précédemment décrites. Elle est moins toxique que le BPA ce qui a facilité sa manipulation. Le travail précédemment mené a été reproduit en partie (pilote, protocole de régénération) mais sur la molécule de diclofénac. L'objectif est de pouvoir mieux observer l'impact des radicaux oxydants pour la dégradation du diclofénac adsorbé et la régénération de la zéolithe DAY.

5.1 Développement du protocole expérimental

Le protocole expérimental employé ici est le même que celui décrit au chapitre précédent (paragraphe 4.1). Par conséquent, il ne va être ajouté dans cette partie que les conditions opératoires (concentrations en DCF pour la cinétique et l'isotherme d'adsorption) qui ont changé par rapport à l'étude précédente.

5.1.1 Adsorption du DCF sur la zéolithe DAY

Comme décrit précédent, les phases d'adsorption, de régénération et de réadsorption ont été effectuées à l'aide d'un pilote de type ECBR. Les conditions expérimentales pour l'adsorption restent les mêmes avec : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $pH = 7$ (tampon phosphate $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} = 0,015/0,010$ mol L⁻¹) et $T = 30 \pm 1$ °C. La cinétique d'adsorption du DCF a été réalisée pour une concentration initiale de $[DCF]_0 = 0,34$ mmol L⁻¹. Elle a permis de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption t_e . Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour un temps t_e et pour des concentrations initiales de DCF en solution $[DCF]_0 = 0,034 - 0,068 - 0,13 - 0,20 - 0,27 - 0,34$ mmol L⁻¹. La concentration en DCF dans les réacteurs du pilote, a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV.

5.1.2 Régénération de la zéolithe DAY par procédé d'oxydation avancée

Les conditions expérimentales pour la phase de régénération sont les mêmes que celle de l'étude précédente (cf. section 4.1.2). Elles sont rappelées ici :

Régénération par radicaux HO[•] : $[H_2O_2] = 10$ mmol L⁻¹, $[FeSO_4] = 1$ mmol L⁻¹, $V = 2$ L, $pH = 3$ (ajusté par $[H_2SO_4] = 1$ mol L⁻¹), temps de régénération $t = t_e$ (temps d'équilibre d'adsorption) et $T = 30 \pm 1$ °C. Pour ne pas être dans des conditions d'oxydation limitantes, des ajouts de réactifs (H_2O_2 , $FeSO_4$, H_2SO_4) ont été effectués toutes les 48 heures au cours du temps de l'étape de régénération.

Régénération par radicaux SO₄^{•-} : $[Na_2S_2O_8] = 10$ mmol L⁻¹, $V = 2$ L, $T = 30 \pm 1$ °C, $t = t_e$ et $pH = 3$. Pour ne pas être dans des conditions d'oxydation limitantes, des ajouts de réactifs ($Na_2S_2O_8$, H_2SO_4) ont été effectués toutes les 48 heures au cours du temps de l'étape de régénération.

5.1.3 Étude de la dégradation du DCF par procédés d'oxydation avancée

Avant de dégrader le diclofénac dans la porosité de la zéolithe, sa réactivité, dans les conditions d'oxydation précédemment présentées, est étudiée en solution homogène. Cependant, le diclofénac présente une difficulté pour son étude dans les procé-

dés d'oxydation avancée. En effet, si cette molécule est très soluble à $pH = 7$ (à 25 °C : 1776 mg L^{-1} [357]), sa solubilité est bien inférieure à $pH = 3$ (à 25 °C : $2,37\text{ mg L}^{-1}$ [357]). Nos conditions expérimentales d'oxydation sont appliquées à $pH = 3$. La solubilité du DCF à ce pH a été évaluée à une dizaine de mg L^{-1} dans nos expériences. La différence, plutôt faible, peut être expliquée par la qualité du produit utilisée. Nous avons donc travaillé à faible concentration en diclofénac ($[DCF]_0 = 0,034\text{ mmol L}^{-1}$) pour pouvoir suivre la dégradation et la minéralisation du DCF soluble.

5.1.3.1 Réactivité du DCF en présence de H_2O_2

Comme dans le chapitre précédent (cf. section 4.1.3.1), nous avons cherché à connaître si le peroxyde d'hydrogène était capable à lui seul de dégrader le diclofénac. L'expérience a été réalisée durant 24 heures, dans le pilote d'adsorption (cf. section 5.1.1), pour une concentration en polluant de $[DCF]_0 = 0,034\text{ mmol L}^{-1}$, et une concentration en oxydant de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10\text{ mmol L}^{-1}$ à $pH = 3$. L'expérience a été doublée. Les échantillons ont été injectés en UPLC-UV et en COT-mètre.

La figure 5.1 présente les résultats obtenus avec l'identification de la valeur cible (concentration initiale $[DCF]_0$) et l'intervalle de tolérance de la mesure expérimentale ($\pm 5\%$ de la valeur cible). L'intervalle de tolérance définit le domaine pour lequel la mesure est considérée comme non différente de la valeur cible. Il est observé que la molécule de diclofénac n'est pas dégradée en présence de H_2O_2 . La concentration en DCF reste dans le domaine de tolérance, et stable autour de la valeur cible au cours des 24 heures d'expérience. Le COD mesuré en solution donne un profil similaire. Nous pouvons conclure de cette analyse qu'il n'y a ni dégradation ni minéralisation du DCF en présence de H_2O_2 dans les conditions d'oxydation étudiées.

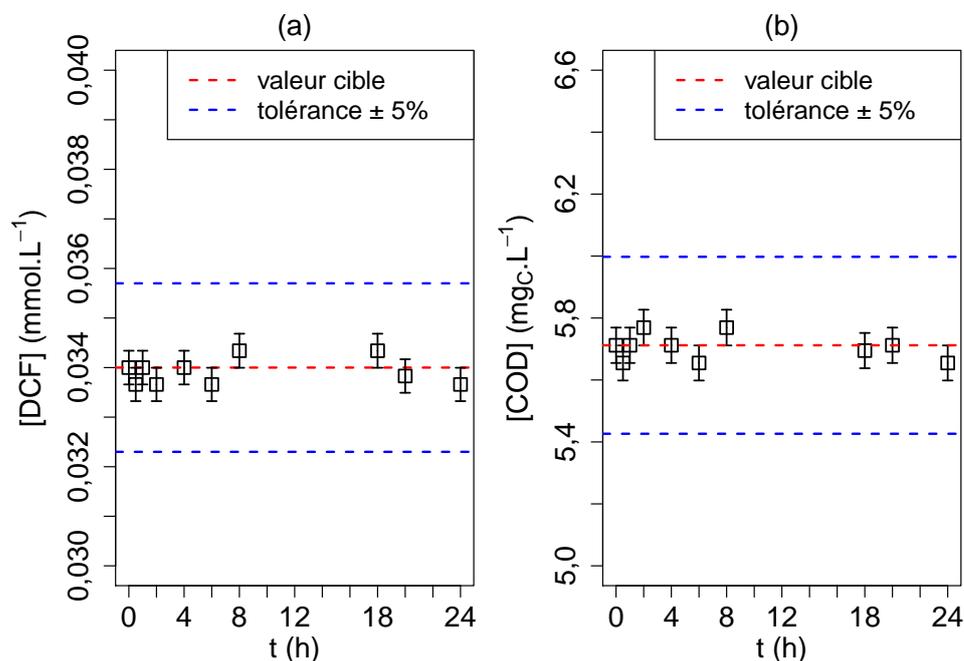


FIGURE 5.1 – Étude de la dégradation (a) du diclofénac et de sa concentration en COD (b) en présence de peroxyde d'hydrogène : $[DCF]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 5,7 \text{ mgc L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

5.1.3.2 Étude de la dégradation du DCF par les radicaux HO*

Nous avons suivi la dégradation du DCF ainsi que son taux de minéralisation à partir des analyses réalisées en UPLC-UV et COT-mètre des prélèvements, dans les conditions d'oxydation de la réaction de Fenton choisies.

Un modèle cinétique pseudo-ordre 1 a été utilisé pour la détermination de la constante de vitesse de dégradation du diclofénac (cf. annexe A.2). Le graphe obtenu est présenté en figure 5.2 avec la représentation de la concentration de DCF en solution et du taux de minéralisation (cf. annexe C.1) déterminé par la mesure en COT-mètre. Il est observé une très bonne dégradation du diclofénac qui disparaît presque immédiatement après le lancement de la réaction ($t = 3 \text{ min}$), ainsi qu'une minéralisation poussée qui tend vers 100% au bout de 24 heures d'expérience. Ce taux de minéralisation important peut être dû à la faible concentration en polluant à traiter. En effet, il y a dans le réacteur 300 fois plus de réactif oxydant que de polluant DCF. La constante de dégradation obtenue pour le DCF est de $k_{DCF} = 44,05 \text{ h}^{-1}$ ($0,012 \text{ s}^{-1}$). Rizzo et *al.* ont étudié la dégradation du DCF par photocatalyse ($[DCF]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$) et ont obtenu une constante de dégradation de $k = 0,0424 \text{ s}^{-1}$. Le résultat montre que

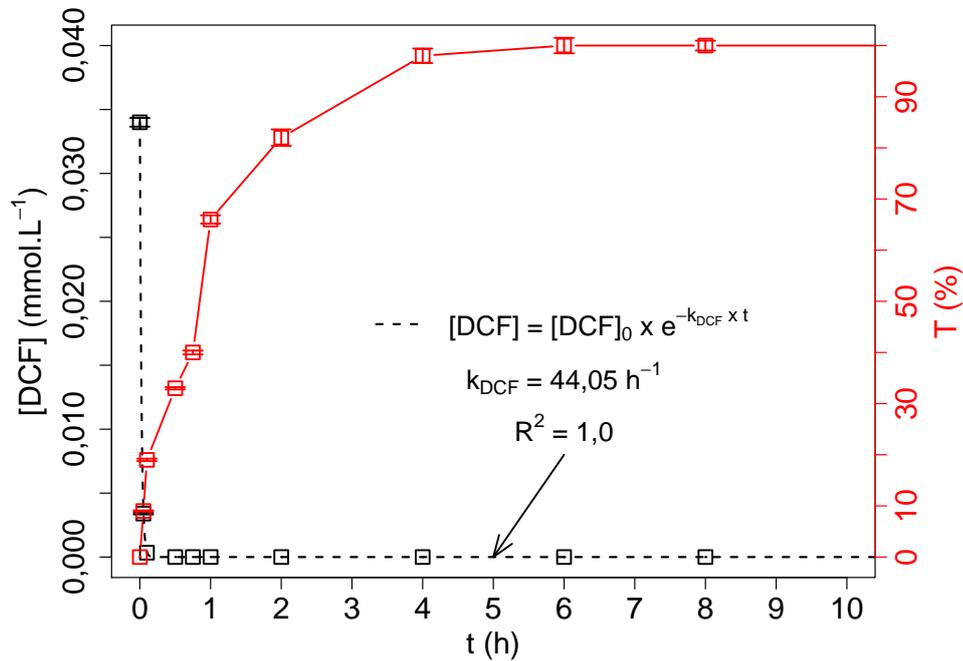


FIGURE 5.2 – Dégradation et minéralisation du diclofénac par procédé Fenton : $[DCF]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 5,7 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $pH = 3$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

les conditions d'oxydation permettent le traitement du DCF en phase homogène. Il est cependant intéressant de remarquer, si nous comparons la minéralisation obtenue ici à celle du BPA précédemment, que les constantes cinétiques sont relativement proches. Or, la concentration en polluant dans le cas du BPA est 10 fois supérieure à celle du DCF ici. Cela semble montrer qu'une concentration très élevée en oxydant par rapport au polluant, ce qui est le cas ici, n'améliore forcément pas la cinétique de dégradation. Cela rejoint, les observations faites dans le chapitre bibliographie en section 1.2.2.2.3, avec une réaction majoritaire des radicaux HO^\bullet avec H_2O_2 en excès, plutôt qu'avec le polluant. Cependant, la constante cinétique a été déterminée sur peu de points expérimentaux et l'expérience ne permet pas de vérifier cette hypothèse.

En parallèle, les échantillons ont été injectés en chromatographie ionique. Les résultats ont été exploités comme cela a été fait dans le chapitre précédent (cf. section 4.1.3.2.2). Il a été détecté les molécules d'acides formique, oxalique, maléique et acétique au cours de la réaction de dégradation du DCF. La mesure du COD des échantillons a été ajoutée au graphe (modélisation cinétique d'ordre 2, cf. annexe A.3). Nous avons calculé une valeur de COD calculée à partir de la concentration des molécules détectées dans le milieu, c'est-à-dire ici la concentration en DCF et en acides orga-

riques (cf. annexe C.2) au cours du temps de l'expérience. La formation des acides

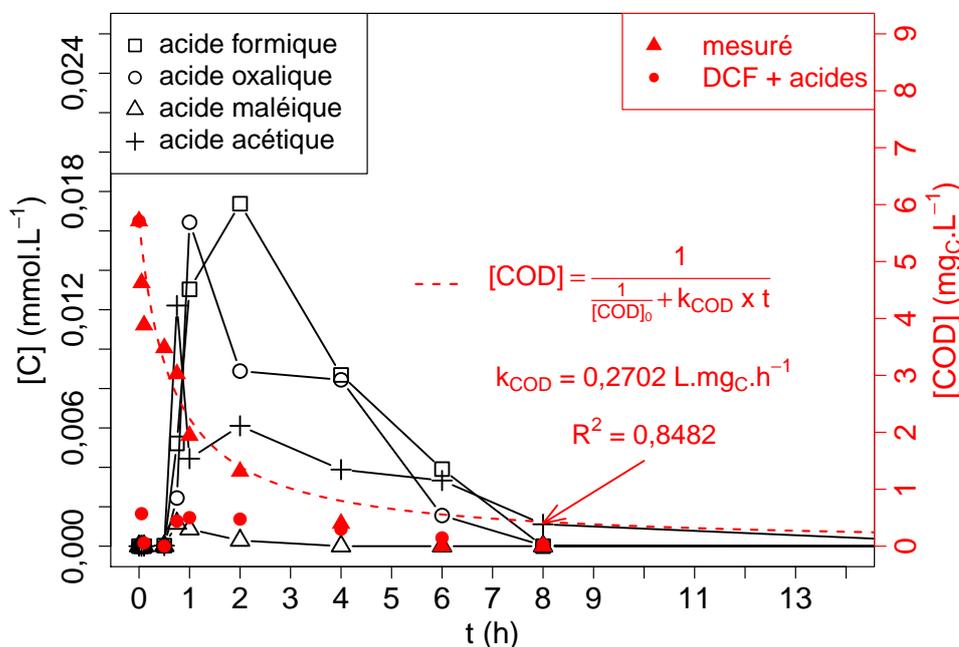


FIGURE 5.3 – Concentration en acides organiques et carbone organique dissous (mesurée et issue des molécules détectées) durant la dégradation par Fenton : $[DCF]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$, $[COD]_0 = 5,7 \text{ mg C L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $pH = 3$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

organiques (présent dans le mécanisme de dégradation du DCF par Fenton, cf. figure 5.4) a été observée. Ils sont cependant détectés à une très faible concentration de l'ordre du mg L^{-1} ce qui rend leur détection et leur quantification délicate. Le calcul du COD issu des molécules détectées (DCF + acides) semble montrer que le COD mesuré est loin de correspondre uniquement aux molécules détectées. En effet, au bout de 2 h d'expérience, ce COD représente 36 % du COD mesuré. Cela signifie que majoritairement, comme pour le BPA, le COD mesuré est constitué de molécules non détectées par nos méthodes analytiques (cf. figure 5.4). Une disparition totale des composés après 8 h de réaction est observée.

Salaeh *et al.* [358] ont proposé un mécanisme de dégradation du DCF par attaque radicalaire HO^\bullet en photo-Fenton ($[DCF]_0 = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 3,88 \text{ mmol L}^{-1}$, $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, composite TiO_2/Fe -zéolithe : 74,6/25,4 (% m/m), $pH = 4$, lampe Xe à 450 W). La figure 5.4 montre, après l'ouverture du cycle aromatique, la formation de certains des acides précédemment détectés (14 : acide maléique, 18 : acide oxalique, 20 : acide acétique, 21 : acide formique). Il y a donc une correspondance entre la détection des molécules dans notre expérience et celles qui ont pu être retrouvées

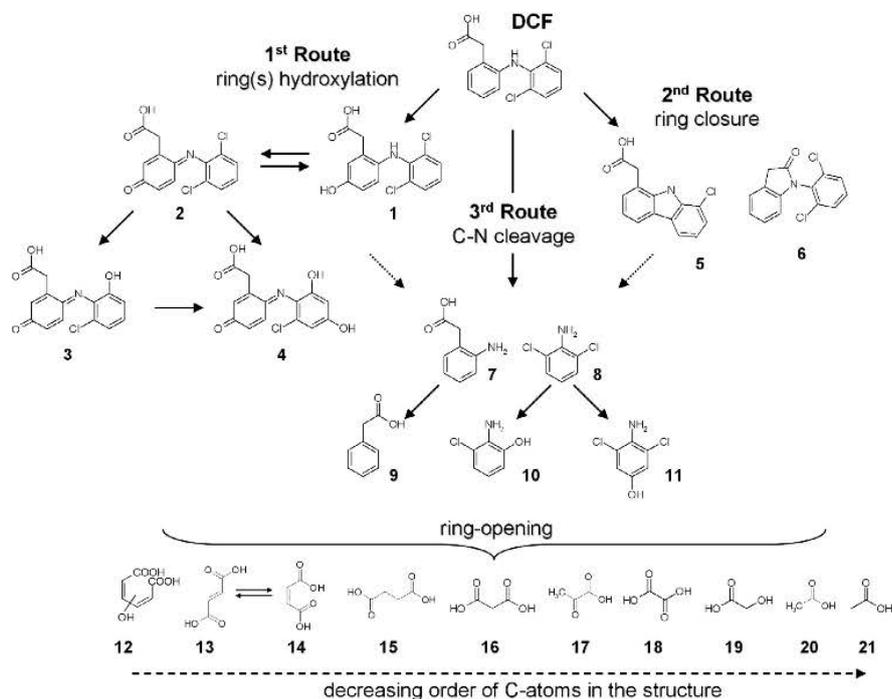


FIGURE 5.4 – Proposition de schéma réactionnel de dégradation du DCF par attaque radicalaire HO^\bullet [358]

dans la littérature scientifique.

Comme dans le cas du bisphénol A, l'expérience a montré une dégradation rapide ainsi qu'une minéralisation élevée du diclofénac, dans les conditions expérimentales d'oxydation utilisées. Il nous reste à étudier l'application de la méthode d'oxydation pour la dégradation du diclofénac sur la zéolithe.

5.1.3.3 Étude de la dégradation du DCF par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Comme pour la réaction de Fenton, la dégradation du diclofénac est suivie dans les conditions d'oxydation du persulfate (cf. paragraphe 4.1.2.2). Nous avons suivi la dégradation du DCF ainsi que son taux de minéralisation à partir des analyses réalisées en UPLC-UV et COT-mètre des échantillons. Un modèle cinétique de pseudo-ordre 1 a été utilisé pour la détermination de la constante de vitesse de dégradation du diclofénac A.2. Le graphe obtenu est présenté en figure 5.5. La constante cinétique pour la dégradation du DCF est de $k_{DCF} = 46,05 \text{ h}^{-1}$. La minéralisation complète du composé est obtenue après $t = 8 \text{ h}$. En comparant cette valeur à celle obtenue pour la dégradation par Fenton, il vient que les constantes cinétiques restent proches dans les

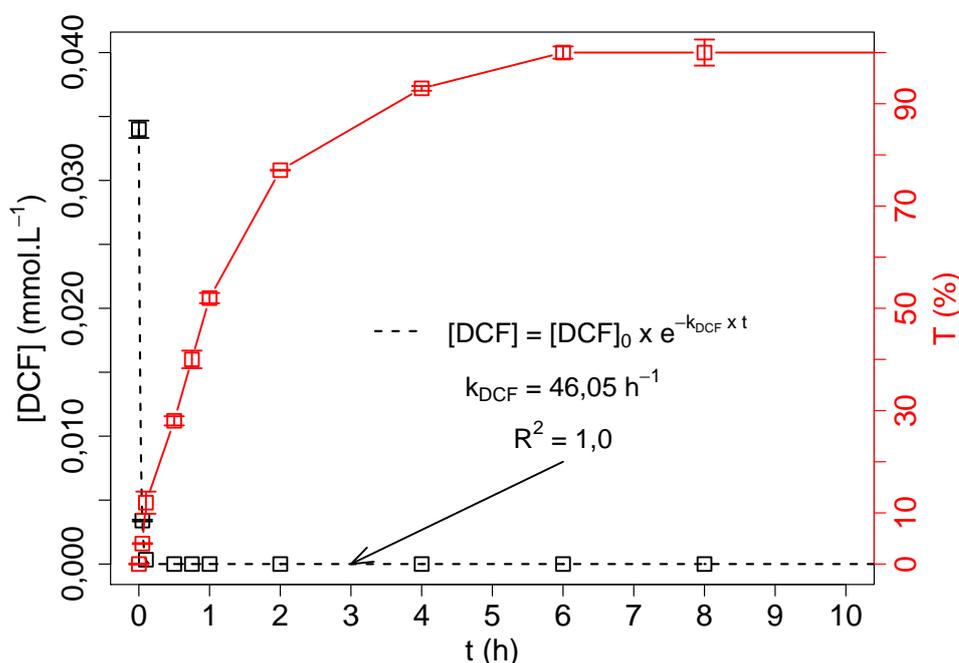


FIGURE 5.5 – Dégradation et minéralisation du diclofénac par radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$: $[\text{DCF}]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{COD}]_0 = 5,7 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$ et $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

deux cas. Cela est certainement dû au fait que la concentration en polluant dans le réacteur est très faible, ce qui rend sa dégradation très rapide. Chen et *al.* [359] ont travaillé sur la dégradation de diclofénac par persulfate activé par énergie thermique ($[\text{DCF}]_0 = 0,047 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{PMS}]_0 = 0,47 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$ à 70°C , $\text{pH} = 7$). Ils ont obtenu une vitesse de dégradation du DCF de $k = 0,9767 \text{ h}^{-1}$ à $T = 70^\circ\text{C}$. Cela est bien sûr éloigné de notre valeur. Il faut cependant relever que si la concentration en polluant est similaire, la concentration en oxydant est dans notre expérience 100 fois plus grande et pour un pH acide. Les conditions opératoires différentes expliquent certainement cette différence de cinétique de dégradation.

En chromatographie ionique, les acides organiques détectés en solution sont : l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide maléique. La figure 5.6 présente la concentration en acides organiques détectés, et le COD mesuré et issu des molécules détectées (DCF + acides organiques détectés) au cours de l'expérience d'oxydation. Il est observé que les acides formés au cours de la réaction semblent suivre un profil de formation identique avec une concentration maximale dans le réacteur atteint pour 2 h d'expérience. La dégradation de ces acides est complète après 8 heures d'oxydation.

Rao et *al.* [360], dans une étude sur la dégradation du DCF par activation hétéro-

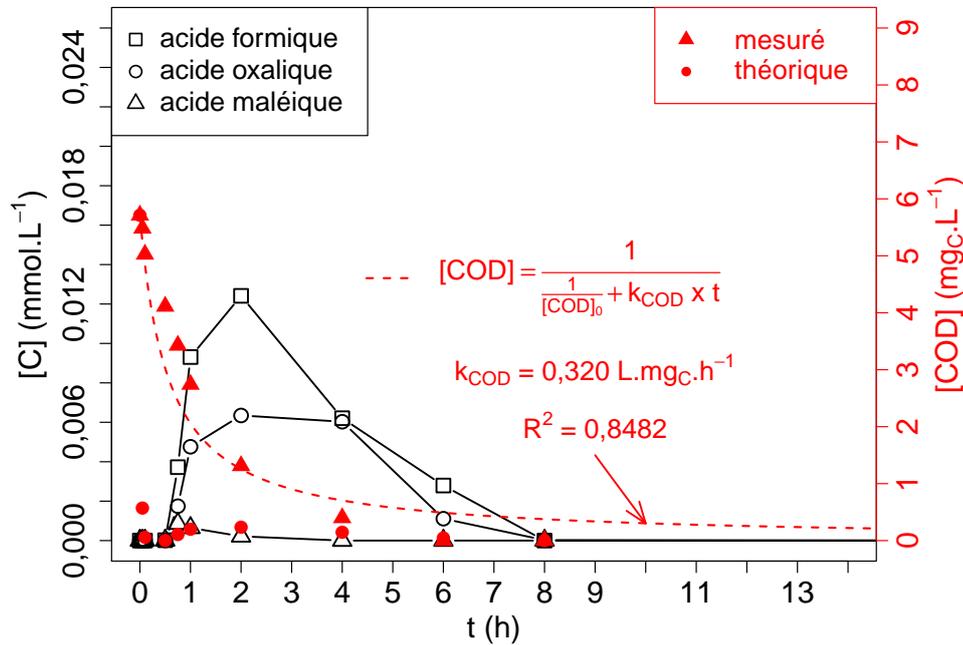


FIGURE 5.6 – Concentration en acides organiques et carbone organique dissous (mesurée et théorique) durant la dégradation par radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$: $[\text{DCF}]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{COD}]_0 = 5,7 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$, $pH = 3$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

gène de peroxomonosulfate ($[\text{DCF}]_0 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{PMS}]_0 = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 6,5$), ont proposé un schéma réactionnel de dégradation du diclofénac par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (figure 5.7). Dans cette expérience, les acides formique et acétique ont également été identifiés.

L'expérience développée dans ce paragraphe a permis de montrer la dégradation et la minéralisation du DCF dans nos conditions expérimentales par la réaction avec le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$. La méthode pourra, par conséquent, être étudiée pour la dégradation du DCF adsorbé sur la zéolithe.

5.1.4 Utilisation de l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique en procédé Fenton

L'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique (EDDS) est un agent chélateur du fer. Il a été utilisé dans notre étude de la régénération de la zéolithe DAY pour deux intérêts. L'utilisation d'un agent chélateur du fer peut permettre de réaliser la production de radicaux HO^\bullet à un pH différent de pH 3 (le complexe restant actif pour la réaction de Fenton [361]). Pour nous, l'intérêt est de travailler à $pH = 7$ pour avoir une solubilité

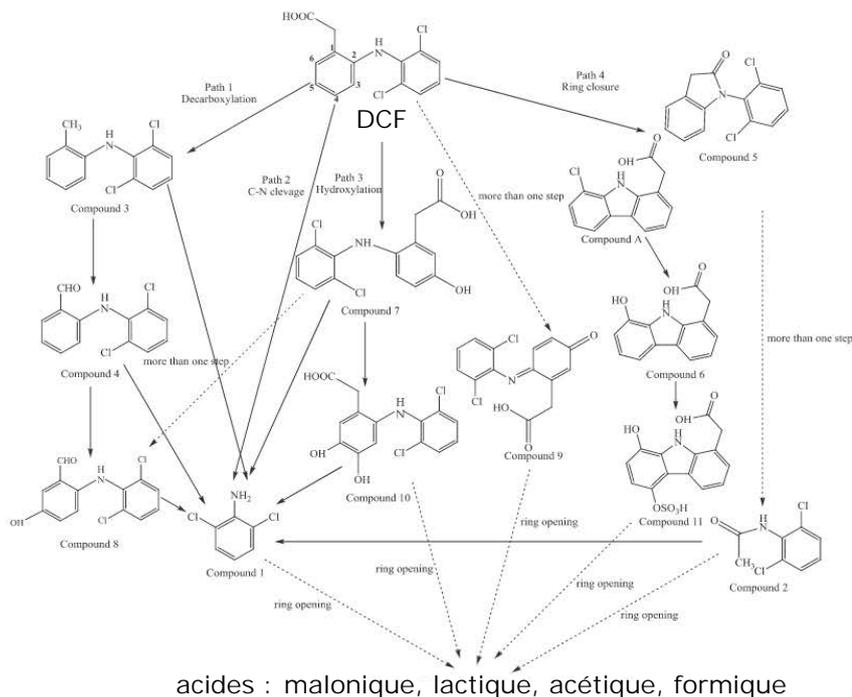


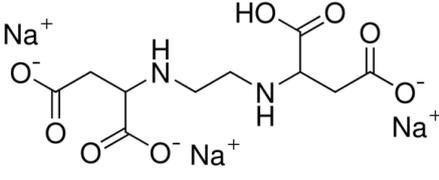
FIGURE 5.7 – Proposition de schéma réactionnel de dégradation du diclofénac par $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [360]

plus grande du DCF ($pH = 7$ à 25°C : $1113 \mu\text{g mL}^{-1}$ [362]) et éviter de devoir acidifier notre solution après la phase d'adsorption du DCF (tampon $pH = 7$). L'autre intérêt est de former un complexe adsorbable sur la zéolithe DAY et ainsi pouvoir rapprocher le plus possible le catalyseur Fe-EDDS du diclofénac adsorbé et réaliser la réaction de Fenton, pour la production des radicaux HO^\bullet , dans la porosité de la zéolithe.

5.1.4.1 Propriétés physico-chimiques de l'EDDS

L'EDDS est un complexant naturel qui possède des propriétés similaires à l'EDTA [363]. Le tableau 5.1 présente les propriétés physico-chimiques de l'EDDS. Il est considéré comme un agent complexant vert, c'est-à-dire avec un faible impact sur l'environnement [364].

Tableau 5.1 – Propriétés physico-chimiques de l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique de sodium

Nom	acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique de sodium
Abréviation	Na ₃ – EDDS
Molécule	
Poids Moléculaire	358,19 g mol ⁻¹
Solubilité à 20 °C	1000 g L ⁻¹
Log Kow	-5,44
pKa	2,4

5.1.4.2 Complexation de Fe – EDDS

L'ion ferrique est complexé par l'EDDS avec un rapport 1 :1 [365]. Orama et *al.* [366] ont illustré la spéciation du complexe Fe(III)-EDDS (figure 5.8). Il apparaît que le

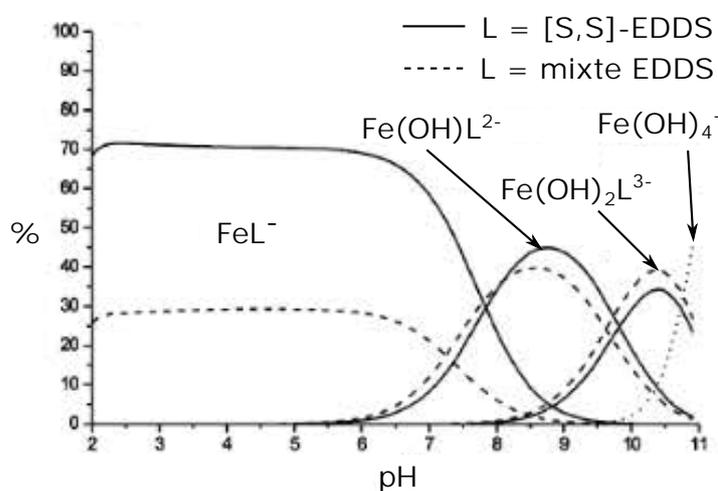


FIGURE 5.8 – Distribution du complexe Fe-EDDS en fonction du pH [366]

complexe Fe-EDDS est effectif à partir d'un pH 2 avec un rapport 1 : 1 (avec L = ligand complexe EDDS). La figure 5.8 représente le stéréoisomère [S,S]-EDDS et le mélange EDDS. Il est démontré que le même modèle de complexation s'opère dans les deux systèmes. La forme FeL^- est majoritaire sur le domaine de pH de 2 à 8. À partir de

pH 7 ; la forme $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{2-}$ apparaît avec un maximum à pH 9 ; puis $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}^{3-}$ à pH 10,5 ; puis $\text{Fe}(\text{OH})_4\text{L}^-$. Notre domaine de recherche va se concentrer davantage sur de domaine de pH entre 3 et 7. La spéciation du complexe sera donc sous la forme de FeL^- majoritairement.

Li et *al.* [367] ont étudié l'utilisation du complexe Fe(III)-EDDS pour la formation des radicaux HO^\bullet par photochimie (irradiation pour $\lambda = 296 \text{ nm}$, 313 nm et 365 nm). Le complexe Fe(III)-EDDS est excité par énergie photonique pour produire le radical HO^\bullet . Un raisonnement similaire peut être obtenu en changeant le mode d'activation par H_2O_2 (réaction de Fenton, cf. figure 5.9). Le pH utilisé est compris entre 3 et 9. Les auteurs utilisent les irradiations UV pour activer la production de HO^\bullet . Nous pouvons cependant relever que dans ces conditions expérimentales ($[\text{Fe}(\text{III})-\text{EDDS}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irradiation}} = 365 \text{ nm}$), le rendement de formation de HO^\bullet augmente avec l'augmentation du pH. En utilisant la valeur de l'efficacité de formation de HO^\bullet (Φ_{HO^\bullet} , qui représente la concentration de sous-produits formés au cours du temps divisée par l'énergie photonique utilisée) présentée dans l'article, pour pH 3, cette valeur est de $\Phi_{\text{HO}^\bullet} = 0,0025$ tandis qu'elle augmente à 0,034 à pH 7 et 0,069 à pH 9,0. Par conséquent, il semble que travailler à pH 7 permet d'approcher des conditions plus favorables pour la formation des radicaux HO^\bullet . Dans cette même étude, le complexe Fe(III)-EDDS a été étudié pour la dégradation du 17β -estradiol (noté E_2 , $[E_2] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$) sous irradiation UV. Les résultats ont montré un taux de dégradation du polluant qui est d'environ $\sim 50\%$ à pH 4 et de 75% à pH 8. L'étude montre que l'efficacité du traitement par photo-dégradation de la molécule suit l'ordre suivant : $pH = 8,0 > 6,1 > 5,2 > 4,0 > 3,0$.

Huang et *al.* [361] ont travaillé sur la dégradation du bisphénol A par réaction Fenton Fe(III)–EDDS/ H_2O_2 . Le mécanisme de production de l'espèce radicalaire est proposé en figure 5.9. Les résultats ont montré que la constante de dégradation initiale de second ordre augmente avec l'augmentation du pH sur la gamme de 3 à 9. Les conditions expérimentales sont $[BPA]_0 = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ en présence de $[\text{Fe}(\text{III})-\text{EDDS}]_0 = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Les valeurs obtenues sont de $R_{BPA}^d \approx 1,0 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ à $pH = 4,5$ pour augmenter jusqu'à $\sim 3,0 \times 10^{-9} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. La bibliographie nous permet donc de dire que l'utilisation du complexe Fe(III)-EDDS sera efficace à pH neutre pour la production de radicaux HO^\bullet . La réaction de Fenton sur le catalyseur Fe(III)-EDDS permet notamment l'élimination du bisphénol A en solution après 300 min de traitement dans les conditions $[BPA]_0 = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ en présence de

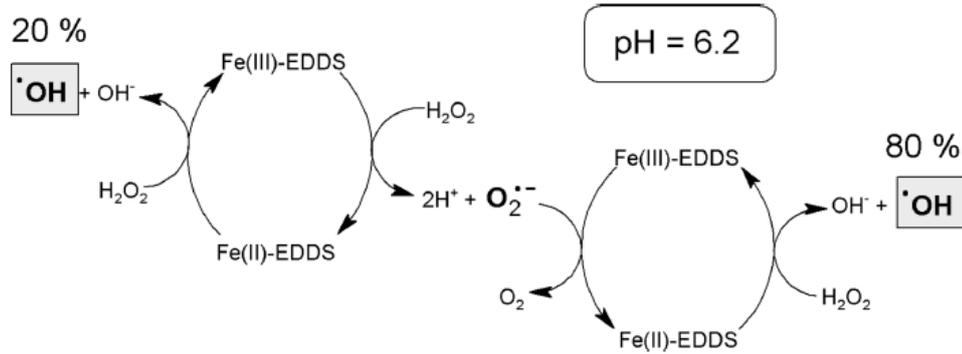


FIGURE 5.9 – Mécanisme de formation des espèces radicalaires et de régénération du catalyseur Fe-EDDS par réaction Fenton à $pH = 6,2$ [361]

$[Fe(III) - EDDS]_0 = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ et $[H_2O_2] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ à $pH = 6,2$. Le complexe est plus efficace qu'en utilisant le catalyseur de Fenton $Fe(III)$ qui permet le traitement de 70 % du bisphénol A dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec $[Fe^{3+}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

5.1.4.3 Étude de la cinétique d'adsorption du complexe Fe-EDDS sur la zéolithe DAY en fonction du pH

5.1.4.3.1 Conditions opératoires

Une solution d'acide S,S'-ethylenediamine-N,N'-disuccinique de tri-sodium (Sigma Aldrich, 35 % dans l'eau) a été utilisée pour préparer la solution d'EDDS. Nous avons étudié l'adsorption de l'EDDS à $pH = 3, 5$ et 7 dans les conditions d'adsorption présentées au paragraphe 5.1.1 sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $[FeSO_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[EDDS] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $pH = 3, 5$ et 7 et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces conditions ont été choisies pour obtenir, en solution, un ratio molaire de $Fe^{2+} : EDDS = 1 : 1$. Le pH de la solution a été ajusté par des solutions de $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ et $[NaOH] = 1 \text{ mol L}^{-1}$. La solution a été préparée avant d'être mise en circulation dans le pilote pour favoriser la formation des complexes $Fe(II)-EDDS$. Des prélèvements au cours du temps ont été réalisés pour suivre la cinétique d'adsorption du complexe. Ces échantillons ont été injectés en COT-mètre pour déterminer la teneur en COD, qui correspond à une mesure indirecte de l'EDDS présent en solution ($Fe-C_{10}H_{13}N_2O_8$, $M = 345 \text{ g mol}^{-1}$).

5.1.4.3.2 Mise en évidence de la formation du complexe Fe(II)-EDDS

Il est possible d'identifier la formation du complexe Fe(II)-EDDS par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda = 240 \text{ nm}$ [368, 369]. L'analyse a par conséquent été réalisée sur l'échantillon $[\text{Fe(II)}-\text{EDDS}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$. La présence d'une bande d'absorption $\lambda = 240 \text{ nm}$, non présente sur le blanc, montre la formation du complexe Fe-EDDS dans l'échantillon. Cette bande d'absorption n'a pu être utilisée pour le dosage du complexe, car l'absorbance était trop fluctuante et ne permettait pas d'établir un domaine de linéarité. L'analyse a été complétée par l'analyse du fer libre (fer non complexé) en solution par la méthode de dosage à l'orthophénanthroline. L'analyse n'a pas montré la présence de fer libre en solution. Ces deux résultats permettent de conclure de la présence du complexe Fe(II)-EDDS en solution et que la totalité du Fe^{2+} a été complexée par l'EDDS.

5.1.4.3.3 Cinétique d'adsorption de Fe-EDDS sur zéolithe DAY

La concentration en COD détermine la quantité molaire de complexes Fe-EDDS adsorbé d'après l'équation présentée en annexe C.2 ($\text{Fe}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_8$, $M = 345 \text{ g mol}^{-1}$). La figure 5.10 illustre les résultats obtenus pour $\text{pH} = 3, 5$ et 7 . Un modèle cinétique de pseudo-second ordre a été utilisé pour exploiter les points expérimentaux (cf. annexe B.2). Les résultats obtenus montrent l'adsorption du complexe Fe-EDDS par la zéolithe DAY. Le pH de la solution ne semble pas avoir de grande influence sur l'adsorption du complexe. La constante de vitesse varie peu selon le pH et reste dans un même ordre de grandeur ($k = 0,24 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ à $0,38 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Dans les conditions expérimentales décrites, l'adsorption du complexe Fe(II)-EDDS sur la zéolithe DAY est d'environ $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$ quel que soit le pH.

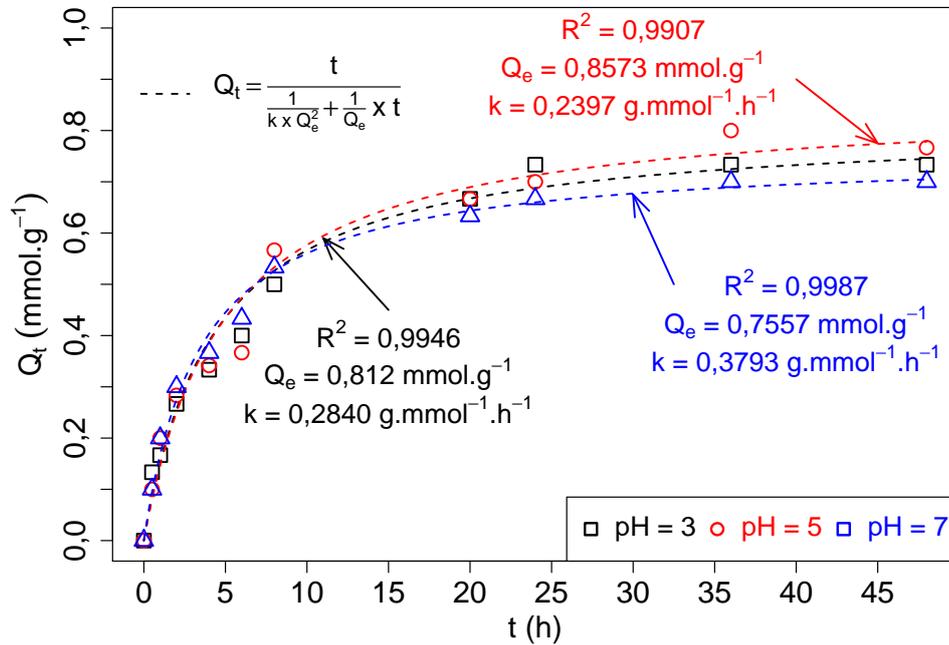


FIGURE 5.10 – Cinétique d'adsorption du complexe Fe-EDDS sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $pH = 3, 5$ et 7 et $T = 30 \pm 1$ °C

5.1.4.4 Dégradation du DCF par procédé Fenton avec catalyseur Fe(II)-EDDS

Dans l'expérience précédente, nous avons démontré que le complexe Fe(II)-EDDS se formait en solution et qu'il pouvait être adsorbé sur la zéolithe DAY. Cependant, il faut aussi que ce complexe soit efficace pour produire des radicaux HO[•]. Dans ce sens, nous avons utilisé le complexe Fe(II)-EDDS dans un procédé Fenton pour la dégradation du polluant diclofénac. La dégradation a été étudiée pour des $pH = 3, 5$ et 7 . Le diclofénac ($pKa = 4, 16$) est très soluble pour des $pH > pKa$ et peu soluble pour des $pH < pKa$. Par conséquent, pour le $pH = 3$, la concentration en polluant était de $[DCF]_0 = 0,034$ mmol L⁻¹; et pour les $pH = 5$ et 7 , la concentration était de $[DCF]_0 = 0,34$ mmol L⁻¹.

La figure 5.11 montre le suivi de la concentration de diclofénac en présence et en absence de EDSS (dégradation par procédé Fenton classique avec FeSO₄ à $pH = 3$, cf. section 5.1.3.2) à différents pH. Les analyses ont été réalisées par UPLC-UV et les points expérimentaux modélisés par une cinétique de pseudo-premier ordre. Les résultats montrent une légère diminution de la cinétique de dégradation du diclofénac à pH 3 avec EDSS par rapport à la réaction sans EDSS. La constante déterminée passe ainsi de $k_{sans\ EDSS} = 45,1$ h⁻¹ à $k_{pH3} = 19,0$ h⁻¹. La diminution peut être due à

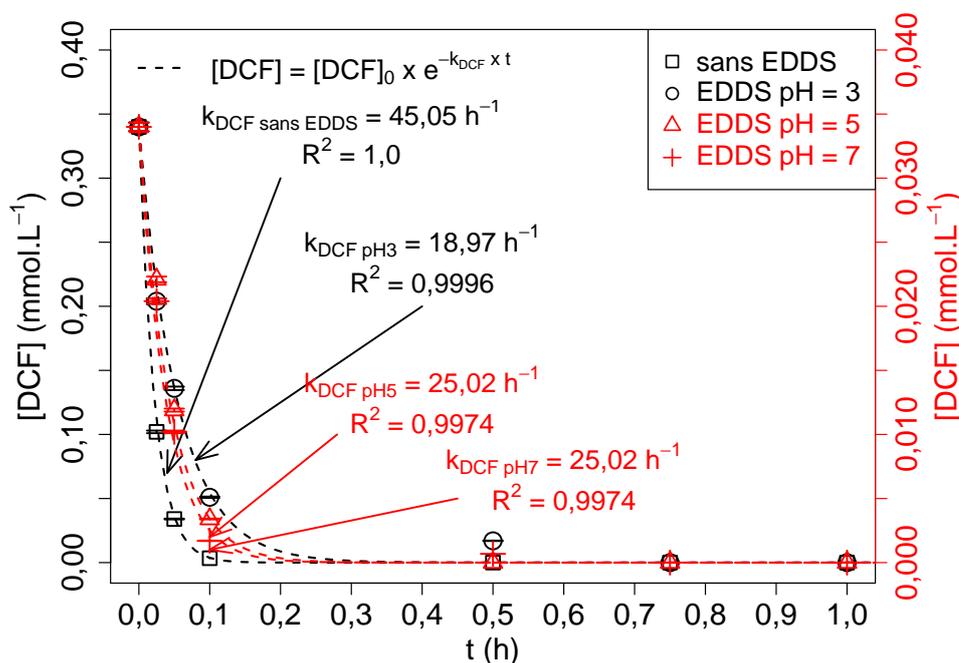


FIGURE 5.11 – Dégradation du DCF par procédé Fenton avec et sans chélatant EDDS : $[DCF]_0^a = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $[DCF]_0^b = 0,34 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe(II)-EDDS]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $[FeSO_4]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $pH = 3, 5 \text{ et } 7$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

l'attaque radicalaire du complexe Fe-EDDS présent en solution. Cependant, la dégradation du polluant demeure très rapide. En outre, la constante cinétique de dégradation augmente avec l'augmentation du pH. Cela rejoint ce qui a été décrit précédemment concernant l'efficacité du complexe Fe-EDDS pour des pH élevés.

Le suivi du COD est délicat à interpréter, car il est impossible de distinguer la source de carbone dégradée (EDDS ou DCF). La figure 5.12 illustre la minéralisation du couple Fe-EDDS/DCF dans le réacteur. Pour la solution de $[DCF]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$, le DCF représente seulement 6 % du COD mesuré. Par conséquent, sa dégradation ne possède pas une grande influence sur la minéralisation. Par conséquent, cette mesure démontre que le complexe Fe-EDDS est bien attaqué par voie radicalaire HO^\bullet , ce qui peut rendre une partie des radicaux produit non efficace pour la dégradation du DCF, et ce qui peut expliquer le ralentissement de la dégradation du DCF dans ces conditions. Pour $pH = 5$ et $pH = 7$; le DCF ($[DCF]_0 = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$) représente 36 %, cela peut expliquer la raison pour laquelle la minéralisation en fin d'expérience semble plus importante. Le DCF semble pouvoir être minéralisé plus facilement que l'EDDS. Le relargage en solution d'hydroxyde de fer n'a pas été constaté durant la réaction. Il n'a pas été observé de formation de précipité. Il est intéressant d'observer que la pré-

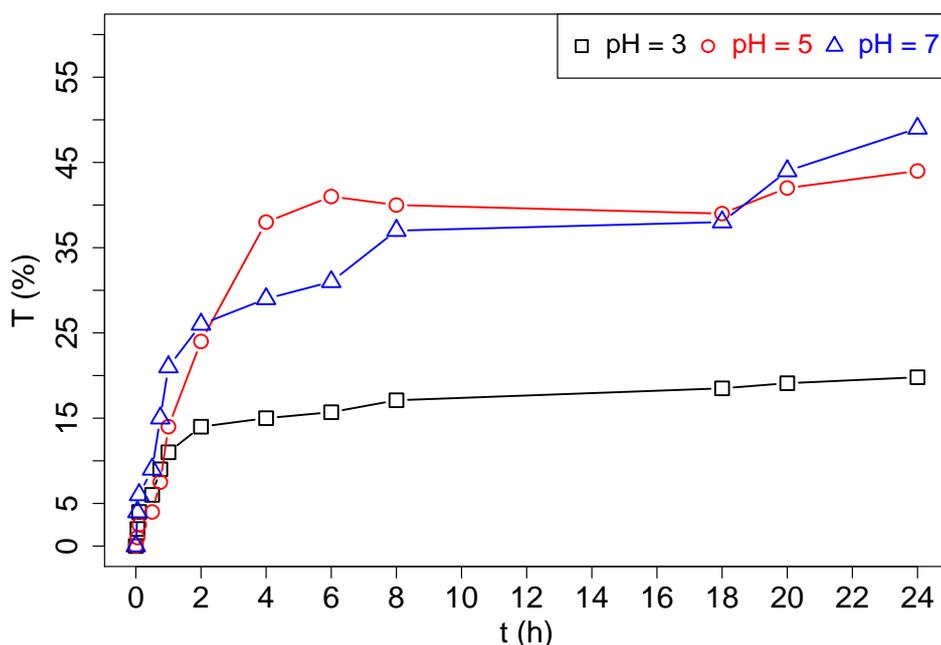


FIGURE 5.12 – Minéralisation des composés Fe-EDDS/DCF par procédé Fenton $[\text{DCF}]_0^a = 0,034 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $[\text{DCF}]_0^b = 0,34 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe(II)-EDDS}]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{COD}]_0^a = 126 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ ou $[\text{COD}]_0^b = 181 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$, $pH = 3, 5 \text{ et } 7$, $t = 24 \text{ h}$ et $T = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

sence de l'EDDS fait chuter la constante cinétique de minéralisation du DCF, passant pour $pH = 3$, de $k_T = 55,6 \text{ \% h}^{-1}$ sans EDDS (Fenton classique) à $k_T = 9,8 \text{ \% h}^{-1}$. Cela pourra poser problème dans l'idée de rendre plus efficaces les HO^\bullet formés. En effet, le fait que des radicaux HO^\bullet soient consommés dans la dégradation de molécules d'EDDS peut rendre moins efficace les HO^\bullet pour dégrader le polluant adsorbé.

Ces expériences ont montré la capacité du catalyseur Fe-EDDS de pouvoir dégrader le polluant DCF, dans les conditions d'oxydation expérimentales considérées. Par la suite, nous allons nous intéresser à l'application de ces procédés d'oxydation pour la régénération de la zéolithe DAY.

5.2 Adsorption du diclofénac sur la zéolithe DAY

5.2.1 Cinétique d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY

Pour modéliser les points expérimentaux, un modèle de pseudo-second ordre est de nouveau utilisé. La cinétique d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY est présen-

tée en figure 5.13. Le modèle permet d'obtenir une capacité d'adsorption à l'équilibre

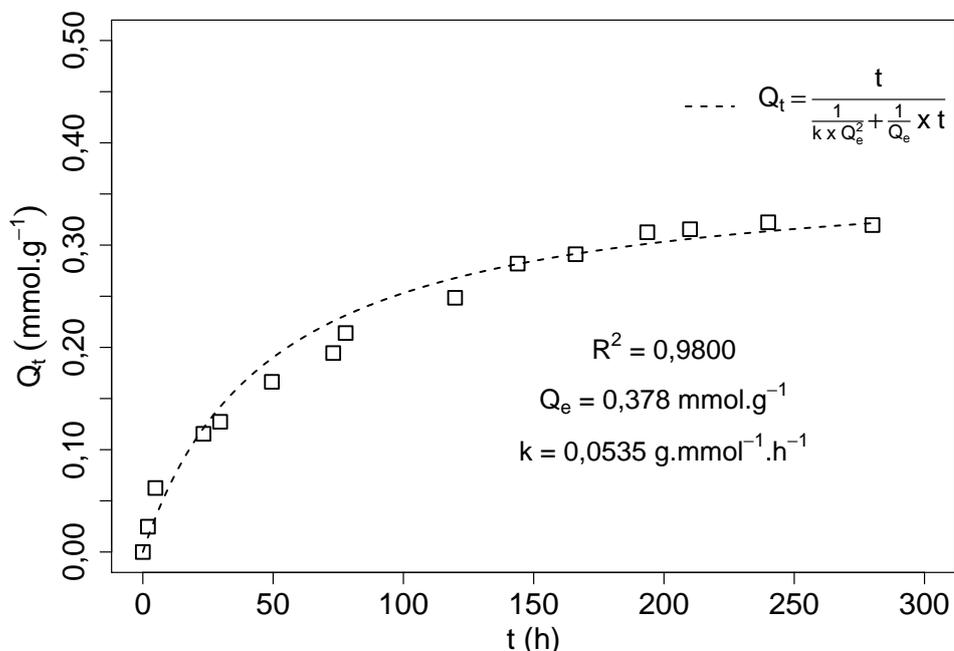


FIGURE 5.13 – Cinétique d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $[DCF]_0 = 0,34$ mmol L⁻¹, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $pH = 7$, $T = 30 \pm 1$ °C

que $Q_e = 0,378$ mmol g⁻¹ et une constante $k = 0,0535$ g mmol h⁻¹ pour l'adsorption de diclofénac. Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint pour $t_e \approx 250$ h.

En comparant avec le chapitre précédent pour l'adsorption du BPA, la constante cinétique d'adsorption du BPA est plus rapide sur la zéolithe DAY que pour le DCF. Le pH est fixé à 7,00 pour l'adsorption. Le diclofénac, à pH 7, possède un caractère plus polaire que le BPA (Log D de 1,82 contre 3,31 à $pH = 7$). Le diclofénac possède par conséquent en théorie une moins grande affinité avec la surface adsorbante hydrophobe de la zéolithe que le bisphénol A, ce qui peut justifier cette diminution de la cinétique d'adsorption pour le diclofénac. Le pKa du BPA est de 9,6 alors que celui du diclofénac est de 4,16. Par conséquent, il est possible de dire que l'ionisation de la molécule de DCF et son caractère moins hydrophobe ont un effet négatif pour son adsorption sur la zéolithe DAY par rapport à l'adsorption du bisphénol A à pH 7.

5.2.2 Isotherme d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY

Une isotherme d'adsorption a été réalisée comme décrit en section 5.1.1. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5.14. Une très bonne corrélation entre le

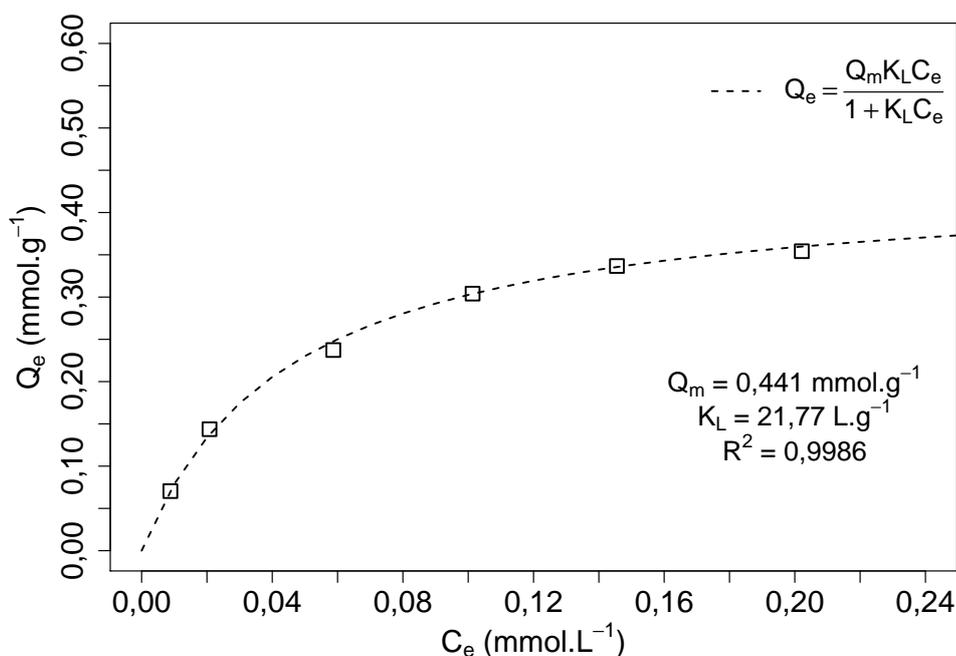


FIGURE 5.14 – Isotherme d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1$ °C

modèle de Langmuir et les résultats expérimentaux est obtenue, avec un $R^2 = 0,9986$. La capacité maximale d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY, selon le modèle, est de $Q_m = 0,441$ mmol L⁻¹ (soit 13 % massique) et $K_L = 21,8$ L g⁻¹. Ces résultats vont nous permettre d'évaluer si la régénération de la zéolithe par les procédés d'oxydation avancée est efficace, et permettent également d'évaluer les propriétés d'adsorption du diclofénac. Nous nous sommes intéressés au volume que peut occuper le diclofénac par rapport au volume poreux du matériau. Le volume molaire de la molécule de diclofénac est de 206,8 cm³ mol⁻¹ (ACD/Labs Percepta Platform - PhysChem Module). Le volume poreux total de la zéolithe DAY est de l'ordre de 0,569 cm³ g⁻¹. Le volume occupé par le diclofénac adsorbé, dans les conditions de $Q_m = 0,441$ mmol g⁻¹, représente 16,02 % du volume poreux total de la zéolithe, soit 39,14 % du volume microporeux (0,235 cm³ g⁻¹). La majorité du volume microporeux de la zéolithe semble par conséquent inoccupée par la molécule de diclofénac.

5.3 Étude de la régénération de la zéolithe DAY par des procédés d'oxydation avancée

Notre but est de mettre en évidence l'influence des procédés d'oxydation avancée pour la régénération de la zéolithe après une phase d'adsorption du diclofénac. Pour atteindre cet objectif, nous avons, d'une part, étudié les capacités d'adsorption du matériau après plusieurs cycles d'adsorption/régénération, et d'autre part, en suivant la présence du DCF sur la zéolithe et dans la phase aqueuse au cours de l'étape de régénération.

Pour ce faire, nous avons mené trois expériences schématisées par la figure 5.15. La première expérience va servir à déterminer la capacité d'adsorption du polluant sur

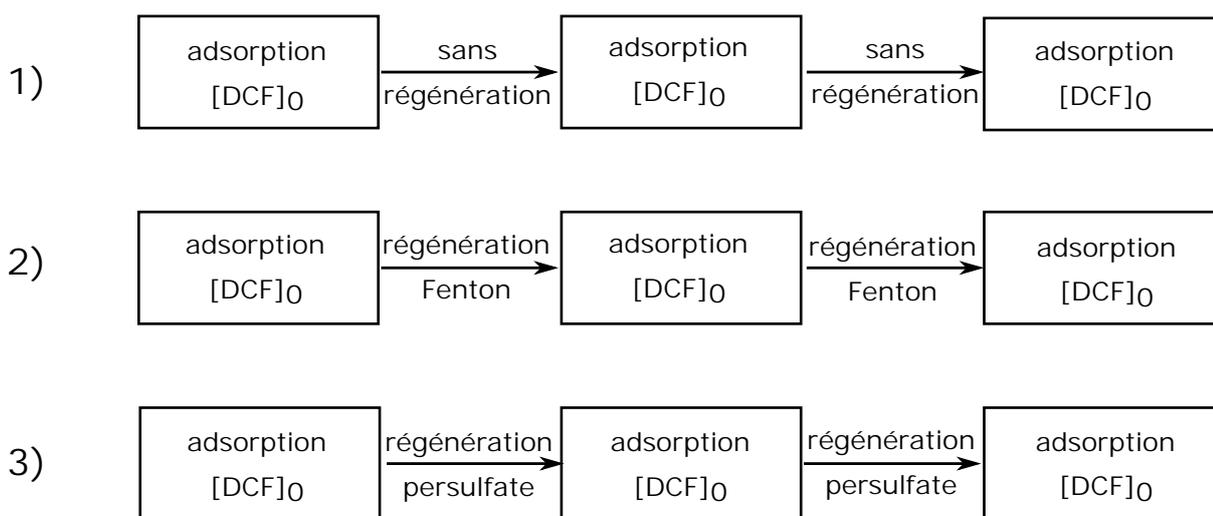


FIGURE 5.15 – Schéma du protocole de régénération de la zéolithe DAY

la zéolithe sans utiliser de méthode de régénération (1). Les deux autres expériences serviront à montrer par comparaison à l'expérience 1, l'impact de l'utilisation des protocoles d'oxydation avancée sur la régénération du matériau (2 et 3). Entre chaque phase d'adsorption, il y a un changement de la solution contenue dans le réacteur. La méthode reprend celle utilisée dans le chapitre précédent.

5.3.1 Isothermes d'adsorption de DCF sur zéolithe DAY sans régénération

Nous avons réalisé des isothermes d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY, sans étapes de régénération entre chaque phase d'adsorption. Dans le chapitre précédent, au paragraphe 4.3.1, nous avons utilisé le terme de quantité d'adsorption cumulée à l'équilibre pour chaque phase. Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats d'adsorption pour chaque phase en ne tenant pas compte de la présence de diclofénac sur la zéolithe DAY (phases 1, 2 et 3). Nous avons ajouté un dernier jeu de données pour lequel, nous avons représenté l'adsorption cumulée du diclofénac à l'équilibre pour les trois phases d'adsorption (cumulée), c'est-à-dire en tenant compte de la présence de DCF sur la zéolithe pour chaque phase d'adsorption. Cette quantité d'adsorption cumulée n'a été faite que pour l'ensemble des phase d'adsorption (phases 1 + 2 + 3). Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés à la figure 5.16 En

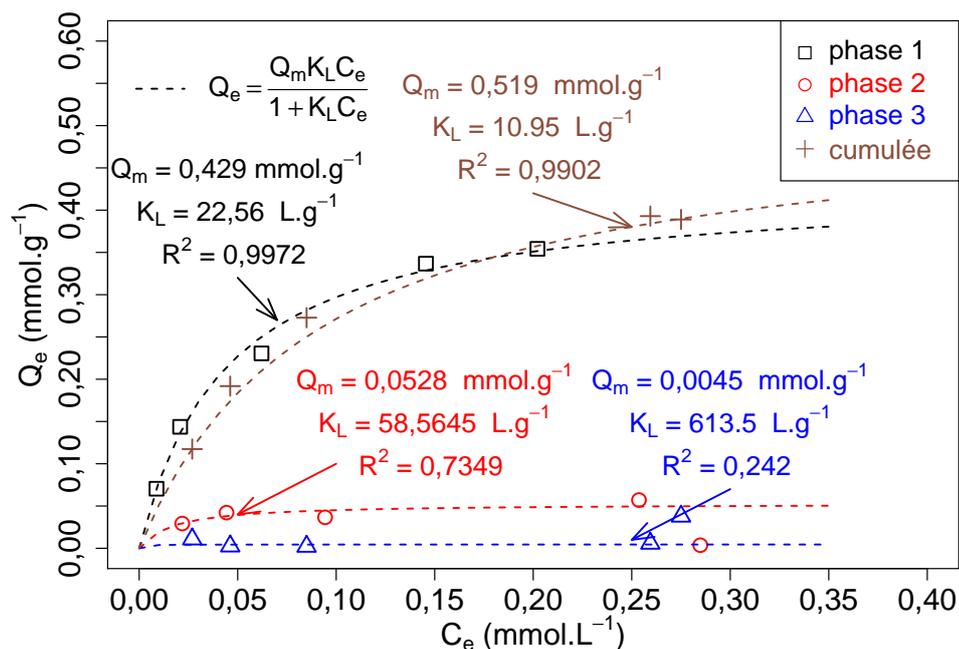


FIGURE 5.16 – Isothermes d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY sur trois phases et cumulées sans régénération : $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1^\circ \text{C}$

commençant l'analyse des résultats par les 3 phases d'adsorption, il apparait que pour la phase 1 $Q_{m P1} = 0,429 \text{ mmol g}^{-1}$, alors que $Q_{m P2} = 0,0528 \text{ mmol g}^{-1}$ pour la phase 2 et $Q_{m P3} = 0,0045 \text{ mmol g}^{-1}$ pour la phase 3. Par conséquent, il y a une saturation progressive de l'adsorbant. En observant les points cumulés, on obtient une bonne

similitude entre l'isotherme de la phase 1 et celle cumulée. Cela semble signifier que dans cette expérience, au contraire de l'étude sur le BPA, l'accumulation du nombre de phases d'adsorption permet de se déplacer par rapport au paramètre C_e , le long de la première isotherme d'adsorption. L'expérience montre donc ici, que l'accumulation du nombre de phase d'adsorption permet de saturer la zéolithe DAY, et que le matériau ne semble plus posséder de forte capacité d'adsorption significative après une phase d'adsorption sans régénération.

5.3.2 Isothermes d'adsorption de DCF sur zéolithe DAY avec régénération

5.3.2.1 Régénération par les radicaux HO•

Dans cette expérience, contrairement au cas précédent, entre chaque phase d'adsorption, il va être appliqué un procédé de régénération dans les conditions détaillées au paragraphe 5.1.2. Nous avons exploité les résultats en considérant que la phase de régénération avait éliminé la totalité du diclofénac de la surface de la zéolithe et par conséquent, qu'il n'était plus présent sur la zéolithe lors de la phase d'adsorption (isothermes phases 1, 2 et 3). Nous avons additionné à cela, la représentation de l'isotherme cumulée, pour illustrer la différence avec l'expérience précédente (sans régénération), si nous considérons que le diclofénac est toujours présent sur la zéolithe. La figure 5.17 présente les résultats obtenus. Les capacités Q_m d'adsorption du DCF obtenues pour les différentes phases d'adsorption ($Q_{m\ P1} = 0,639\text{ mmol g}^{-1}$, $Q_{m\ P2} = 0,4592\text{ mmol g}^{-1}$, $Q_{m\ P3} = 0,126\text{ mmol g}^{-1}$) montrent une nette augmentation des capacités maximales d'adsorption par rapport à l'expérience sans régénération (une comparaison détaillée des Q_m sera faite au paragraphe 5.3.2.4). Il apparaît que l'accumulation de cycle d'adsorption/régénération entraîne tout de même une diminution des Q_m . La régénération du matériau semble par conséquent partielle et peut être due à une désorption incomplète des molécules adsorbées. Pour les phases d'adsorption cumulées (en considérant la présence de DCF sur la zéolithe), il apparaît ici une très nette augmentation de l'isotherme qui ne correspond plus à la phase d'adsorption 1. Par conséquent, il apparaît ici très clairement, un impact significatif des radicaux HO• pour la régénération de sites d'adsorption de la zéolithe.

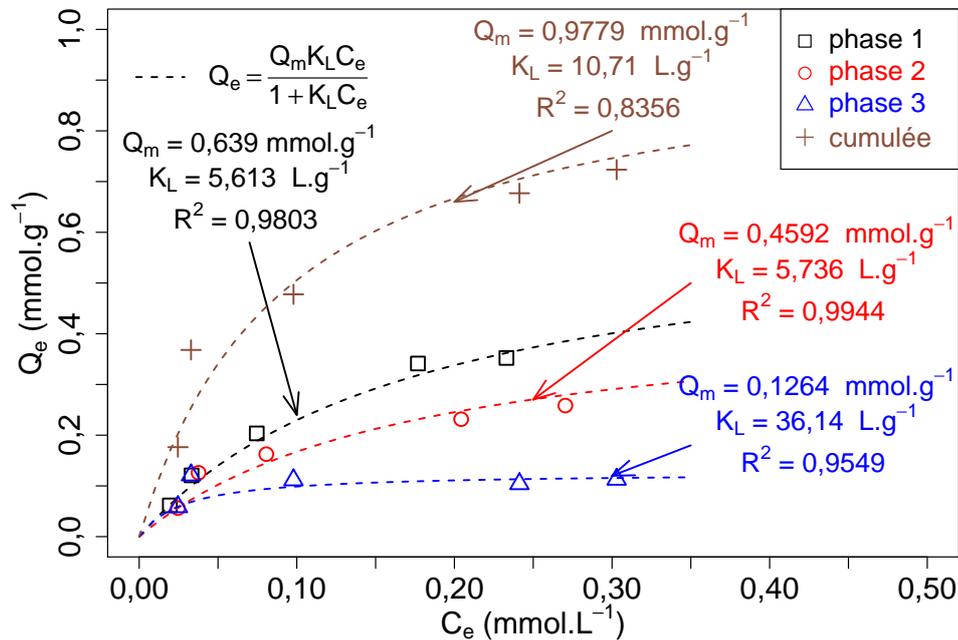


FIGURE 5.17 – Isothermes d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY sur trois phases avec régénération par HO• : pour l'adsorption $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1$ °C ; pour la régénération $[H_2O_2] = 10$ mmol L⁻¹, $[FeSO_4] = 1$ mmol L⁻¹ et $pH = 3$

5.3.2.2 Régénération par Fenton avec catalyseur Fe(II)-EDDS

Nous avons discuté dans la première partie de ce chapitre de l'emploi d'un complexe Fe-EDDS adsorbable par la zéolithe pour rapprocher la production des radicaux HO• de la molécule adsorbée. Nous avons démontré que la zéolithe est capable d'adsorber ce complexe. Et, nous allons étudier l'impact de la localisation de la formation du radical HO• dans la porosité de la zéolithe.

Dans cette expérience nous avons préalablement adsorbé le complexe Fe(II)-EDDS sur la zéolithe. La capacité d'adsorption à l'équilibre du matériau est de $Q_e = 0,712$ mmol g⁻¹. Puis, la zéolithe-[Fe-EDDS] (DAY-[Fe-EDDS]) a été étudiée dans les expériences de régénération, dans les conditions expérimentales précédemment décrites. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour $pH = 7$. La phase de régénération a été réalisée pour $pH = 3$ (ajusté par H₂SO₄) et pour $pH = 7$.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont présentées sur la figure 5.18 et les valeurs ajustées des paramètres du modèle de Langmuir sont présentées dans le tableau 5.2. Il apparaît ainsi une légère perte de la capacité d'adsorption du DCF sur la DAY-[Fe-EDDS] (25 % à 35 % par rapport à l'isotherme sans complexe préadsorbé). Cela

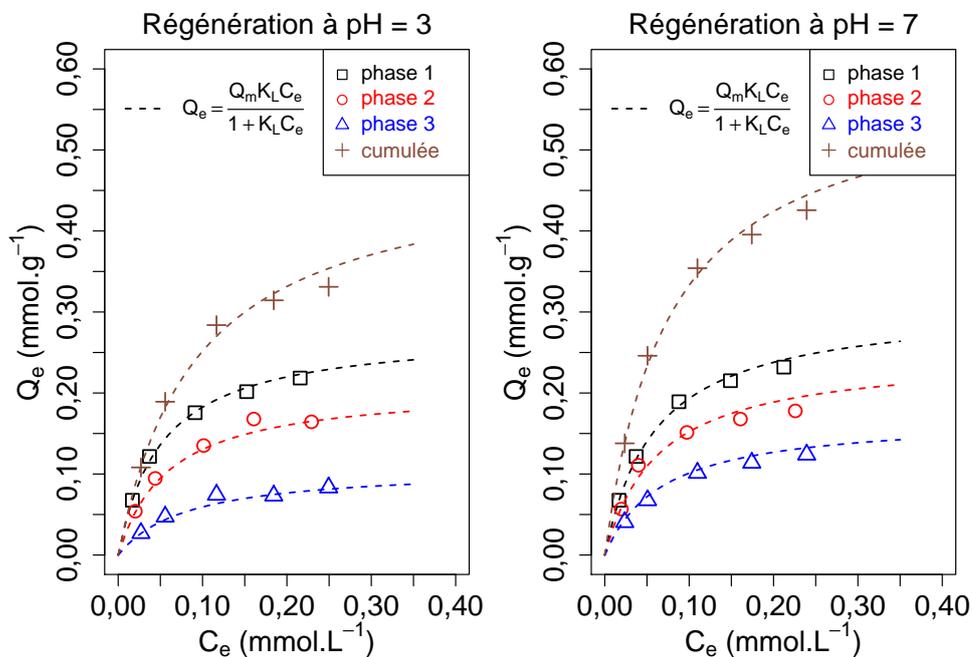


FIGURE 5.18 – Isothermes d'adsorption du DCF pour la zéolithe DAY sur trois phases avec régénération par réaction de Fenton : $m_{DAY-[Fe-EDDS]} = 0,5 \pm 0,02$ g, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, et $T = 30 \pm 1$ °C ; pour la régénération $[H_2O_2] = 10$ mmol L⁻¹, $Q_{Fe-EDDS} = 0,712$ mmol/g_{DAY}, $pH = 3$ ou 7 , et $t = t_e$

Tableau 5.2 – Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir pour zéolithe DAY-[Fe-EDDS]

<i>pH</i>	Phase	Q_m (mmol g ⁻¹)	K_L	R^2 (L g ⁻¹)
3	1	0,2764	19,43	0,9970
	2	0,2079	16,77	0,9983
	3	0,1082	12,17	0,9891
	cumulée	0,4855	10,76	0,9952
7	1	0,3089	16,73	0,9984
	2	0,2483	15,82	0,9739
	3	0,1709	14,58	0,9889
	cumulée	0,583	13,26	0,9961

peut être expliqué par la présence dans la porosité du matériau du complexe Fe(II)-EDDS, occupant déjà une certaine quantité de sites d'adsorption. Il semble, comme dans le cas précédent, qu'après régénération, la zéolithe DAY-[Fe-EDDS] parviennent à récupérer des propriétés d'adsorption. Pour mieux interpréter les résultats, la figure 5.19 fait le rapport entre le Q_m de chaque phase et celui de la première phase d'adsorption pour chaque expérience. La figure montre que, quel que soit le pH de travail,

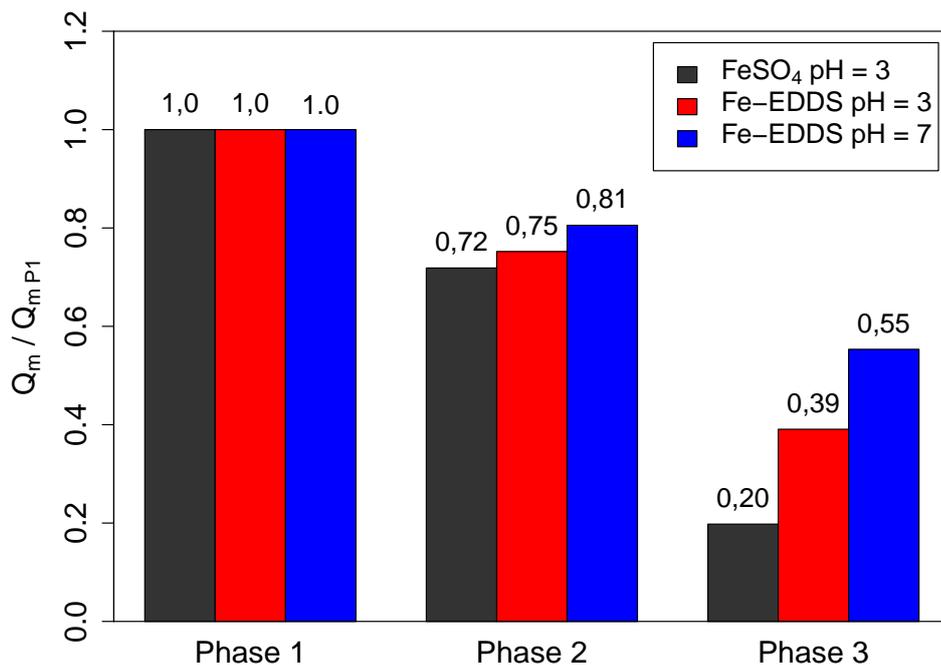


FIGURE 5.19 – Comparaison de la régénération de la zéolithe par la réaction de Fenton avec ou sans Fe-EDDS à pH = 3 et 7.

l'emploi de la zéolithe DAY-[Fe-EDDS] permet de minimiser les pertes de capacités d'adsorption. L'expérience montre aussi que si pour la phase 2, la régénération du matériau semble similaire, environ 80 %, la diminution du rapport $Q_m/Q_{m P1}$ est effective pour l'ensemble des expériences. La diminution semble moins grande pour l'expérience à $pH = 7$. Les résultats obtenus montrent que la localisation de la formation du radical HO^\bullet possède un certain impact sur la régénération du matériau, le rapprochement permet notamment pour la phase 3 d'augmenter la régénération du matériau, mais ne permet pas une régénération complète de la zéolithe. Il semble que la dégradation du DCF ou l'oxydation de la zéolithe puisse expliquer ces limitations de capacité d'adsorption. Il faut aussi relever que l'adsorption du complexe Fe-EDDS ajoute des molécules oxydables dans la porosité de la zéolithe, molécules qui vont aussi être

dégradées par les radicaux HO• et la possibilité de libérer des sites d'adsorption préalablement occupés par ce complexe.

5.3.2.3 Régénération par les radicaux SO₄•⁻

Le même type d'étude a été mené, mais en utilisant la formation des radicaux SO₄•⁻ pour régénérer la zéolithe DAY. Nous avons, là aussi, utilisé la même méthode de traitement des résultats expérimentaux. La figure 5.20 présente les résultats obtenus. Comme pour la régénération par HO•, un net regain de capacité d'adsorption

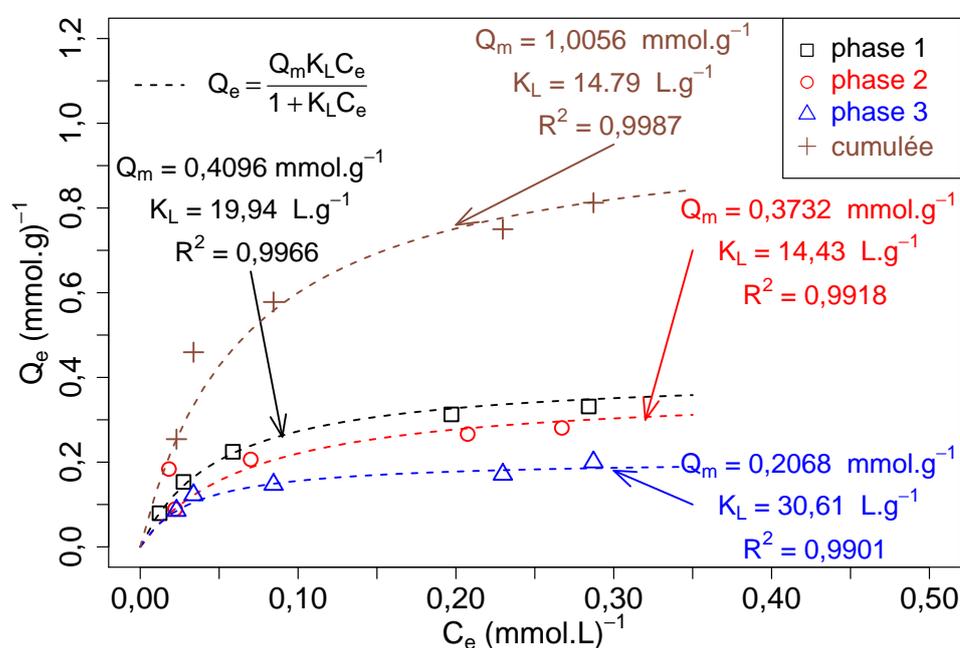


FIGURE 5.20 – Isothermes d'adsorption du DCF sur la zéolithe DAY sur trois phases avec régénération par SO₄•⁻ : pour l'adsorption $m_{DAY} = 0,5 \pm 0,02$ g, $V = 2$ L, $Q = 140$ L h⁻¹, $pH = 7$ et $T = 30 \pm 1$ °C ; pour la régénération $[Na_2S_2O_8] = 10$ mmol L⁻¹, $V = 2$ L et $T = 30 \pm 1$ °C

est observé après la phase de régénération. Pour la phase d'adsorption 1, la capacité maximale est $Q_{m P1} = 0,4096$ mmol g⁻¹ alors que lors de la phase d'adsorption 2, cette valeur diminue seulement de 9 % et de 50,5 % pour la phase 3. Il semble, que la formation de radicaux SO₄•⁻ permet de libérer des sites d'adsorption pour la zéolithe, mais aussi qu'il y a une limite de la régénération de la zéolithe. La diminution plus marquée au cours de la phase 3 montre bien que la zéolithe sature peu à peu en polluant.

Les capacités Q_m d'adsorption du DCF obtenues pour les différentes phases d'adsorption ($Q_{m P1} = 0,639$ mmol g⁻¹, $Q_{m P2} = 0,4592$ mmol g⁻¹, $Q_{m P3} = 0,126$ mmol g⁻¹)

montrent une diminution avec l'accumulation des phases d'adsorption. Cependant, si on compare les Q_m (ce qui sera fait plus en détail au paragraphe 5.3.2.4), il apparaît que la diminution de la capacité maximale d'adsorption selon Langmuir, diminue bien plus lentement (surtout pour la phase d'adsorption 2) que pour la zéolithe DAY non régénérée. Pour l'adsorption cumulée (en considérant la présence de DCF sur la zéolithe), il apparaît ici une très nette augmentation de l'isotherme qui ne correspond plus à la phase d'adsorption 1. Par conséquent, il apparaît ici très clairement, un impact significatif des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pour la régénération de sites d'adsorption du matériau zéolithe.

5.3.2.4 Comparaison des capacités maximales d'adsorption selon le modèle de Langmuir pour la zéolithe avec et sans régénération

Le modèle de Langmuir permet une comparaison globale des différentes expériences, avec les capacités maximales d'adsorption Q_m . Les résultats sont exprimés en $\frac{Q_m}{Q_{m, P1}}$ et les résultats sont représentés sur la figure 5.21. La figure montre bien l'impact

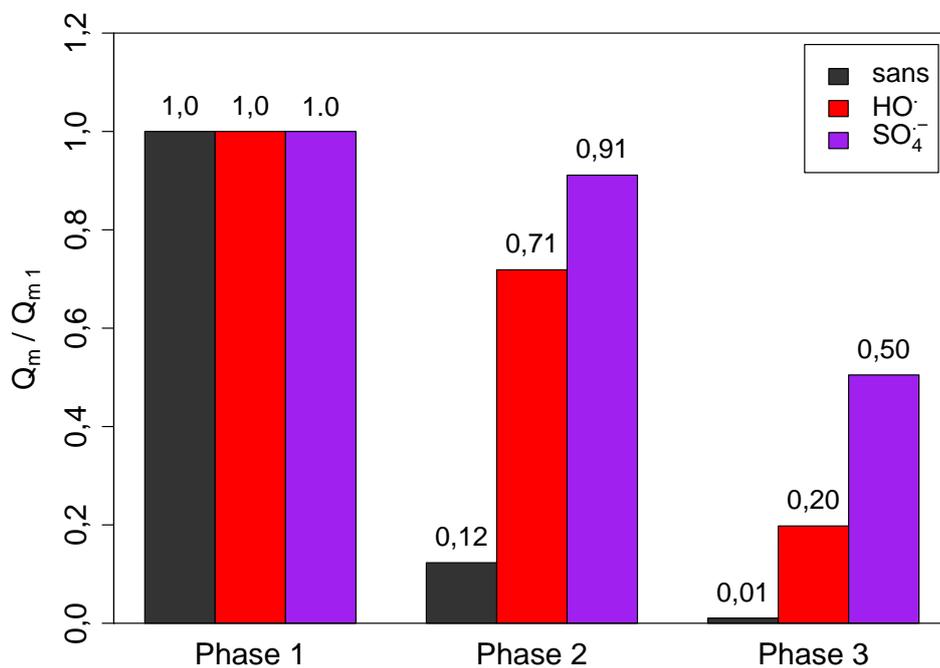


FIGURE 5.21 – Comparaison des $Q_m/Q_{m, P1}$ selon le modèle de Langmuir pour les différentes isothermes d'adsorption : sans régénération (sans), régénération par Fenton (HO^{\bullet}) et régénération par persulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)

des méthodes d'oxydation avancée sur la régénération du matériau. Ainsi, sans mé-

thode de régénération, la zéolithe perd 88 % de capacité d'adsorption lors de la phase 2 et 99 % pour la phase 3. En comparaison, la régénération par les radicaux HO• permet de récupérer 71 % des capacités d'adsorption de la phase 1 lors de la deuxième phase d'adsorption et 20 % lors de la phase 3. Ces résultats montrent d'une part que le radical HO• formé en solution parvient à la libération de sites d'adsorption occupés par le DCF. Néanmoins, la régénération n'est pas complète, et les performances diminuent avec l'accumulation du nombre de phases de régénération. D'après la bibliographie cela peut provenir de la dégradation de la surface adsorbante ou de la dégradation des composés qui vont rester dans la porosité et occuper des sites [17, 370].

Si nous comparons les méthodes de régénération par radicaux HO• et par radicaux SO₄•⁻, il apparaît que le radical sulfate parvient à mieux régénérer la zéolithe. Cela ne semble pas provenir de la réactivité du radical hydroxyle, car ce dernier possède une cinétique de dégradation et de minéralisation du diclofénac plus élevée que le radical sulfate. Le radical sulfate est formé par l'énergie thermique très diffuse dans un milieu tandis que les radicaux hydroxyle sont formés par la rencontre de HO• et de Fe²⁺. De plus, il faut que ces espèces soient formées à proximité de la molécule adsorbée ou qu'elle puisse y accéder. Dans cette logique, le radical sulfate est plus intéressant avec une durée de vie plus longue [371] et diffusera par conséquent pendant un temps plus élevé dans le matériau. Il est aussi intéressant d'observer que, par rapport à l'expérience précédente sur l'EDDS (cf. figure 5.19), les proportions de régénération du matériau par rapport à Q_m sont similaires entre le radical sulfate et le complexe Fe-EDDS. Il est délicat de pouvoir interpréter des mécanismes en suivant seulement des rapports de capacité d'adsorption, mais cela tend à confirmer que la localisation de la réaction est une donnée importante pour la performance de la régénération de la zéolithe DAY. La limitation de la régénération de la zéolithe DAY aurait pu aussi être due au pH acide de travail pour la phase de régénération ($pH = 3$) qui peut entraîner une précipitation du DCF (faible solubilité) dans la porosité de la zéolithe. Cependant, les performances de régénération à $pH = 7$ (forte solubilité du DCF) semblent écarter cette hypothèse.

L'expérience a démontré l'efficacité des procédés d'oxydation avancée pour retrouver des capacités d'adsorption après régénération. Le matériau et la phase aqueuse au cours de l'étape de régénération vont être analysés le matériau et la phase aqueuse au cours de l'étape de régénération pour caractériser la présence du DCF et des sous-produits de dégradation sur la zéolithe et dans la phase aqueuse.

5.3.3 Caractérisation de la désorption du DCF de la zéolithe DAY

Les résultats d'adsorption brute du DCF précédemment présentés ont permis de comprendre que la formation d'espèces radicalaires dans le milieu permet de retrouver des capacités/sites d'adsorption sur la zéolithe, mais que l'effet reste limité avec le nombre de cycles d'adsorption. Nous allons maintenant chercher à comprendre comment évolue la molécule de DCF adsorbée lors de l'étape de régénération.

5.3.3.1 Analyse DRIFT de la zéolithe avant et après régénération

Une analyse DRIFT (méthode analytique, cf. section 2.1.1.10) de l'échantillon est réalisée pour : le matériau vierge (zéolithe DAY), du DCF adsorbé sur la zéolithe DAY, de la zéolithe après 1 étape de régénération par Fenton (régénération HO^\bullet) ou par persulfate (régénération $\text{SO}_4^{\bullet-}$). La figure 5.22 montre les différents spectres obtenus. Comme dans le cas précédent (cf. paragraphe 4.3.3.2), peu d'informations peuvent

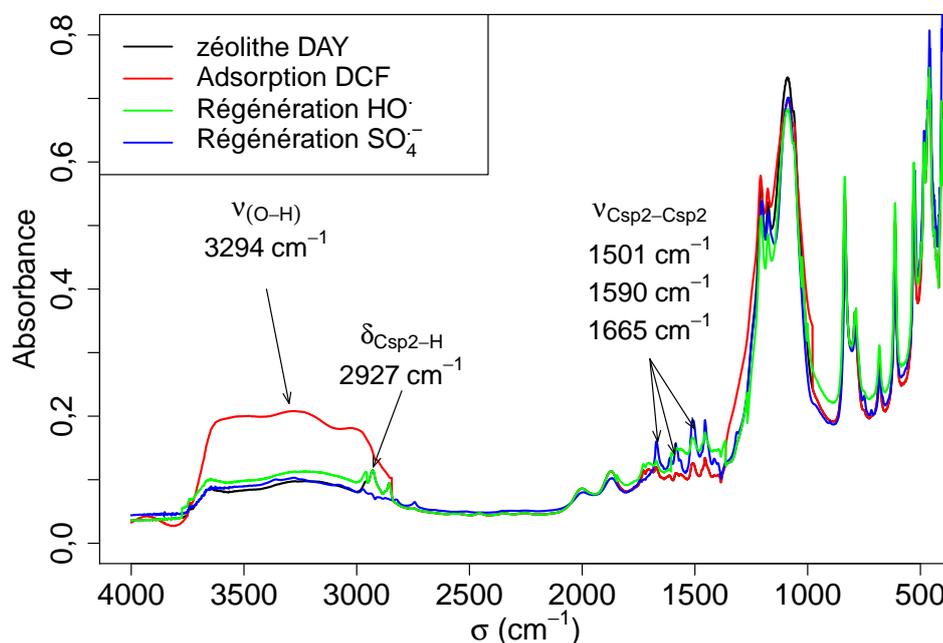


FIGURE 5.22 – Spectres DRIFT d'échantillons pour la régénération de la zéolithe à 1% dans du KBr : zéolithe vierge (DAY), DCF adsorbé sur la zéolithe, zéolithe après une étape de régénération par Fenton ou persulfate

être tirées du domaine $\sigma = 1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Nous nous sommes donc concentrés sur le reste du spectre, qui possède une large bande correspondant aux vibrations de va-

lence de la liaison $-H$ d'un alcool (ν_{O-H}) pour l'échantillon (DCF). Il est intéressant d'observer que cette bande disparaît complètement après l'étape de régénération. Le diclofénac contenu dans la porosité semble par conséquent se dégrader. Il est cependant étonnant d'observer que cette bande disparaît complètement alors que les sous-produits de dégradation du diclofénac possèdent aussi des groupements alcool (cf. figure 5.4). Il est par contre plus délicat d'analyser la bande $\delta_{C_{sp2}-H}$ qui augmente après l'étape de régénération par Fenton. Cela pourrait être l'indication de la formation de sous-produit de dégradation restant dans la porosité de la zéolithe et présentant des groupements $C-H$ et pouvant correspondre à plusieurs molécules du schéma réactionnel proposé à la section 5.1.3.2 (figure 5.4) et liée à l'oxydation du cycle aromatique. Une dernière bande apparaît uniquement après l'étape de régénération que ce soit par Fenton ou persulfate, à $\nu_{C_{sp2}-C_{sp2}}$ de la double liaison $C=C$ aromatique. Cela rejoint l'analyse précédente, parmi les sous-produits de dégradation du diclofénac apparaissent des cycles aromatiques. Il semble tout de même étonnant que cette bande ne soit pas apparue après l'adsorption du diclofénac sur la zéolithe DAY. Il est important de relever que la zéolithe ne s'est pas oxydée par le procédé de régénération (similitude avec l'échantillon vierge).

L'analyse conclut d'une part, sur la désorption du diclofénac de la porosité de la zéolithe DAY et, d'autre part, sur l'oxydation du diclofénac. Elle montre aussi la présence de sous-produits de dégradation encore présents dans la porosité de l'échantillon après adsorption.

5.3.3.2 Analyse de la phase aqueuse par UPLC-UV, chromatographie ionique et COT-mètre durant étape de régénération par Fenton

Des prélèvements ont été effectués durant la première phase de régénération par le procédé Fenton. L'objectif est de pouvoir mettre en évidence la présence de composé dans la phase aqueuse issue de la dégradation du DCF dans la porosité de la zéolithe DAY. Les prélèvements ont été effectués pour le réacteur $[DCF]_0 = 0,34 \text{ mmol L}^{-1}$ qui à l'équilibre, a donné une capacité d'adsorption sur la zéolithe de $Q_e = 0,352 \text{ mmol g}^{-1}$. L'échantillon a été injecté en UPLC-UV, en chromatographie ionique et en COT-mètre. L'analyse par UPLC-UV a mis en évidence la présence d'un pic non identifié possédant un temps de rétention $t_r = 0,811 \text{ min}$ et étant par conséquent moins retenu que le DCF ($t_r = 3,8 \text{ min}$) sur la colonne UPLC (détection à $\lambda = 230 \text{ nm}$) et pouvant être par conséquent plus polaire. L'analyse par chromatographie ionique n'a pas mis en évidence la

présence d'espèces ioniques. L'analyse par COT-mètre a été complétée par le calcul théorique de carbone organique dissous présent initialement dans l'échantillon et qui pourrait, s'il est désorbé en totalité (sans minéralisation) donner une concentration en solution de $[\text{COD}]_{\text{theo}} = 29,6 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ (méthode de calcul du COD théorique en annexe C.2). L'ensemble de ces informations a permis d'obtenir la figure 5.23. Pour les points expérimentaux UPLC-UV, une courbe de régression non-paramétrique NP a été ajoutée. La figure, que ce soit pour le suivi du COD ou de l'aire du pic, donne une augmen-

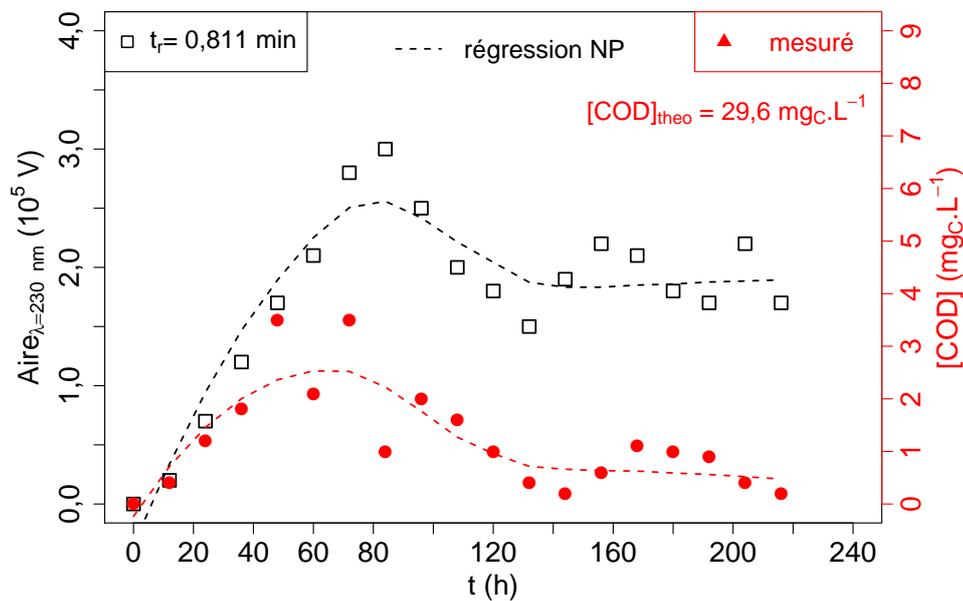


FIGURE 5.23 – Analyse de la phase aqueuse (UPLC-UV + COT-mètre) durant la première phase de régénération par Fenton : $Q_e = 0,352 \text{ mmol g}^{-1}$ et $[\text{COD}]_{\text{theo}} = 29,6 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$

tation de la quantité détectée de 0 à 70 h de régénération. Par la suite, la concentration diminue peu à peu et se stabilise. Il est intéressant de relever cette similitude dans la phase aqueuse. Pour le cas du COD mesuré, il est détecté en solution des concentrations relativement faibles ($[\text{COD}] = 0 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ à $4 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$). Ces valeurs sont donc éloignées du $[\text{COD}]_{\text{theo}}$ précédemment déterminé. Cela peut être expliqué par, d'une part, une minéralisation des composés dans le réacteur à cause des conditions d'oxydation avancée utilisées pour la régénération. Cela peut entraîner la minéralisation des composés désorbés du matériau. D'autre part, une réadsorption des composés à la surface de la zéolithe est possible [6]. L'expérience a permis de montrer la présence d'au moins un sous-produit dans la phase aqueuse durant l'étape de régénération du matériau. Nous allons dans le paragraphe suivant tenter de développer une méthode

pour l'extraction des composés adsorbés restant sur la zéolithe après une étape de régénération.

5.3.3.3 Extraction par solvant du DCF sur la zéolithe

L'analyse de la phase aqueuse a, jusqu'à présent, permis de mettre en évidence la présence de nouvelles molécules sans pour autant pouvoir les identifier. Nous nous retrouvons dans la même situation que pour le bisphénol A avec l'observation d'adsorption et désorption compétitive des molécules. Des protocoles d'extraction par solvant pour récupérer les molécules ayant pu réagir dans la porosité ont été mis en oeuvre. Les résultats obtenus sont écrits dans le tableau 5.3.

Sur des cylindres ($n = 8$) extrudés de zéolithe ($m_{DAY} = 1,0 \text{ g}$), il a été adsorbé du DCF ($[\text{DCF}]_0 = 0,34 \text{ mmol L}^{-1}$) qui à l'équilibre, ont donné une capacité d'adsorption sur les zéolithes de $Q_e = 0,389 \text{ mmol g}^{-1}$. Chaque cylindre a été récupéré et mis à l'étuve pour être séché à $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Chaque échantillon est ensuite pesé pour déterminer la masse de DCF dans la zéolithe (on suppose ici que la quantité de DCF adsorbé est homogène sur l'ensemble des cylindres de zéolithes). Chaque cylindre est ensuite pris et mis dans un erlenmeyer de 100 mL contenant un solvant (dilué dans de l'eau ultra pure sauf pour le toluène) pour procéder à l'extraction du DCF adsorbé vers le solvant. Plusieurs prélèvements sont effectués au cours du temps et analysés par UPLC-UV ($\lambda = 280 \text{ nm}$) pour pouvoir quantifier la part de DCF désorbé dans le fluide. Les prélèvements ont été effectués jusqu'à ne plus obtenir de variation de concentration dans le fluide soit ici $t = 48 \text{ h}$. Les résultats expérimentaux et les conditions expérimentales sont décrits dans le tableau 5.3. Les résultats de l'extraction n'ont permis d'extraire qu'une faible quantité de DCF présent sur la zéolithe DAY. Cela est trop peu pour pouvoir utiliser cette méthode pour accéder à davantage d'informations comme les sous-produits de dégradation encore présents dans la porosité, ou s'il reste du diclofénac dans la porosité de la zéolithe après une étape de régénération. L'expérience n'a pas pu aboutir et permis d'obtenir une méthode pour l'extraction du DCF de la zéolithe DAY. Il aurait été nécessaire de mener plus loin l'expérimentation et d'essayer d'autres techniques (extraction sous-vide, sonication, ...).

Tableau 5.3 – Résultats de l'extraction par solvant du diclofénac de la zéolithe DAY : $Q_e = 0,389 \text{ mmol}_{\text{DCF}} \text{ g}_{\text{DAY}}^{-1}$ (MeOH : méthanol, ACN : acétonitrile, DMSO : diméthylsulfoxyde, $[\text{DCF}]_{\text{aq}}$ en phase aqueuse, $[\text{C}]$: concentration solvant)

Solvant	Sol. ^a (mM)	[C] (mM)	<i>t</i> (h)	<i>V</i> (L)	<i>m</i> ^c (g)	$[\text{DCF}]_{\text{aq}}$ (mM)	T (%)
MeOH	0,12 [372]	2,0	48	0,1	0,117	0,080	17,7
ACN	0,03 < [372]	2,0	48	0,1	0,118	0,071	15,4
DMSO	0,46 [373]	2,0	48	0,1	0,124	0,030	6,2
H ₂ SO ₄	0,08 [357]	2,0	48	0,1	0,121	0,021	4,5
NaOH	6,0 [357]	2,0	48	0,1	0,117	0,132	32,2
Toluène	0,03 < [372]	9,3 ^b	48	0,1	0,107	0,036	8,6

^a Solubilité

^b produit commercial pur (non dilué dans l'eau)

^c masse adsorbant

5.4 Conclusion

Le chapitre précédent avait permis de développer la méthode de régénération par procédé d'oxydation avancée de la zéolithe DAY pour le bisphénol A. Il avait également été abordé des hypothèses de travail sur la régénération de la zéolithe par les espèces radicalaires. Ce chapitre a permis de confirmer ces hypothèses et de mettre en évidence l'impact du procédé d'oxydation avancée sur les capacités maximales d'adsorption selon Langmuir Q_m . Ainsi sans régénération, il est apparu que ce Q_m diminue fortement après la première phase d'adsorption. Au contraire, lors de l'application d'un procédé d'oxydation avancée pour la génération de HO[•] ou SO₄^{•-}, le Q_m diminue, mais reste à une valeur proche de la première phase d'adsorption. Il est cependant observé que pour la phase d'adsorption 3, le Q_m diminue fortement tout en restant bien supérieur à celui obtenu sans régénération. L'expérience a ainsi montré la régénération partielle du matériau. Nous avons également expérimenté le rapprochement de la formation des radicaux HO[•] par l'adsorption sur la zéolithe DAY du complexe Fe-EDDS. Les résultats ont montré une augmentation du Q_m très notable pour la phase d'adsorption 3, c'est-à-dire après 2 phases de régénération. La localisation de la formation du radical HO[•] semble par conséquent un élément important pour l'efficacité de la régénération de l'adsorbant. Cela rejoint les observations faites, en utilisant le radical SO₄^{•-}. Il semble que la limitation de la régénération de la zéolithe DAY soit due à la désorption du diclofénac ou de ses sous-produits de dégradation de la porosité de la zéolithe DAY. Les analyses de la caractérisation de la désorption du diclofénac (DRIFT, UPLC-UV, COT-mètre) semble montrer que le diclofénac n'est plus

présent dans la zéolithe DAY. Aucune modification de la surface de la zéolithe après régénération (oxydation de la surface) n'est observée. Cependant l'empreinte (DRIFT) indique qu'à la surface du matériau, des groupements chimiques correspondent aux sous-produits de dégradation du diclofénac non désorbé. L'expérience semble donc montrer que les limites de régénération de la zéolithe sont la présence sur les sites d'adsorption de résidus de dégradation du diclofénac. Il serait cependant nécessaire de trouver d'autres méthodes de caractérisation de la désorption du diclofénac et de ses sous-produits de dégradation pour confirmer cette hypothèse (extraction des molécules, imagerie, RMN). Nous avons donc utilisé ici, l'adsorption de Fe-EDDS pour rapprocher la formation du radical, de la molécule adsorbée. Cependant, cette méthode possède l'inconvénient de diminuer les propriétés d'adsorption du diclofénac sur la zéolithe et d'entraîner une compétition d'adsorption de molécules (polluant + catalyseur Fe-EDDS) dans la porosité de la zéolithe. Dans le chapitre suivant, nous allons explorer la possibilité d'imprégner le catalyseur ferreux, par échange ionique, dans la zéolithe.

ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DE ZÉOLITHES IMPRÉGNÉES EN FER PAR LA RÉACTION DE FENTON

Il a été montré, aux chapitres précédents, que la génération de radicaux HO[•] par voie chimique (Fenton) ne permet pas d'assurer une régénération suffisante de la zéolithe. Cela pourrait être lié au fait que la production de radicaux HO[•] s'effectue en solution par réaction de H₂O₂ avec Fe²⁺. La réactivité de ces composés a lieu essentiellement sur la surface externe de la zéolithe, et de façon moins importante au sein de la porosité. Un des moyens de pallier à cette problématique consisterait à ce qu'il y ait du fer présent dans la structure poreuse de la zéolithe afin de générer les radicaux hydroxyle au plus proche des sites d'adsorption. Au cours de ce travail, les résultats récemment publiés par Georgi *et al.* [374] ont montré la potentialité de zéolithes imprégnées pouvant être utilisées comme matériaux adsorbants permettant de capter des micropolluants et comme catalyseur pour des réactions de type Fenton/Feton-like. Après avoir établi un contact avec le département d'ingénierie environnemental du Centre Helmholtz pour la recherche environnementale de Leipzig (UFZ), une collaboration de 4 mois a été réalisée au sein de l'équipe de recherche du Dr. Anett Georgi. Le but de cette collaboration a été de travailler sur l'imprégnation de fer dans la zéolithe DAY. L'intérêt était de déterminer l'influence de l'imprégnation, et donc l'influence du rapprochement du catalyseur Fenton de la molécule adsorbée (autre que par la voie de l'adsorption d'un complexe volumineux Fe-EDDS vue au chapitre précédent), sur la capacité de régénération de l'adsorbant dans le traitement du diclofénac (DCF) par adsorption/oxydation. Dans ce cadre, d'autres zéolithes ont été étudiées pour augmenter le nombre de données sur la méthode de régénération et comprendre l'influence des caractéristiques physico-chimiques du matériau sur son imprégnation avec du fer. Dans un premier temps, l'imprégnation du fer dans la zéolithe a été carac-

térisée pour évaluer la quantité et la nature du fer dans la zéolithe. Dans un deuxième temps, ces matériaux zéolithe-Fe (Z-Fe) synthétisés ont été utilisés dans les conditions de Fenton (en présence de H_2O_2) pour déterminer les cinétiques de dégradation de H_2O_2 et la quantité de radicaux HO^\bullet produits. Dans un troisième temps, les adsorbants synthétisés ont été utilisés dans le traitement de diclofénac et des cycles d'adsorption/régénération par oxydation ont été réalisés pour évaluer la régénération du matériau ainsi que la minéralisation des composés adsorbés.

6.1 Préparation et caractérisation des zéolithes imprégnées en fer

Dans cette section, les protocoles pour l'imprégnation en fer de quatre zéolithes (DAY, FAU100, FAU55, BEA) vont être présentés, l'analyse et la caractérisation de ces matériaux. Les caractéristiques de ces matériaux sont données dans le tableau 6.1 situé en section 6.1.2.1. Ces adsorbants ont été choisis après un travail préliminaire, qui a démontré qu'ils permettaient de bien adsorber le diclofénac. De plus, ces zéolithes possèdent des caractéristiques, comme le rapport Si/Al ou leur structure poreuse, différentes. Ces critères pourront servir à comprendre leurs influences sur l'imprégnation en Fer de la zéolithe et sur sa régénération. Contrairement aux expériences des chapitres précédents, les zéolithes sont ici réduites en poudre fine, avec une granulométrie comprise entre $100 < \varnothing \leq 400 \mu m$, afin de pouvoir mieux maîtriser la quantité de zéolithe dans les expériences et d'avoir des cinétiques d'adsorption rapides.

6.1.1 Protocole expérimental pour l'imprégnation en fer de la zéolithe

Pour pouvoir imprégner une zéolithe par du fer, il a été utilisé un protocole expérimental développé au sein de l'équipe du Dr. Anett Georgi [17]. Pour introduire le catalyseur métallique dans la zéolithe, la capacité de la zéolithe à substituer des cations (échange Na^+ , Fe^{2+}) a été mise à profit. Ainsi, le fer sera présent dans la zéolithe, sous la forme d'ions ferriques isolés ou pontés par des molécules d'oxygène dans la porosité, et d'oxydes de fer à la surface externe du matériau. Le fer est ajouté en grande quantité dans la solution (7 g de $FeSO_4$ pour 25 g de zéolithe) pour permettre l'échange

ionique de Fe^{2+} dans la zéolithe pour un temps d'équilibre (24 h à 80°C) [375]. Les différentes étapes du protocole d'imprégnation se sont déroulées sur quatre jours de manipulation :

1. (a) dans un ballon rond, ajouter 25 g de zéolithe + 250 mL d'eau distillée
(b) passer le ballon 15 min aux ultrasons pour bien homogénéiser la solution
(c) ajuster le pH à 3 (pour éviter la précipitation du fer en solution) à l'aide d'une solution de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol L}^{-1}$
(d) faire barboter la solution avec de l'azote pendant 30 min pour purger l'oxygène dissous de la solution et ainsi éviter une oxydation du Fe^{2+} en solution
(e) vérifier que la solution est à $pH = 3$ et ajuster si besoin
(f) ajouter dans le ballon 7 g de $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$ à 99,5 % de pureté
(g) mettre le ballon avec une colonne réfrigérante dans un bain d'huile sur une plaque d'agitation/chauffage, maintenu à 80°C sous agitation pendant 24 h
2. (a) la suspension contenue dans le ballon est récupérée, puis centrifugée dans 6 tubes de centrifugation (50 mL de solution dans chaque tube), pour ne garder que la phase solide
(b) la phase solide est lavée avec de l'eau distillée, puis de nouveau centrifugée, pour récupérer la phase solide
(c) 25 mL d'une solution de H_2O_2 à 10 % est ajouté dans chaque tube et laissé à réagir pendant 24 h pour permettre l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}
3. (a) la solution est centrifugée, le surnageant est enlevé, et la phase solide est lavée par de l'eau distillée ($\times 2$)
(b) la phase solide est ensuite récupérée et mise au four pour être séchée à 105°C pendant 24 h
4. (a) la zéolithe est calcinée à 550°C dans un four pendant 5 h : la calcination à haute température de la phase solide entraîne une augmentation de l'activité oxydante du catalyseur en complétant l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) à la surface de la zéolithe et en améliorant l'imprégnation du fer dans la structure cristalline de la zéolithe, ce qui permet d'éviter une dissolution du complexe de fer dans l'eau une fois en solution [376]

À la fin de toutes ces étapes, les zéolithes sont imprégnées en fer (zéolithe-Fe) et passe d'une couleur blanche à orangée. Dans ce protocole, il est utilisé le cation Fe^{2+} car, par expérience, il parvient davantage que le cation Fe^{3+} , à entrer dans la porosité de la zéolithe [377].

6.1.2 Analyse des zéolithes imprégnées en fer

Les zéolithes commerciales et les zéolithes-Fe synthétisées ont été caractérisées par les mêmes techniques que celles présentées en section 2.1.1. Le fer contenu dans la zéolithe a été quantifié par spectrométrie de fluorescence X, et son état a été déterminé par spectrométrie de réflexion UV-visible.

6.1.2.1 Caractérisations physico-chimiques des zéolithes

Les caractéristiques physico-chimiques des zéolithes et zéolithes-Fe, sont présentées dans le tableau 6.1. Les analyses menées ont permis d'observer que les surfaces

Tableau 6.1 – Caractéristiques physico-chimiques expérimentales des zéolithes commerciales (BEA, DAY, FAU100, FAU55) et des zéolithes imprégnées en fer (BEA-Fe, DAY-Fe, FAU100-Fe, FAU55-Fe)

Nom	HSZ-960HOA High Silica Zeolites	Faujasite Y désaluminisée	Faujasite 100	Faujasite 55
Zéolithe	Non imprégnée en fer			
Abréviation	BEA	DAY	FAU100	FAU55
Rapport Si/Al	>100	>100	102	50-60
Taille des cages (Å)	6,8	8,5	11,9	7,5
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	568	728	781	761
V_{poreux} ($cm^3 g^{-1}$)	0,48	0,57	0,78	0,68
$V_{mésoporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,25	0,30	0,52	0,39
$V_{microporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,21	0,28	0,26	0,28
Zéolithe	Imprégnée en fer			
Abréviation	BEA-Fe	DAY-Fe	FAU100-Fe	FAU55-Fe
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	614	697	771	711
Rapport Si/Al	>100	>100	102	50-60
Taille des cages (Å)	6,8	8,5	11,9	7,5
V_{poreux} ($cm^3 g^{-1}$)	0,51	0,60	0,70	0,73
$V_{mésoporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,26	0,35	0,43	0,46
$V_{microporeux}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,22	0,15	0,28	0,25

spécifiques sont relativement proches (comprises entre 568 et 781 m² g⁻¹). Ce qui différencie le plus les matériaux est leur ratio Si/Al qui donne par exemple à la zéolithe FAU55 (Si/Al compris entre 50 et 60) un caractère moins hydrophobe que la zéolithe BEA (Si/Al supérieur à 100). La taille des cages, constituant la structure cristalline du matériau et donc sa porosité (cf. section 1.3.2), diffère entre ces matériaux avec la zéolithe BEA qui possède la taille de cage la plus faible 6,8 Å, et FAU100 la plus grande avec 11,9 Å. En comparant les matériaux non-imprégnés (BEA, DAY, FAU100, FAU55) et imprégnés en fer (BEA-Fe, DAY-Fe, FAU100-Fe, FAU55-Fe), il est observé une légère variation de la surface spécifique qui reste inférieure à 10 % (de 1 % à 8 %). Le volume poreux des matériaux, et notamment microporeux, semble quant à lui rester relativement stable mis à part pour l'échantillon DAY pour lequel, après imprégnation, le volume microporeux diminue de 0,28 à 0,15 cm³ g⁻¹. Son volume mésoporeux quant à lui, augmente pour passer de 0,30 à 0,35 cm³ g⁻¹. L'imprégnation en fer des zéolithes ne semble pas avoir une grande influence sur les caractéristiques physiques du matériau, avec des valeurs obtenues qui restent proches du matériau non-imprégné, en cohérence avec la littérature [378].

6.1.2.2 Quantification du fer dans les zéolithes-Fe

6.1.2.2.1 Analyses réalisées par XRF

L'analyse de la teneur en fer dans les zéolithes-Fe a été effectuée par spectro-métrie de fluorescence X (XRF) par un laboratoire d'analyse extérieur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6.4. Il apparaît que la FAU100-Fe est la zéolithe qui

Tableau 6.2 – Quantification du fer dans les zéolithes synthétisées par analyse XRF

Nom	BEA-Fe	DAY-Fe	FAU100-Fe	FAU55-Fe
[Fe] (mg kg ⁻¹)	8740	5090	16 090	3970
Fe (% , m_{Fe}/m_Z)	0,87	0,51	1,61	0,40

possède le plus de fer à sa surface avec $[Fe]_{FAU100-Fe} = 16\,090 \text{ mg kg}^{-1}$. Or, et nous l'avons décrit dans le tableau précédent, la FAU100 possède un rapport Si/Al proche de celui de la DAY (autour de 100). L'échantillon DAY-Fe possède lui, une teneur bien inférieure à la FAU100-Fe, avec $[Fe]_{DAY-Fe} = 5090 \text{ mg kg}^{-1}$. Cela signifie qu'entre deux zéolithes différentes, ce rapport Si/Al ne permet pas d'estimer à lui seul, la capacité d'imprégnation du fer de la zéolithe. Ce qui semble différencier ces deux zéo-

lithes est que la zéolithe DAY possède un volume mésoporeux et une taille de cage ($V_{meso} = 0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $r = 8,5 \text{ \AA}$) moins importante que pour la zéolithe FAU100 ($V_{meso} = 0,52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $r = 11,9 \text{ \AA}$). Cela semble montrer que, la présence d'un fort volume poreux, va permettre une plus grande diffusion des cations Fe^{2+} dans la porosité de la zéolithe, permettant au final une meilleure imprégnation pour le fer. Pour une zéolithe de même type (faujasite) et possédant des caractéristiques proches comme la FAU55-Fe et la FAU100-Fe, il semble que le rapport Si/Al puisse influencer l'imprégnation en fer puisque la teneur en fer de la FAU55-Fe est de 0,40 %, tandis qu'elle est de 1,61 % pour la FAU100-Fe. Ces observations sont en accord avec Dubkov *et al.* [379] qui ont constaté que les espèces de fer actives sont localisées en position cationique de la structure zéolithe. Considérant que le nombre de positions cationiques dépend du rapport Si/Al, car un rapport élevé conduit à moins de sites cationiques, on peut s'attendre à ce que le rapport Si/Al d'une zéolithe, influence son imprégnation (moins de sites cationiques, moins de possibilités d'échange). La différence du volume mésoporeux est ici moins grande, que dans le cas précédent (DAY/FAU100), entre les deux zéolithes ($V_{meso \text{ FAU100}} = 0,52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $V_{meso \text{ FAU55}} = 0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Cela semble avoir moins d'impact sur l'imprégnation de la zéolithe. Cependant, il est aussi relevé que la taille de cage de la zéolithe FAU55 ($r = 7,5 \text{ \AA}$) est bien plus faible que celle de la FAU100 ($r = 11,9 \text{ \AA}$), ce qui peut être aussi un facteur de limitation pour l'espèce Fe^{2+} de pouvoir facilement accéder à la cage (porosité) de la zéolithe.

Nous pouvons conclure de cette étude, qu'il y a une bonne imprégnation en fer des échantillons de zéolithe avec des concentrations comprises entre $3,97 \text{ g kg}^{-1}$ (FAU55-Fe) et $16,1 \text{ g kg}^{-1}$ (FAU100-Fe). De plus, s'il semble que le rapport Si/Al et la taille des cages des zéolithes (volume mésoporeux et taille de pore) sont des indicateurs sur la bonne imprégnation d'une zéolithe par le fer, et influencent l'accessibilité et la bonne diffusion du cation Fe^{2+} dans la zéolithe.

6.1.2.2 Analyses réalisées par MEB-EDS

Une analyse complémentaire sur les échantillons (DAY-Fe et FAU55-Fe) a été réalisée par imagerie microscopique électronique à balayage (MEB) couplée à de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) comme présentée à la section 2.1.1.8. Les images obtenues sont présentées en figure 6.1 (les cercles rouges identifient des particules d'oxyde de fer). En associant les images EDS, nous pouvons observer sur les images MEB, des zones localisées à la surface de grains de zéolithes, correspondant

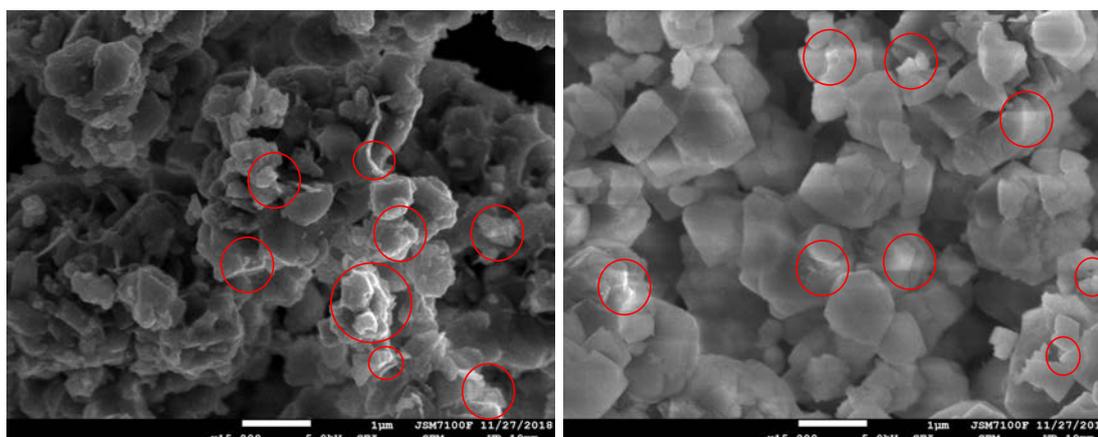


FIGURE 6.1 – Image MEB des zéolithes DAY-Fe (à gauche) et FAU55-Fe (à droite) avec la détection des particules d'oxyde de fer (cercle rouge)

à une densité importante de fer très probablement sous forme d'oxydes (zones entourées par les cercles rouges). Les résultats par spectroscopie EDS effectuée sur la globalité de l'échantillon pour les zéolithes DAY-Fe et FAU55-Fe (tableau 6.3) présentent des pourcentages massiques assez faibles et similaires (proche de 0.5%). Ces résultats

Tableau 6.3 – Quantification du fer dans les zéolithes DAY-Fe et FAU55-FE par analyse EDS (10 µm)

Nom	DAY-Fe	FAU55-Fe
[Fe] (% massique)	0,51	0,50
[Fe] (% molaire)	0,18	0,18
[FeO] (% oxyde)	0,65	0,65

tats sont cohérents avec ceux déterminés précédemment par XRF. Le peu de zones où la densité en fer est importante ne permet pas d'expliquer cette détection globale de fer sur l'ensemble de l'échantillon. Il est fort probable que le fer soit aussi réparti dans la porosité de la zéolithe. Il n'est cependant pas détecté avec l'analyseur EDS qui n'est pas suffisamment sensible pour le localiser. Calleja et *al.* [380] ont travaillé sur l'imprégnation du fer dans des zéolithes mésostructurées. Ils ont observé dans leur étude une bonne homogénéité de la répartition du fer dans leur échantillon. Du fait de la faible sensibilité de la méthode d'analyse EDS, nous nous baserons sur les teneurs en fer déterminées par XRF (tableau 6.4) dans les différentes zéolithes-Fe.

Les résultats (XRF + MEB-EDS) montrent que le fer est bien présent à la surface des zéolithes imprégnées, mais à de faibles teneurs en fer (< 2,0%), et réparti de manière non homogène sur l'ensemble des particules de zéolithe-Fe. Doocey et *al.*

[381] ont cependant obtenu des teneurs massiques en fer comparables pour des zéolithes hydrophobes synthétiques (zéolithe BETA, 1,6 %). L'imprégnation du fer semble être orientée par la composition chimique de la zéolithe (rapport Si / Al), mais aussi par ses propriétés physiques et notamment la possibilité pour l'espèce de pouvoir accéder à la porosité de la zéolithe (volume mésoporeux et taille de cage). Des observations similaires ont été faites par Doocey et al. [382] pour l'imprégnation de zéolithes hydrophobes (zéolithe BETA et 4-A) par du fer (en suivant le même protocole opératoire que celui utilisé dans notre expérience).

6.1.2.3 Caractérisation du fer imprégné dans la zéolithe

6.1.2.3.1 Méthode de spectroscopie de réflexion UV-visible

L'instrument utilisé pour réaliser cette analyse est un spectrophotomètre UV-visible VARIAN cary 3 commandé par le logiciel cary 300 en mode réflexion UV-visible avec un balayage de 600 à 190 nm. Le blanc a été réalisé avec du sulfate de barium de pureté 97.5-100.5% Honeyell Fluka (BaSO_4). C'est un composé optiquement stable et possédant une réflectance élevée, lui permettant d'être utilisé comme blanc dans les analyses. Les échantillons ont été séchés à l'étuve ($T = 105^\circ\text{C}$, 24 h), broyés à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre fine et homogène, et insérés entre deux plaques en quartz de manière à obtenir une surface plane de réflexion. Les quatre échantillons de zéolithes-Fe ont été analysés par cette technique. Il a été ajouté aux échantillons l'analyse d'un oxyde de fer sous forme de nanopoudre ($< 50\text{ nm}$) de fer (II,III) pure à 98% (Aldrich, Fe_3O_4 , $M = 231,54\text{ g mol}^{-1}$) mélangée (diluée) avec une poudre de BaSO_4 (celui utilisé pour le blanc). Ce dernier pourra servir pour aider à l'identification des bandes d'absorption des spectres des échantillons zéolithes-Fe.

6.1.2.3.2 Méthode d'analyse des spectres de réflexion UV-visible

Les spectres d'absorption en spectrométrie de réflexion UV-visible ne fournissent qu'une information qualitative. Les intensités des bandes d'absorption ne permettent pas d'interpréter une étude comparative des spectres. Seul, une comparaison des longueurs d'onde maximales d'absorption pourra être utilisée, et une comparaison des intensités relatives des bandes d'absorption pour un même spectre. En plus des spectres obtenus, nous avons réalisé une déconvolution des spectres pour pouvoir

mieux identifier les bandes présentes. Le principe de la déconvolution spectrale utilisée consiste à considérer chaque spectre, comme une combinaison linéaire de plusieurs spectres. Ces spectres caractérisent un état donné du fer dans la zéolithe. La déconvolution des spectres a été réalisée selon la méthode détaillée en annexe C.3. Nous avons utilisé une fonction de type gaussienne (hypothèse simplificatrice) selon 4 bandes. Le choix de 4 bandes a été fait car c'est le nombre minimum de bandes pour pouvoir représenter les spectres obtenus tout en ayant des bandes bien définies (pas trop larges). Les paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres sont donnés en annexe D.1. Dans la suite, il sera fait mention de bande pour discuter du spectre de réflexion UV-visible, et de pic pour parler de la déconvolution du spectre. Il a été ajouté aux spectres de réflexion, les domaines de spéciation du fer qui peut se retrouver dans la zéolithe d'après Kumar et *al.* [383] :

zone I ($\lambda = 200 - 300 \text{ nm}$) : présence d'ions Fe(III) isolés dans des coordinations tétraédrique ou octaédrique

zone II ($\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$) : cluster d'oxyde de fer $\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{O}_y$ sur les surfaces internes (canaux) et externes de la zéolithe

zone III ($\lambda = 450 - 600 \text{ nm}$) : présence de nanoparticules de Fe_2O_3 à la surface externe de la zéolithe.

6.1.2.3.3 Analyses des échantillons zéolithes-Fe

Les spectres de réflexion UV pour les échantillons zéolithe-Fe et leurs déconvolutions sont présentés sur la figure 6.2. Pour la zéolithe FAU55-Fe, il apparaît une grande bande entre 200 et 300 nm (spectre) correspondant à deux pics de déconvolution à 210 et 266 nm. Cela correspond à la présence d'un ion Fe^{3+} isolé avec un nombre moyen de coordinations entre 4 et 6 dans la zéolithe. Les zéolithes FAU100-Fe et DAY-Fe possèdent cette même bande, mais aussi une bande autour de 370 nm et 500 nm. D'après Bordigal et *al.* [384], les bandes comprises entre 300 et 400 nm sont attribuées à l'octaèdre Fe^{3+} en petit oligomère Fe_xO_y tandis que les bandes au-dessus de 450 nm proviennent de Fe_2O_3 . La similitude entre ces zéolithes (DAY, FAU100) et l'oxyde de fer Fe_3O_4 , peut laisser penser à la présence d'oxyde de fer dans ces zéolithes. L'échantillon de BEA-Fe donne deux bandes entre 200 et 350 nm avec la présence de trois pics à 242, 281 et 319 nm. D'après Heinrich et *al.* [385], cela démontre la présence de Fe^{3+} isolé avec une coordination tétraédrique ($\lambda = 228 \text{ nm}$) et avec des coordinations supé-

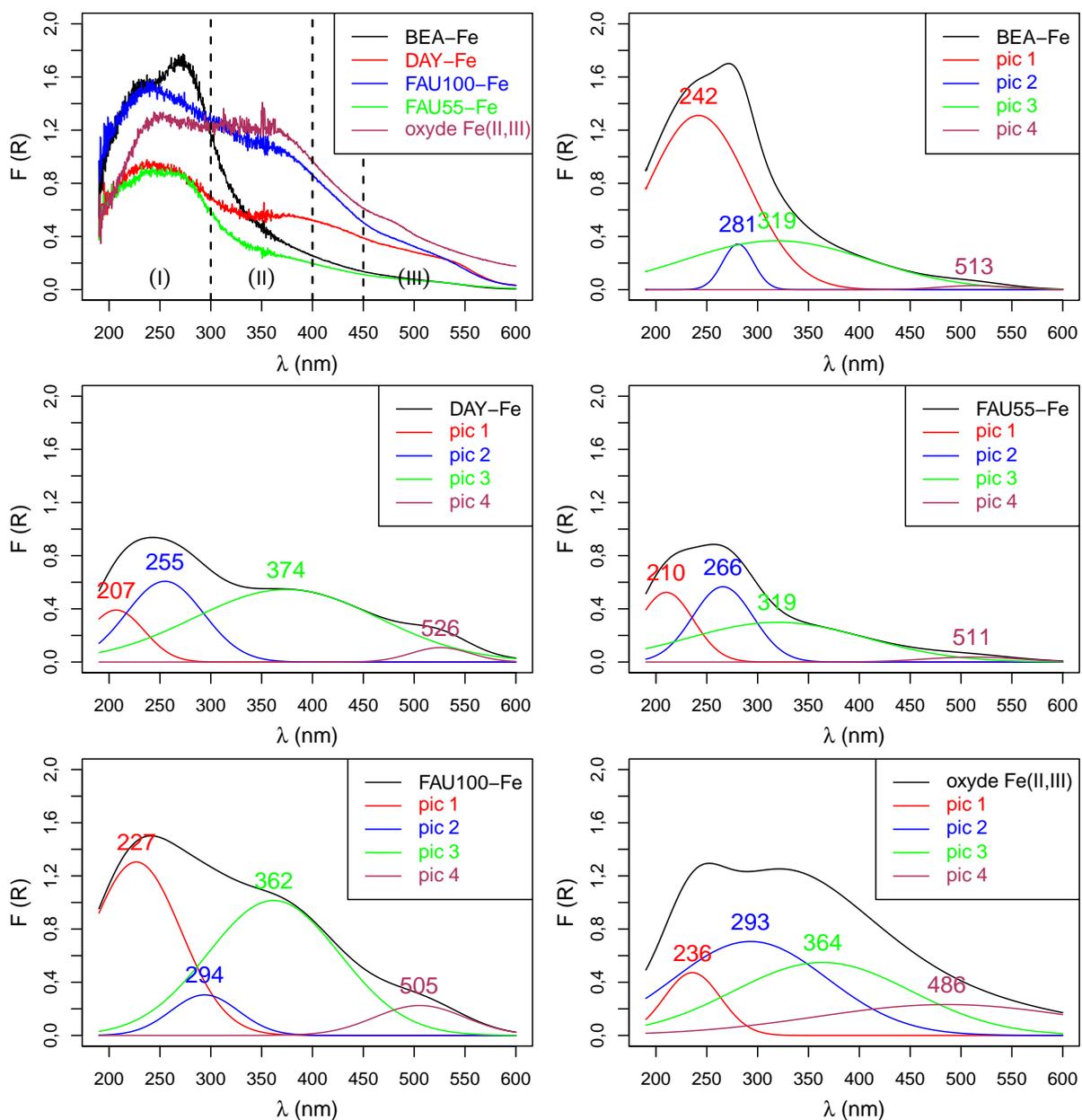


FIGURE 6.2 – Spectres de réflexion UV-visible et déconvolution des spectres des zéolithes-Fe et d'une nanopoudre d'oxyde de fer Fe_3O_4 : (I) ions Fe(III) isolés dans des coordinations tétraédrique ou octaédrique; (II) cluster $Fe^{III}_xO_y$ oligomère dans les surfaces internes (canaux) et externes de la zéolithe; (III) Fe_2O_3 nanoparticules sur la surface externe

rieures ($\lambda = 290$ nm). L'analyse permet donc de bien mettre en évidence la présence de Fe(III) sur la zéolithe.

6.1.2.3.4 Analyses des échantillons zéolithes-Fe avant et après l'étape de calcination

Afin d'évaluer l'impact de l'étape de calcination durant la synthèse des zéolithes, pour compléter l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} à la surface de la zéolithe, des spectres de réflexions UV-visible des échantillons avant et après calcination ont été réalisés. La figure 6.3 présente les spectres obtenus pour les zéolithes non calcinées (a) et calcinées (b). Les spectres ont été retravaillés pour améliorer leur lisibilité tout en respectant au plus proche l'allure des points (régression non-paramétrique pour produire des courbes lissées et ajustées au nuage de points). Les spectres initiaux sont donnés en annexe D.2, figure D.3. La déconvolution des spectres a été réalisée et est présentée en annexe D.1 (valeurs tableau D.1 et spectres figure D.1). En observant

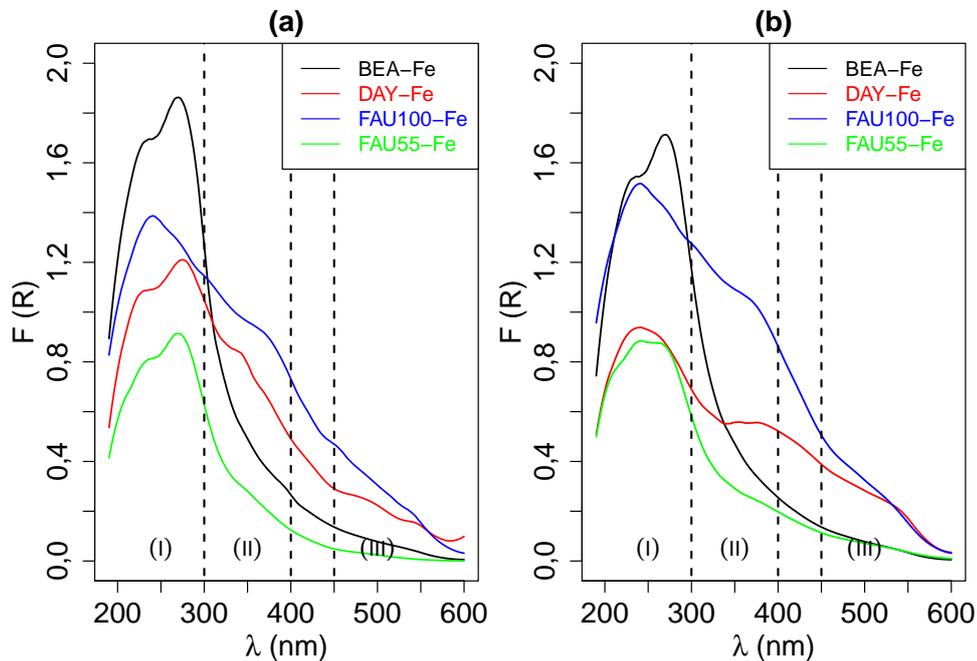


FIGURE 6.3 – Spectres de réflexion UV-visible des zéolithes-Fe (a) avant calcination (b) après calcination : (I) ions Fe(III) isolés dans des coordinations tétraédrique ou octaédrique ; (II) cluster $\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{O}_y$ oligomère dans les surfaces internes (canaux) et externes de la zéolithe ; (III) Fe_2O_3 nanoparticules sur la surface externe

l'allure des spectres obtenus, pour FAU100-Fe et BEA-Fe, il n'est pas observé de mo-

dification évidente des spectres due à la calcination. Pour les échantillons DAY-Fe et FAU55-Fe, il est observé un net dédoublement de la bande entre 200 et 300 nm qui disparaît après calcination. Ce dédoublement est également présent sur l'échantillon BEA-Fe, mais reste présent après calcination. Comme décrit précédemment, cela démontre la présence de Fe^{3+} isolé avec une coordination tétraédrique et supérieure. Il semble qu'après la calcination, une partie du Fe^{3+} change de coordination sur la surface de la zéolithe. En travaillant sur la déconvolution des spectres, nous avons essayé de faire le rapport du paramètre I (intensité) entre les différents pics obtenus pour chaque spectre. Cela aurait permis d'avoir un paramètre de comparaison relatif pour un échantillon avant et après calcination. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas donné de corrélation entre l'état du fer dans l'échantillon et sa comparaison avant et après calcination.

En conséquence, il semble que la calcination de la zéolithe-Fe ne possède qu'un faible impact sur le matériau, et que cet impact concerne principalement le changement de coordination et/ou de la nature du Fe^{3+} isolé dans la zéolithe.

6.2 Étude de l'utilisation des zéolithes-Fe dans un procédé Fenton

Cette partie s'intéressera, dans un premier temps, à la stabilité de l'imprégnation de fer dans les différentes zéolithes. Dans un second temps, il sera étudié leur utilisation comme catalyseur hétérogène dans un procédé de type Fenton. Nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'impact des conditions opératoires (pH, ratio $\text{Fe}/[\text{H}_2\text{O}_2]$) par rapport aux performances des zéolithes-Fe dans le procédé Fenton.

6.2.1 Détermination de la stabilité du fer imprégné dans la zéolithe

Les zéolithes synthétisées possèdent du fer sur leur surface. Cependant, en utilisant la zéolithe-Fe en solution, des mécanismes d'échange ionique ou de complexation peuvent entraîner un relargage du fer. Pour l'étude sur l'échange ionique du fer imprégné dans la zéolithe, le travail s'est porté sur l'échange de protons (H_2SO_4 à $\text{pH} = 3$ qui est le pH pour la réaction Fenton). L'étude a également porté sur l'échange cationique d'un cation divalent avec l'ion calcium Ca^{2+} (qui est souvent retrouvé dans les

mécanismes d'échange ionique pour la synthèse des zéolithes [386]). D'après Zuo et *al.* [387], l'acide oxalique est capable de complexer le fer, ce qui le rendrait non disponible pour son utilisation dans un procédé Fenton. Par ailleurs, nous avons vérifié que la présence d'oxalate ne pouvait pas conduire à un relargage du Fe(III), dû à la formation de complexes solubles. Le ligand oxalate pourrait effectivement provenir de la dégradation du polluant organique fixé sur la zéolithe et dégrader par les procédés Fenton.

6.2.1.1 Protocole opératoire

La stabilité des zéolithes-Fe a donc été étudiée en présence de H_2SO_4 (ajusté à $\text{pH} = 3$), de Ca^{2+} ($[\text{Ca}^{2+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, apporté par du chlorure de calcium à $\text{pH} = 3$) ou d'acide oxalique ($[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ à $\text{pH} = 3$). Il est nécessaire de préciser qu'à $\text{pH} = 3$, l'acide oxalique est sous la forme d'hydrogénooxalate HC_2O_4^- ($\text{p}K_{a1} = 1,27$ et $\text{p}K_{a2} = 4,27$; diagramme de répartition des espèces en figure 6.4). La figure 6.5 représente schématiquement les différentes étapes du protocole opé-

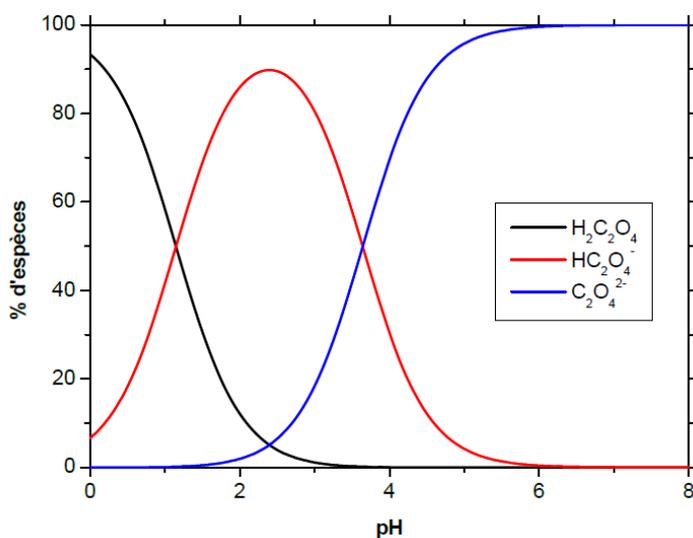


FIGURE 6.4 – Diagramme de répartition des espèces de l'acide oxalique en fonction du pH à 25 °C [388]

ratoire (l'exemple est ici donné dans le cas de H_2SO_4 mais reste identique dans les autres expériences). Dans un bécher ($V = 50 \text{ mL}$), il est mis une quantité de zéolithe-Fe de manière à avoir, dans le cas d'un relargage total en solution, une quantité de fer de $[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. La masse de zéolithe (m_{Z-Fe}) nécessaire pour atteindre cette

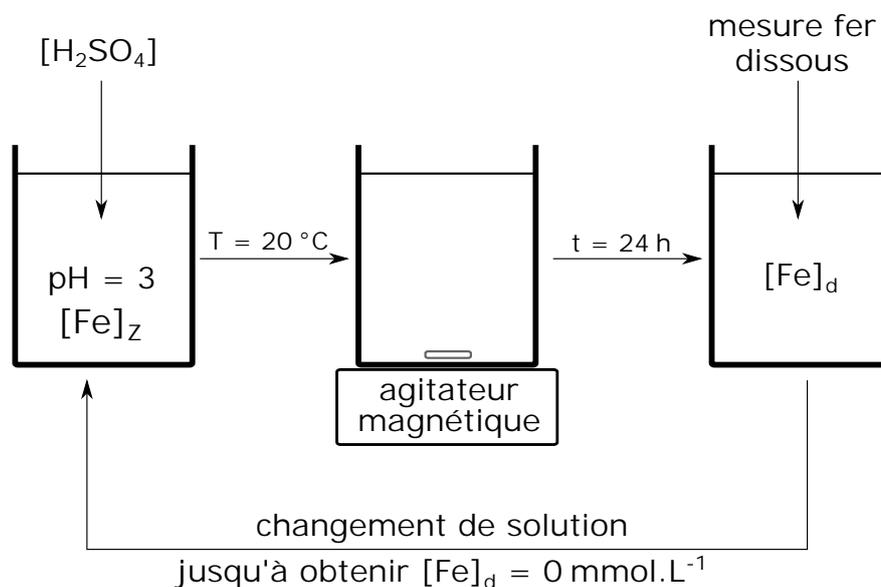


FIGURE 6.5 – Schéma du protocole opératoire pour l'étude du relargage du fer de la zéolithe imprégnée, dans l'eau ($[Fe]_z$: concentration en fer apportée par la zéolithe ; $[Fe]_d$: concentration en fer dissous dans la phase aqueuse)

concentration $[Fe]_z$ a été calculée à partir de la teneur en fer des zéolithes déterminée par XRF (tableau 6.4). Dans le calcul, pour effectuer la conversion de la concentration massique à molaire, nous avons pris la masse molaire du fer $M_{Fe} = 55,845 \text{ g mol}^{-1}$. Les expériences sont menées durant 24 heures, avec trois cycles de lavage. Le nombre de cycles de lavage a été déterminé de manière à ne plus retrouver en solution la présence de fer ($[Fe]_d = 0 \text{ mmol L}^{-1}$). Une mesure de fer en solution a été effectuée avant chaque changement de solution. Entre chaque expérience, la zéolithe-Fe est centrifugée pour séparer la solution du solide, et ce dernier est mis à sécher avant de subir un nouveau lavage. Dans ces expériences, la mesure du relargage du fer total en solution a été effectuée par un dosage à l'orthophénanthroline (cf. section 2.2.2.6) et le fer restant dans la zéolithe par XRF (cf. section 6.1.2.2.1) et caractérisé par spectroscopie de réflexion UV-visible (cf. section 6.1.2.3).

6.2.1.2 Quantification du fer libéré en solution

Les mesures ont été effectuées par prélèvement de la phase aqueuse, en contact avec la zéolithe-Fe, et le fer dissous a été dosé par la méthode à l'orthophénanthroline. Les résultats sont présentés dans le tableau en annexe D.3 et illustrés par la figure 6.6. Cette figure représente le rapport des concentrations molaires (le volume des solutions

reste constant $V = 50 \text{ mL}$) d'après l'équation 6.1, avec $\Sigma[\text{Fe}]_d$ qui représente la somme de la concentration en fer dissous quantifiée en solution cumulée durant les 3 phases de lavage et $[\text{Fe}]_Z$ la concentration théorique en fer contenue dans la zéolithe pour un relargage de la totalité du fer présent dans la zéolithe ($[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).

$$R(\%) = \frac{\Sigma[\text{Fe}]_d}{[\text{Fe}]_Z} \times 100 \quad (6.1)$$

Nous obtenons ainsi un pourcentage, qui nous permet de calculer le relargage en fer de la zéolithe dans les conditions précédemment décrites. Pour l'expérience avec

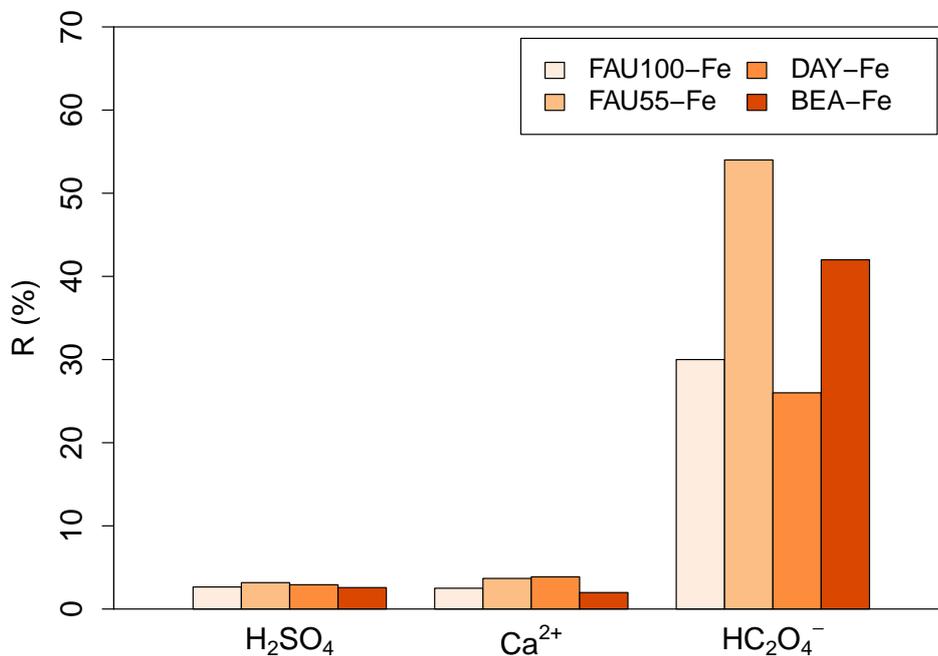


FIGURE 6.6 – Relargage du fer par les zéolithes-Fe ($[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) en solution en présence d'ions compétiteurs : H_2SO_4 à $pH = 3$ ou $[\text{Ca}^{2+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ou $[\text{C}_2\text{HO}_4^-] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ à $pH = 3$

H_2SO_4 à $pH = 3$, toutes les zéolithes conduisent à un faible relargage de fer autour de $\sim 3\%$. Pour l'expérience en présence de Ca^{2+} à $pH = 3$, il est également observé un faible relargage de fer en solution ($\sim 4\%$) pour toutes les zéolithes-Fe. Par contre, l'ajout d'acide oxalique conduit à un relargage important de fer en solution selon la zéolithe étudiée, avec $R = 26\%$ pour la zéolithe DAY-Fe, et $R = 54\%$ pour la zéolithe FAU55-Fe. Les résultats montrent donc que l'échange ionique du fer avec les protons H^+ et Ca^{2+} est très faible, mais que la complexation du fer avec HC_2O_4^- entraîne une très grande perte de fer de la zéolithe. Le relargage est le plus important pour

la zéolithe FAU55-Fe qui possède comparativement aux autres zéolithes, le caractère hydrophile (Si/Al) le plus important. Cela peut avoir une influence sur la capacité et l'accessibilité de l'acide oxalique pour complexer le fer à la surface de la zéolithe. En effet, en comparant FAU55-Fe et FAU100-Fe, il est apparaît que le paramètre R est 2 fois plus important pour le FAU55-Fe avec un rapport Si/Al deux fois moins important.

6.2.1.3 Quantification du fer restant dans la zéolithe-Fe

Les échantillons de zéolithe à l'issue des 3 lavages par la solution d'acide oxalique, ont été analysés par fluorescence X. Le tableau 6.4 présente les valeurs obtenues. Le rapport R présente, en %, la quantité de fer perdue par la zéolithe ainsi que le pourcentage de fer relargué en solution déterminé précédemment. La zéolithe

Tableau 6.4 – Quantification du fer dans les zéolithes avant (av) et après lavage (ap) par une solution d'acide oxalique ($10 \text{ mmol L}^{-1} \times 3$) déterminée (a) par analyse fluorescence X (b) analyse de la phase aqueuse

Nom	$[\text{Fe}]_{\text{av}}$ (mg kg^{-1}) (a)	$[\text{Fe}]_{\text{ap}}$ (mg kg^{-1}) (a)	R (%) (a)	R (%) (b)
BEA-Fe	8740	4450	49	42
DAY-Fe	5090	3560	30	26
FAU100-Fe	16090	11860	26	30
FAU55-Fe	3970	1430	63	54

FAU100-Fe semble perdre la plus grande quantité de fer après lavage avec une différence de teneur, de $[\text{Fe}] = 4230 \text{ mg kg}^{-1}$. Cependant, c'est aussi la zéolithe qui possède le plus de fer à sa surface. La zéolithe qui perd la plus grande proportion de fer est la zéolithe FAU55-Fe (plus de 50 %). Les caractéristiques physiques de ces deux zéolithes sont pourtant très semblables (cf. section 6.1.2.1). Il semble que seul le rapport Si / Al change entre les deux zéolithes. La surface plus hydrophile de la zéolithe FAU55 semble pouvoir permettre une plus grande accessibilité du complexant acide oxalique pour le fer imprégné comme cela a déjà été dit lors de l'analyse précédente. Cependant, il n'y a pas assez de données expérimentales pour confirmer cette hypothèse. La FAU100-Fe possède une surface plus hydrophobe et pourtant perd en solution une plus grande quantité de fer que la FAU55-Fe. La nature du fer dans la zéolithe présent sur la zéolithe peut aussi être un facteur pouvant augmenter davantage sa stabilité.

6.2.1.4 Caractérisation du fer restant dans la zéolithe-Fe

Une analyse par spectroscopie à réflexion UV-visible a été menée sur ces mêmes échantillons lavés par l'acide oxalique. L'analyse a été réalisée pour observer s'il y a une préférence de spéciation dans le relargage en solution du fer. Les spectres (figure 6.7) ont été retravaillés pour améliorer leur lisibilité. Les spectres originaux sont présentés en annexe D.2 sur la figure D.4. La déconvolution des spectres a été réalisée et est présentée en annexe D.1 (tableau D.1). Il est possible d'observer pour la FAU100-Fe

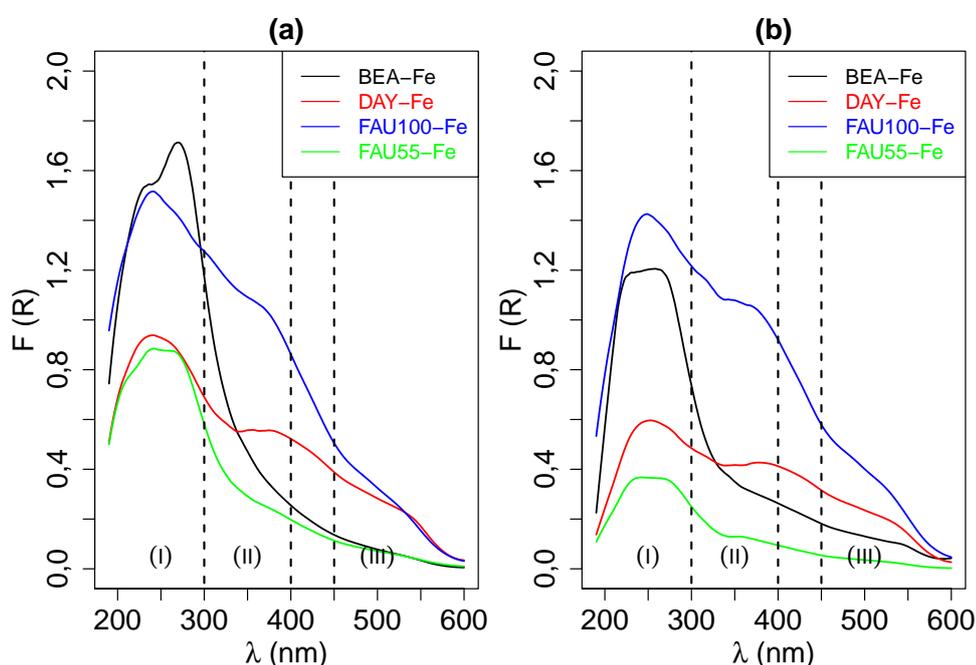


FIGURE 6.7 – Spectres de réflexion UV-visible des zéolithes-Fe avant (a) et après (b) lavage par solution d'acide oxalique ($10 \text{ mmol L}^{-1} \times 3$) à $pH = 3$: (I) ions Fe(III) isolés dans des coordinations tétraédrique ou octaédrique ; (II) cluster $\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{O}_y$ oligomère dans les surfaces internes (canaux) et externes de la zéolithe ; (III) Fe_2O_3 nanoparticules sur la surface externe

un changement de la bande avant 220 nm avec une nette diminution de l'intensité. Pour la FAU55-Fe, il est aussi observé une nette diminution (principalement pour la bande Fe(III) isolé de 200 à 300 nm) et une disparition d'une légère bande aux alentours de 380 nm. Pour la DAY-Fe, il est observé une diminution des intensités des bandes comme pour la BEA-Fe. De l'analyse, il n'apparaît cependant pas la disparition d'une bande de manière significative. Il semble cependant que les ions Fe(III) isolés soient plus facilement susceptibles d'être relargués en solution et par conséquent moins stables dans la zéolithe. Les spectres obtenus semblent montrer une diminution de la présence

en fer dans la zéolithe, principalement en ions Fe(III) isolés dans des coordinations tétraédrique ou octaédrique. Cependant, il est important de rappeler que la variation des intensités peut être due à la préparation même de l'échantillon pour l'analyse (placement de la poudre sur le support) et que l'analyse des spectres ne peut être que qualitative. Ces interprétations resteront donc, pour le moment, des hypothèses.

Cette partie de l'étude a montré la stabilité du fer dans la zéolithe pour les mécanismes d'échange ionique (H^+ / Fe et Ca^{2+} / Fe). Cependant, avec la présence d'acide oxalique (acide organique souvent présent comme sous-produits de dégradation dans les schémas réactionnels de molécules aromatiques par Fenton), la quantité de fer présente dans la zéolithe-Fe, peut diminuer fortement, de l'ordre de 50 % après lavage. Cela pourrait poser problème durant la régénération des matériaux adsorbants par oxydation avancée.

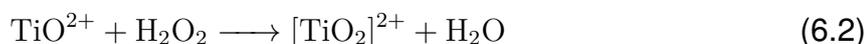
6.2.2 Caractérisation de la décomposition de H_2O_2 et de la production de HO^\bullet par la réaction de Fenton sur zéolithe-Fe

L'étude de la production de radicaux hydroxyle (HO^\bullet) a été réalisée en mettant en contact les différentes zéolithes-Fe avec une solution de H_2O_2 ($[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH = 3$). Les zéolithes-Fe avant et après lavage par la solution d'acide oxalique ($3 \times [C_2HO_4^-] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ à $pH = 3$) ont été comparés. Cela a été fait dans le but d'évaluer l'impact de la perte de cette quantité de fer de la zéolithe pour sa réactivité dans un procédé Fenton. Le suivi de la concentration en H_2O_2 au cours du temps est réalisé par un dosage au TiO^{2+} à $\lambda = 405 \text{ nm}$ [330]. La production de HO^\bullet a été déterminée en utilisant un piègeur de radicaux, le diméthylsulfoxyde, dont la méthode est décrite en section 2.2.2.5. Les échantillons ont été immédiatement placés à faible température (-4°C) avant d'être rapidement analysés.

6.2.2.1 Suivi de la consommation en H_2O_2 sur zéolithe-Fe

6.2.2.1.1 Dosage de H_2O_2 par la méthode au sel de titane

En milieu acide, les ions TiO^{2+} forment un complexe jaune en réagissant avec le peroxyde d'hydrogène [330]. La réaction peut s'écrire selon l'équation 6.2.



Le complexe $[\text{TiO}_2]^{2+}$ se forme rapidement et est stable plusieurs heures. Sa coloration orange permet un dosage spectrométrique à $\lambda = 405 \text{ nm}$. Les produits chimiques utilisés sont : une solution de sulfate d'oxyde de Titane (1,9-2,1 %, $M = 159,93 \text{ g mol}^{-1}$, TiOSO_4 , Sigma Aldrich) et de peroxyde d'hydrogène (30 %). L'appareil utilisé le spectrophotomètre UVmini 1240 Shimadzu, et le domaine de linéarité de la méthode va de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ à $1,76 \text{ mmol L}^{-1}$. Une courbe d'étalonnage (figure 6.8) a été réalisée avec des solutions de concentrations en H_2O_2 connues. Le coefficient d'extinction molaire

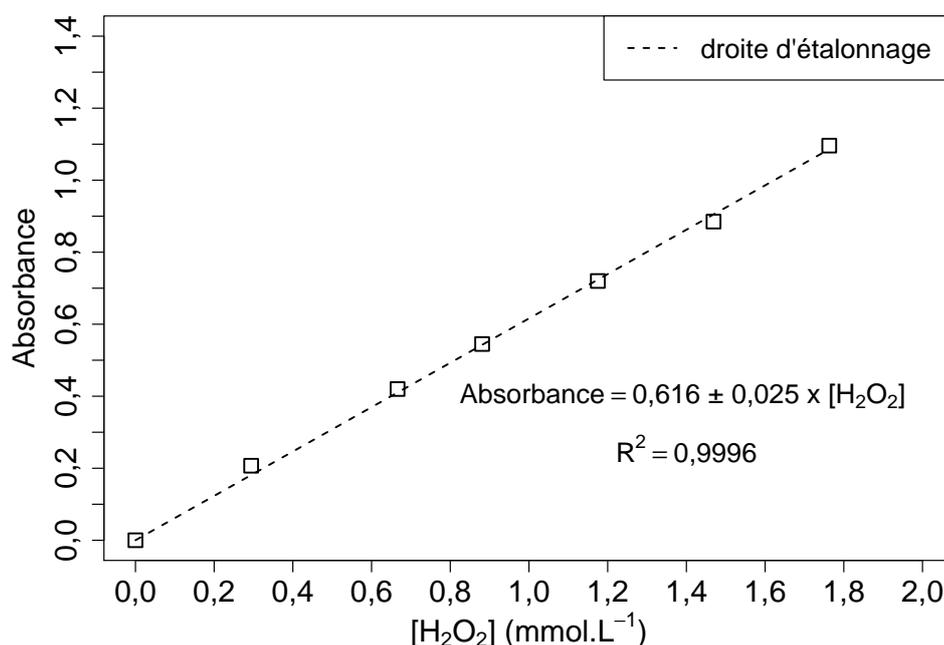


FIGURE 6.8 – Droite d'étalonnage du dosage de H_2O_2 par TiO^{2+} en spectrophotométrie d'absorption UV-visible à $\lambda = 405 \text{ nm}$

déterminé est de $\epsilon = 616 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Il a été retrouvé dans la bibliographie un coefficient de $\epsilon = 742 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [330] pour le composé H_2TiO_4 , ce qui reste cohérent.

6.2.2.1.2 Cinétique de décomposition de H_2O_2 sur zéolithe-Fe

Dans le chapitre 4, le peroxyde d'hydrogène ne se décomposait pas sur la zéolithe DAY sans fer. Dans cette expérience, la décomposition du peroxyde d'hydrogène sur les zéolithes-Fe a été suivie. L'expérience a été menée sur les échantillons de zéolithe avant et après lavage par l'acide oxalique. Cela a été fait dans le but de pouvoir observer si la perte de fer de la zéolithe entraîne aussi une diminution de la réactivité de la zéolithe pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Pour réaliser l'expérience, nous avons utilisé des flacons de volume $V = 50 \text{ mL}$ maintenus sous agitation $r = 300 \text{ tours min}^{-1}$, contenant une solution de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ à $pH = 3$ (ajusté par H_2SO_4) et dont la quantité de fer apportée par la zéolithe est de $[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. La masse de zéolithe-Fe pour atteindre cette concentration molaire en fer, a été déterminée en utilisant la quantification du fer par fluorescence X (tableau 6.4). L'expérience a été menée pour une durée totale de 48 h. Des prélèvements au cours du temps ont été effectués.

La décomposition de H_2O_2 dans le réacteur a été modélisée par une cinétique de pseudo-ordre 1 (cf. annexe A.2). La figure 6.9 donne un exemple de cinétique de dégradation pour la zéolithe BEA-Fe, avant et après lavage par la solution d'acide oxalique. Les résultats expérimentaux ont été rassemblés dans le tableau 6.5. En ana-

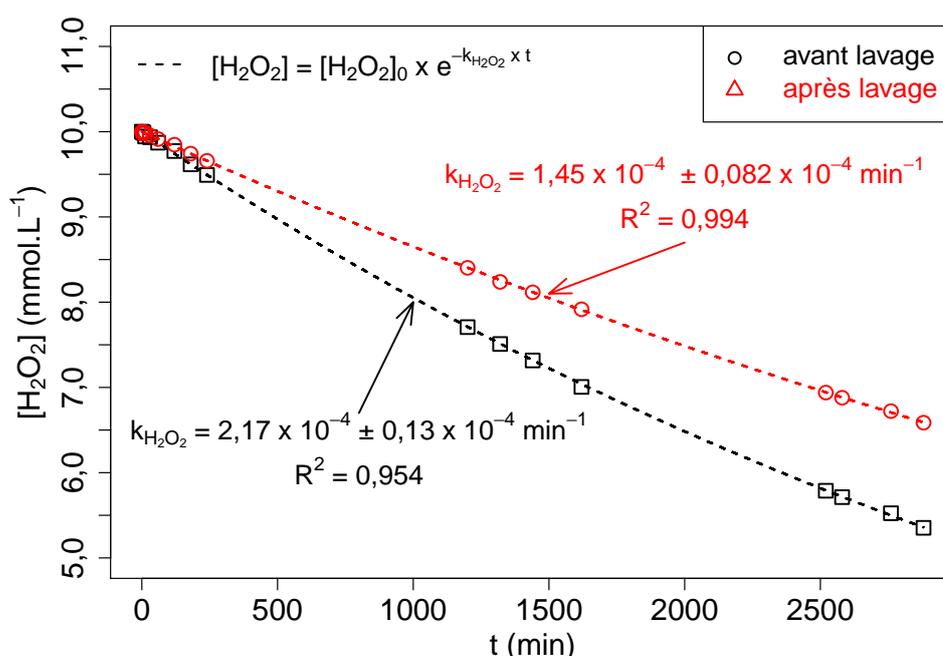


FIGURE 6.9 – Cinétique de décomposition de H_2O_2 sur la BEA-Fe avant et après lavage par l'acide oxalique : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{BEA-Fe}} = 0,320 \text{ g}$ (avant lavage), $m_{\text{BEA-Fe}} = 0,625 \text{ g}$ (après lavage) et $pH = 3$

lytant les résultats, il apparaît qu'après lavage, la cinétique de dégradation de H_2O_2 diminue pour tous les échantillons de zéolithe-Fe. Cela semble cohérent, car le lavage par l'acide oxalique enlève une partie du fer de la zéolithe, participant à l'oxydation du peroxyde d'hydrogène selon l'équation 6.3 et 6.4 (Z : zéolithe) [389] et détaillé dans le

Tableau 6.5 – Détermination de la cinétique de dégradation de H₂O₂ sur zéolithe-Fe avant et après lavage par acide oxalique ([Fe]_Z : teneur en fer dans la zéolithe)

Nom	[Fe] _Z (mg kg ⁻¹)	[Fe] _Z (mmol _{Fe} kg ⁻¹)	m _Z (g)	k _{H₂O₂} (10 ⁻⁴ min ⁻¹)	R ²
avant lavage acide					
FAU100-Fe	16090	287	0,172	0,72 ± 0,04	0,936
FAU55-Fe	3970	71	0,704	2,98 ± 0,05	0,982
DAY-Fe	5090	91	0,549	2,65 ± 0,10	0,987
BEA-Fe	8740	156	0,320	2,17 ± 0,09	0,954
après lavage acide					
FAU100-Fe	11860	211	0,237	0,29 ± 0,07	0,970
FAU55-Fe	1430	26	1,92	1,49 ± 0,08	0,987
DAY-Fe	3560	64	0,781	1,48 ± 0,08	0,967
BEA-Fe	4450	80	0,625	1,45 ± 0,08	0,994

chapitre bibliographique en section 1.2.2.3.



Parmi les adsorbants, la zéolithe FAU100-Fe possède la moins bonne cinétique de décomposition de H₂O₂ avec $k_{H_2O_2} = 0,29 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Ce résultat peut paraître étonnant, car cette zéolithe possède la plus grande teneur en fer. Il faut cependant rappeler que la quantité en fer dans le réacteur provenant de la zéolithe est la même pour toutes les expériences $[Fe]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Par opposition, les zéolithes DAY-Fe, BEA-Fe et FAU55-Fe, possède une constante cinétique très proche alors que leur rapport Si / Al est très différent, mais une taille de pore similaire ($r \approx 8 \text{ \AA}$). La taille de la porosité pourrait, par conséquent, être un paramètre fixant l'accessibilité de la molécule H₂O₂ pour réagir avec le fer dans la zéolithe. Cependant, la FAU100-Fe possède une taille de cage supérieure et pourrait par conséquent permettre elle aussi une bonne réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène. Si l'attention est portée sur les zéolithes de type faujasite, le rapport Si / Al semble tout de même jouer un rôle, et notamment le caractère hydrophile de la surface de la zéolithe FAU55, pour permettre une meilleure diffusion du H₂O₂ dans la porosité. Nous allons, dans le paragraphe suivant, travailler sur l'activité du catalyseur zéolithe-Fe pour la décomposition de H₂O₂.

6.2.2.2 Étude de l'activité des zéolithes pour la décomposition de H₂O₂

Gonzalez et *al.* [390] ont utilisé, pour leur étude de performances de zéolithes imprégnées en fer pour la décomposition de H₂O₂, un paramètre intitulé activité catalytique A . Pour chaque expérience réalisée précédemment, cette constante apparente d'activité A (kg mmol⁻¹ min⁻¹) a été calculée en normalisant la constante cinétique de décomposition de H₂O₂ ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$) par rapport à la concentration en catalyseur zéolithe-Fe (C_{cat} en g L⁻¹) dans le réacteur, d'après l'équation 6.5.

$$A = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{cat}}} \quad (6.5)$$

Le paramètre d'activité catalytique permet de comparer les cinétiques de décomposition de H₂O₂ pour les zéolithes ayant des teneurs en Fer différentes. Cela permet aussi d'étudier l'impact du processus de lavage des zéolithes sur la décomposition de H₂O₂.

La figure 6.10 illustre les résultats obtenus pour ce paramètre d'activité appliqué sur les expériences précédentes. La première constatation est une nette différence d'acti-

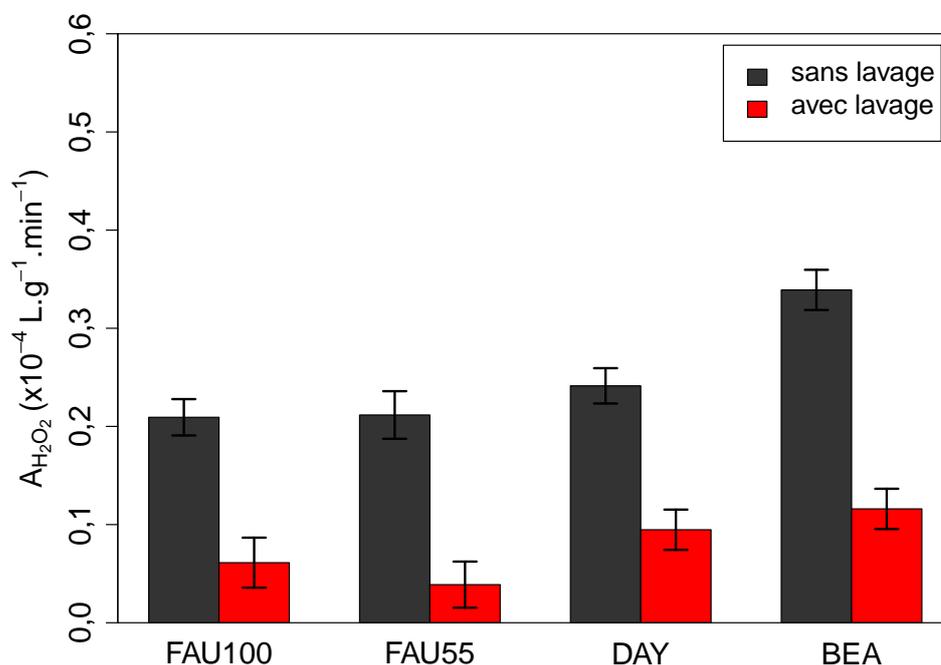


FIGURE 6.10 – Comparaison de l'activité des zéolithes imprégnées en fer sans ou avec lavage acide ($[\text{C}_2\text{HO}_4^-] = 10 \text{ mmol L}^{-1} \times 3 \text{ fois}$) pour la décomposition de H₂O₂ suivant les conditions $[\text{Fe}]_{\text{zéolithe}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$, $t = 48 \text{ h}$, $pH = 3$

tivité catalytique entre la zéolithe-Fe avant lavage et après lavage par l'acide oxalique.

Il apparaît par exemple pour la FAU100-Fe, une perte de l'activité après lavage passant de $A = 0,21 \times 10^{-4}$ à $0,06 \times 10^{-4} \text{ L g min}^{-1}$. Cette diminution est constatée pour l'ensemble des échantillons. Le lavage par l'acide oxalique de la zéolithe-Fe entraîne une diminution de sa teneur en fer, mais aussi une diminution de l'activité catalytique pour la décomposition de H_2O_2 à teneur $[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ constante dans le réacteur. Ce n'est donc pas seulement la perte de fer qui est responsable de la diminution de l'activité, mais peut-être aussi une acidification de la surface de la zéolithe et une modification de la nature des catalyseurs. Il aurait été intéressant pour aller plus loin, d'analyser la chimie de surface (groupement acide Si-OH) des zéolithes-Fe après lavage acide. Cependant, la résistance d'une zéolithe à un pH acide dépend de son rapport Si/Al : plus le rapport Si/Al est élevé, plus la résistance aux acides est élevée [391]. Or, nos zéolithes ont un rapport Si/Al plutôt élevé. Il est aussi possible d'expliquer cette diminution par l'accessibilité du fer restant dans la zéolithe qui peut-être moins facile. En effet, le fer restant dans la zéolithe est soit mieux fixé soit moins accessible pour des solutés en phase aqueuse. Gonzalez et al. [390] ont travaillé sur la zéolithe Fe-ZMS5 (Si/Al = 26, teneur en fer 2,2 %) et Fe-Beta (Si/Al = 42, teneur en fer 1,3 %) pour la décomposition de peroxyde d'hydrogène ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,0 \text{ g L}^{-1}$). L'activité obtenue pour ces catalyseurs était de $A_{\text{Fe-ZMS5}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et de $A_{\text{Fe-Beta}} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Nos résultats semblent par conséquent plutôt cohérents. Cette étude montre qu'une zéolithe de caractère hydrophile permet d'obtenir une meilleure activité catalytique qu'une zéolithe de caractère hydrophobe. En comparant nos résultats pour FAU55-Fe et FAU100-Fe nous constatons que l'activité catalytique de la zéolithe la moins hydrophobe (FAU55-Fe) est supérieure à celle de la plus hydrophobe (FAU100-Fe).

Dans la suite des expériences, le travail a été effectué sur les zéolithes-Fe ayant subi un lavage par l'acide oxalique pour ne garder que le fer très imprégné dans la zéolithe. Ce choix est fait pour rendre les expériences répétables sur plusieurs cycles.

6.2.2.2.1 Étude paramétrique pour l'optimisation du procédé Fenton-like avec les zéolithes-Fe

Nous avons optimisé les conditions opératoires du procédé Fenton sur la zéolithe-Fe. Pour ce faire, nous avons suivi, comme précédemment, la décomposition du peroxyde d'hydrogène au cours des expériences. Ces dernières ont consisté à travailler sur deux paramètres du procédé Fenton : ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]_Z$ et pH de la solution. Dans

la réaction de Fenton, ces paramètres ont un impact fort pour la dégradation d'une molécule [9]. Deux ratios 1/10 et 1/1 et sur trois domaines de pH 3, 5 et 7 (ajusté par H_2SO_4 et $NaOH$) ont été choisis.

Les valeurs expérimentales de constantes cinétiques de pseudo-ordre 1 de décomposition de H_2O_2 obtenus sont présentées dans le tableau D.3 en annexe D.4. La figure 6.11 reprend ces résultats en représentant l'activité catalytique des zéolithes-Fe dans les conditions expérimentales décrites. La figure montre que, quel que soit le pH utilisé

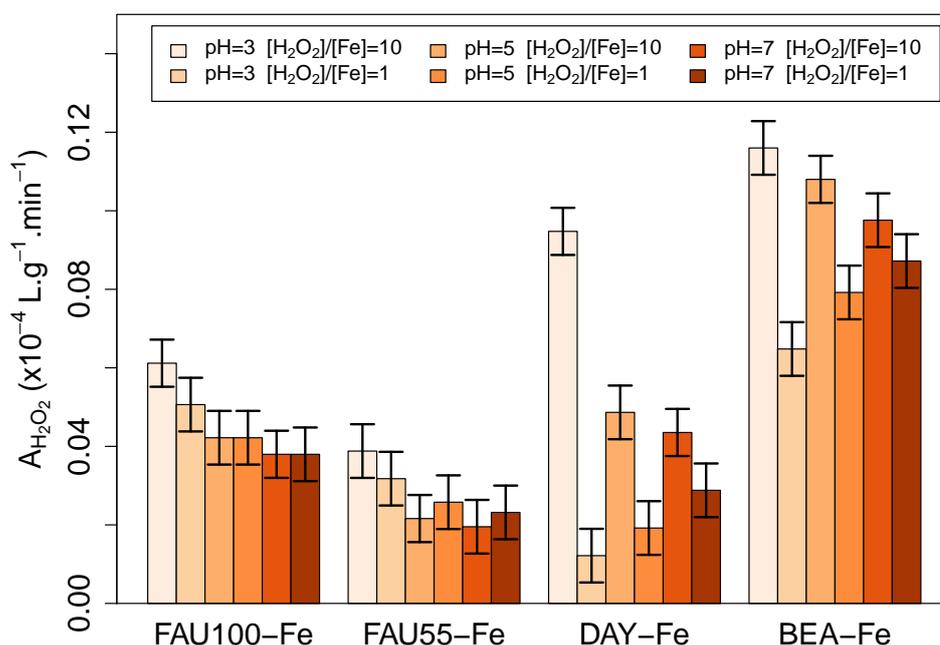


FIGURE 6.11 – Activité des zéolithes-Fe pour la décomposition de H_2O_2 : $[Fe]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$: $C_{FAU100-Fe} = 4,7 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{FAU55-Fe} = 38,4 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{DAY-Fe} = 15,6 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{BEA-Fe} = 12,50 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$, $t = 48 \text{ h}$, $[H_2O_2] = 1 \text{ et } 10 \text{ mmol L}^{-1}$ et $pH = 3, 5 \text{ et } 7$

dans le réacteur, l'activité catalytique de la zéolithe reste du même ordre de grandeur. Il est possible de nuancer ce propos en mettant en avant le pH 3 qui semble donner une meilleure décomposition de H_2O_2 que pour les autres pH. Hassan [392] a travaillé sur de la zéolithe-Y imprégnée en fer (teneur 0,80% m_{Fe}/m_Z , $S_{BET} = 628 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$) mais avec une taille de pore plus importante ($r = 22 \text{ \AA}$) et surtout un caractère hydrophile plus important ($Si/Al = 5,1$). Les pH acide ($pH < 3$) permettaient une bonne dégradation du colorant « Acid Red 1 » ($[AR_1]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 4 \text{ mmol L}^{-1}$ et $C_{cat} = 2,5 \text{ g L}^{-1}$) mais qu'au-dessus de $pH = 3$, il n'y avait qu'une très faible dégradation du polluant, jusqu'à environ 20%. L'observation faite dans nos expériences ne semble pas rejoindre ces résultats, puisque nous gardons de l'activité catalytique même à

$pH > 4$. Cela peut être dû au caractère bien plus hydrophobe de nos zéolithes. En s'intéressant au ratio H_2O_2/Fe , dans le cas de la zéolithe DAY-Fe, l'activité de la zéolithe est de $0,095 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour un ratio de 10, et de $0,012 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour un ratio de 1, à pH 3. Il semble que le ratio H_2O_2/Fe de 10 donne la plus grande activité catalytique pour la décomposition de H_2O_2 . Cela rejoint les observations faites par Gonzalez et *al.* [390] qui ont observé l'augmentation de la constante cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène avec la quantité de H_2O_2 dans le réacteur. Pour $C_{cat} = 25 \text{ g L}^{-1}$ la constante cinétique de décomposition de H_2O_2 est de $k = 14,5 \times 10^{-3} \text{ min}$ avec $[H_2O_2]_0 = 1,0 \text{ g L}^{-1}$ et de $k = 105 \times 10^{-3} \text{ min}$ avec $[H_2O_2]_0 = 6,3 \text{ g L}^{-1}$. Dans la suite des expériences, le ratio $[H_2O_2] / [Fe]_Z$ de 10 à pH 3 sera utilisé.

6.2.2.2.2 Utilisation du catalyseur zéolithe-Fe sur plusieurs cycles de procédé d'oxydation

La régénération d'une zéolithe est étudiée sur 3 phases successives d'oxydation, en tenant compte de la décomposition de H_2O_2 . Les conditions expérimentales sont : $V = 50 \text{ mL}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Fe]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$: $C_{FAU100-Fe} = 4,7 \text{ g L}^{-1}$, $C_{FAU55-Fe} = 38,4 \text{ g L}^{-1}$, $C_{DAY-Fe} = 15,6 \text{ gram/L}$, $C_{BEA-Fe} = 12,50 \text{ g L}^{-1}$ et $pH = 3$. À la fin d'une expérience, la solution est centrifugée puis la phase solide est récupérée pour être réinsérée dans une solution dans les mêmes conditions de réaction Fenton.

Dans cette partie, nous avons exploité les résultats en réalisant le rapport entre l'activité catalytique A_n lors de la phase d'adsorption n (n pouvant être 1, 2 ou 3) et l'activité déterminée lors de la première phase A_1 .

$$R_A = \frac{A_n}{A_1} \quad (6.6)$$

La figure 6.12 présente ce rapport des activités catalytiques des zéolithes-Fe sur 3 phases d'oxydation. Les résultats montrent dans l'ensemble que l'activité varie peu d'une phase à l'autre. Pour la zéolithe DAY, par exemple, lors des cycles 2 et 3, l'activité tend à diminuer à 92 % et 84 %. Globalement, l'activité pour la décomposition de H_2O_2 diminue très légèrement lors de la phase 3. Cela peut être dû à la capacité du fer contenu dans la zéolithe à pouvoir se régénérer et à être actif pour la décomposition de H_2O_2 . Cela pourrait aussi être dû à une perte de fer dans la solution au cours des expériences, limitant ainsi le procédé Fenton (aucune mesure du fer dissous n'a été faite au cours de ces expériences).

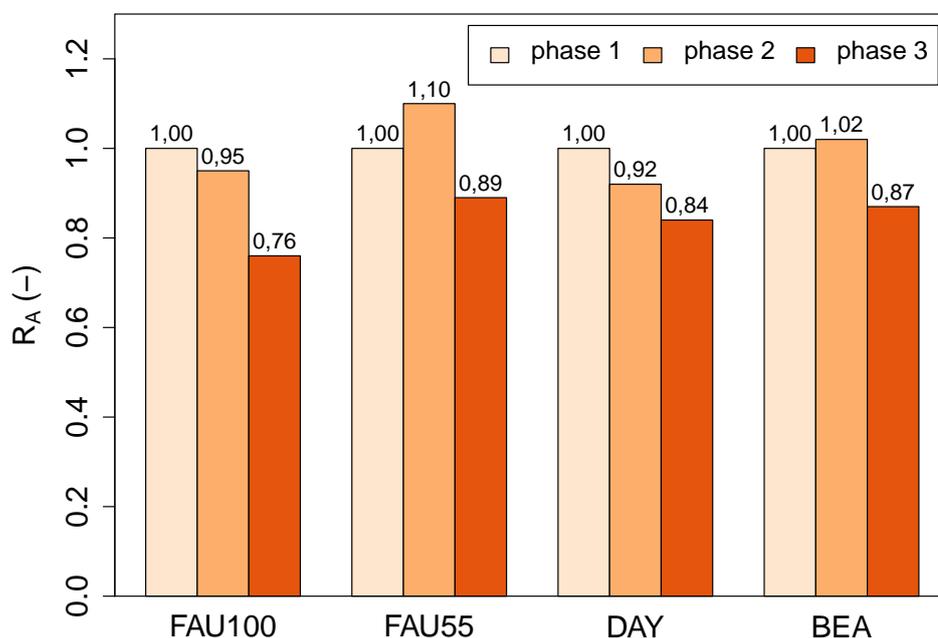


FIGURE 6.12 – Activité relative des zéolithes imprégnées en fer pour la décomposition de H_2O_2 pour des expériences suivant les conditions $[Fe]_{zéolithe} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $A_{FAU100-Fe P1} = 0,6 \times 10^{-4} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $A_{FAU55-Fe P1} = 0,4 \times 10^{-4} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $A_{DAY-Fe P1} = 0,9 \times 10^{-4} \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $A_{BEA-Fe P1} = 0,12 \text{ L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $V = 50 \text{ mL}$, $t = 48 \text{ h}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, et $pH = 3$ sur 3 phases d'oxydation

En conclusion, l'activité catalytique de la zéolithe imprégnée reste significative sur plusieurs phases d'oxydation, même si une légère diminution de cette activité est observée.

6.2.2.3 Détermination de la quantité de radicaux HO• produite sur zéolithes-Fe par procédé de type Fenton

Nous avons voulu mettre en évidence la quantité de radicaux hydroxyle produite au cours d'une phase d'oxydation, dans les conditions expérimentales suivantes : $V = 100 \text{ mL}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$: $C_{FAU100-Fe} = 4,7 \text{ g L}^{-1}$, $C_{FAU55-Fe} = 38,4 \text{ g L}^{-1}$, $C_{DAY-Fe} = 15,6 \text{ g L}^{-1}$, $C_{BEA-Fe} = 12,50 \text{ g L}^{-1}$ et $pH = 3$. Pour suivre la production de radicaux hydroxyle durant le procédé Fenton-like, la méthode de dosage par diméthylsulfoxyde est utilisée avec $[\text{DMSO}]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$. Le méthanesulfonate (MS^- , issu de la dégradation du DMSO par attaque radicalaire) a été dosé par chromatographie ionique. Nous allons ici exploiter la quantité cumulée de radicaux HO• produite dans le réacteur au cours du temps, comme décrit dans l'annexe D.5. Les mesures par chromatographie du méthanesulfonate sont présentées en annexe D.6. Il a été vérifié que ni le méthanesulfonate ni le DMSO n'était adsorbé par les matériaux zéolithe-Fe et que le DMSO ne réagissait pas avec le H_2O_2 dans les conditions expérimentales étudiées. La figure 6.13 présente la quantité cumulée de radicaux HO• dans le réacteur au cours de la phase d'oxydation. Il est possible d'observer sur cette figure que la zéolithe BEA-Fe permet de produire la plus grande quantité de radicaux HO• cumulée dans le réacteur. L'expérience permet aussi de montrer que la zéolithe FAU100-Fe produit le moins de radicaux HO•, avec une quantité cumulée de radicaux formé de $4,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$ au bout de 48 h d'oxydation.

Les résultats sous la forme de rendement de conversion de H_2O_2 consommé pour former HO• doivent également être étudiés. Ainsi, le rapport entre la quantité cumulée de radicaux produite HO• ($n_{\text{HO}\bullet}$) au bout de 48 heures et la quantité de H_2O_2 consommée ($n_{\text{H}_2\text{O}_2}$) par la zéolithe-Fe est calculé selon l'équation 6.7.

$$R_{48 \text{ h}} = \frac{n_{\text{HO}\bullet}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (6.7)$$

Un oxyde de fer (nanopoudre $< 50 \text{ nm}$, d'oxyde de fer (II,III), pure à 98 %, Aldrich, Fe_3O_4 , $M = 231,54 \text{ g mol}^{-1}$) est utilisé comme matériau de comparaison. La figure 6.14 présente les résultats obtenus. Le rendement de transformation de H_2O_2 en radical HO•

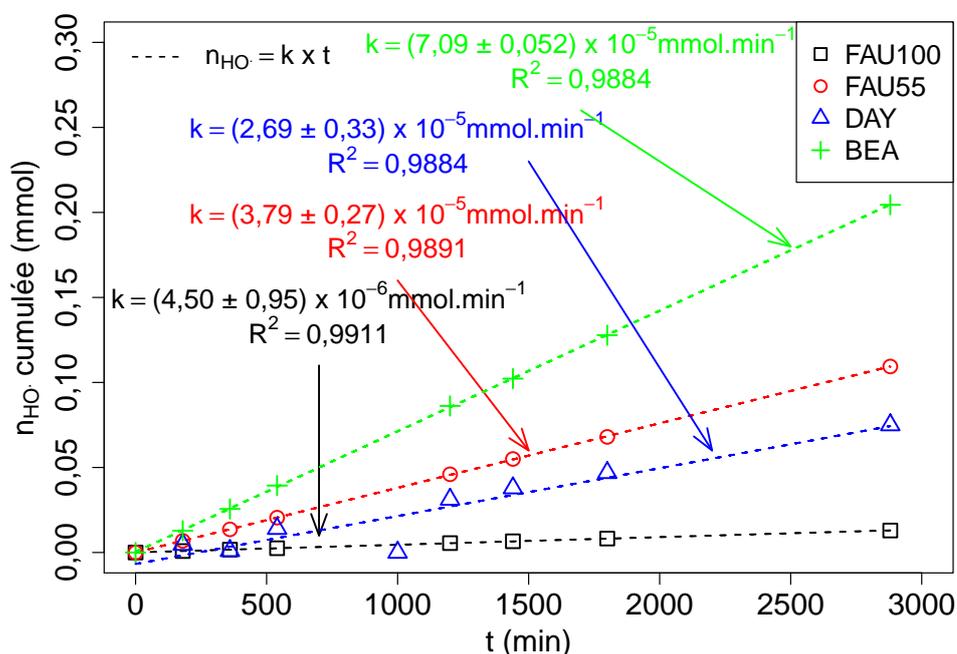


FIGURE 6.13 – Quantité cumulée de radicaux HO• produite par la réaction de Fenton sur les zéolithes-Fe au cours du temps : $[\text{Fe}]_{\text{zéolithe}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{DMSO}]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\text{pH} = 3$

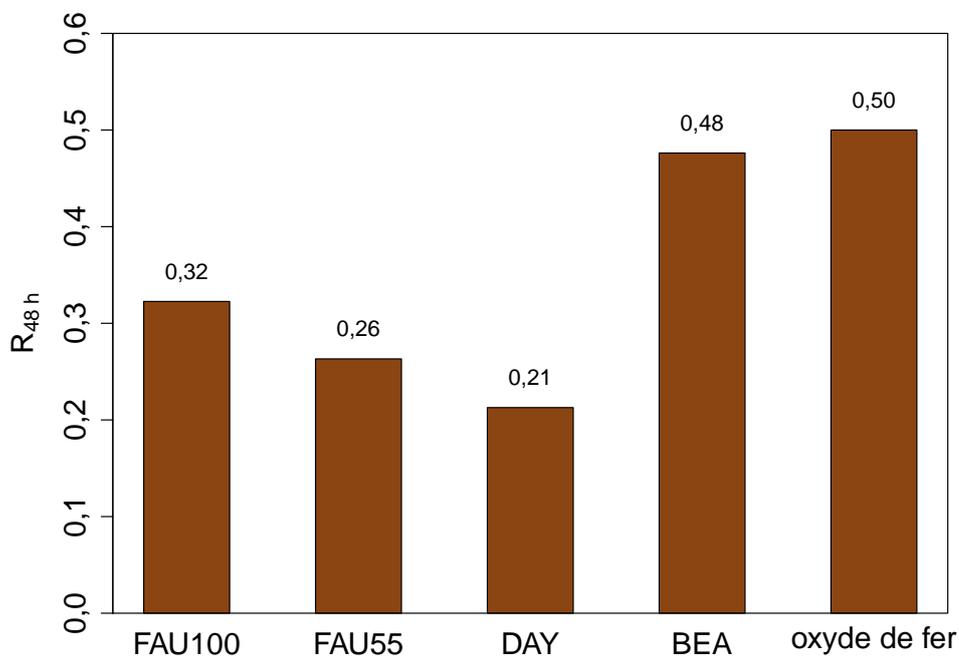


FIGURE 6.14 – Rendement de transformation de H_2O_2 en HO• des zéolithes-Fe pour $t = 48 \text{ h}$: $[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}$, $V = 50 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 3$

se situe entre 20 et 50 %. Cela démontre que la consommation de H_2O_2 pour produire le radical HO^\bullet est en accord avec ce qui est publié dans la littérature (pour la réaction de Fenton, le rendement est de 50 % [344]). Les performances de production de l'espèce radicalaire sont comparables entre la zéolithe BEA-Fe et l'oxyde de fer. Elles le sont un peu moins avec les autres zéolithes-Fe.

En comparant Fe-FAU100 et Fe-FAU55, il apparaît que Fe-FAU55 est moins efficace pour former des radicaux hydroxyle. Le caractère hydrophobe de la zéolithe semble avoir un impact sur la capacité de la zéolithe pour décomposer le peroxyde d'hydrogène. Cela pourrait provenir de l'accessibilité des molécules de H_2O_2 pour atteindre le fer imprégné dans la porosité. La suite de l'étude va s'intéresser à l'utilisation de ces matériaux dans des cycles d'adsorption de diclofénac et de régénération par procédé d'oxydation avancée. Il s'avère qu'avec l'utilisation de la zéolithe comme catalyseur, il est possible de travailler à des pH plus élevés pour la réaction de Fenton de celui habituellement admis pour ce type d'expérience (pH 3) [393, 394].

6.3 Étude de la régénération de la zéolithe imprégnée en fer par la réaction de Fenton

La zéolithe imprégnée en fer est donc capable de produire efficacement des radicaux hydroxyle. Il va maintenant être étudié si ces radicaux HO^\bullet vont pouvoir être utilisés pour la dégradation de molécules adsorbées. Pour ce faire, nous avons travaillé sur les zéolithes non-imprégnées en fer (zéolithes commerciales - régénération par procédé Fenton) et sur les zéolithes imprégnées en fer (zéolithes synthétisées - régénération par procédé Fenton-like). Nous allons dans un premier temps travailler sur les isothermes d'adsorption avec l'application du modèle de Langmuir (cf. annexe B.3) puis dans un second temps caractériser la désorption de la molécule de diclofénac de la zéolithe-Fe. L'expérience est donc équivalente à ce qui a été fait au chapitre précédent (cf. section 5.3).

6.3.1 Conditions opératoires pour la réalisation des isothermes d'adsorption et de régénération par procédé de type Fenton

Pour les conditions expérimentales de l'adsorption de diclofénac sur zéolithe et sa régénération, nous nous sommes servis des conditions précédemment étudiées. L'adsorption et le procédé d'oxydation vont s'effectuer dans le même flacon $V = 200$ mL, thermostaté à la température de 25 °C et maintenu sous agitation (300 tour min^{-1}) pendant la durée de l'expérience. La cinétique d'adsorption du diclofénac (DCF) a été réalisée sur chaque zéolithe pour la concentration $[\text{DCF}]_0 = 0,34$ mmol L^{-1} pour une masse en adsorbant de $m_Z = 50$ mg afin de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption. Il a été pris le temps le plus grand pour respecter le temps d'équilibre pour l'ensemble des zéolithes. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour des concentrations en catalyseur zéolithe-Fe de $C_{\text{FAU}100\text{-Fe}} = 4,7$ g L^{-1} , $C_{\text{FAU}55\text{-Fe}} = 38,4$ g L^{-1} , $C_{\text{DAY-Fe}} = 15,6$ g L^{-1} , $C_{\text{BEA-Fe}} = 12,50$ mg L^{-1} et des masses d'adsorbants pour les zéolithes non imprégnées en fer de $m_Z = 50$ mg. Pour les zéolithes sans fer, les concentrations initiales en polluant diclofénac sont les mêmes que celles précédemment utilisées $[\text{DCF}]_0 = 0,034 - 0,068 - 0,13 - 0,20 - 0,27 - 0,34$ mmol L^{-1} à pH 7 (tampon phosphate $\text{H}_2\text{PO}_4 / \text{HPO}_4 = 0,015/0,010$ mol L^{-1}). Lors de l'utilisation des zéolithes-Fe, la concentration en adsorbant étant plus élevée, nous avons travaillé sur une concentration en polluant plus grande $[\text{DCF}]_0 = 0,34 - 0,68 - 1,3 - 2,0 - 2,7 - 3,4$ mmol L^{-1} . Des prélèvements ont été effectués en début d'expérience et en fin, à $t = t_e$. Les échantillons ont été analysés par spectrophotomètre UV-visible. La régénération a été effectuée en suivant les conditions expérimentales suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10$ mmol L^{-1} , $[\text{FeSO}_4] = 1$ mmol L^{-1} , $t = 2 \times t_e$ et $\text{pH} = 3$. Pour la régénération des zéolithes non imprégnées, pour ne pas être dans des conditions d'oxydation limitantes, des ajouts de réactifs (H_2O_2 , FeSO_4 , H_2SO_4) ont été effectués toutes les 48 heures. Le temps de régénération est de 2 fois plus important que le temps d'équilibre t_e , notamment pour atteindre une régénération maximale. Pour les zéolithes imprégnées en fer, il n'a pas été ajouté de catalyseur de Fe^{2+} car la concentration en catalyseur est imposée par le matériau directement. Celle-ci a été défini pour avoir dans le réacteur une concentration de $[\text{Fe}]_Z = 1$ mmol L^{-1} . Pour les zéolithes-Fe, un ajout de réactif oxydant H_2O_2 a été effectué toutes les 72 heures de la régénération. A la fin d'une étape de régénération ou d'adsorption, la suspension est centrifugée puis la zéolithe est récupérée, et lavée à l'eau distillée avant que la suspension soit de nouveau centrifugée ($2 \times$ fois).

6.3.2 Régénération de zéolithes et de zéolithes-Fe par procédés de type Fenton

6.3.2.1 Cinétique d'adsorption du DCF sur les zéolithes

La première étude réalisée sur ces zéolithes a été de déterminer la cinétique d'adsorption du DCF. Pour ce faire, nous avons suivi la concentration en phase aqueuse du polluant par spectrophotométrie UV-visible. Pour modéliser les points expérimentaux, un modèle de pseudo-second ordre a été utilisé. La cinétique d'adsorption du DCF sur les différentes zéolithes est présentée en figure 6.15. Les cinétiques d'adsorption

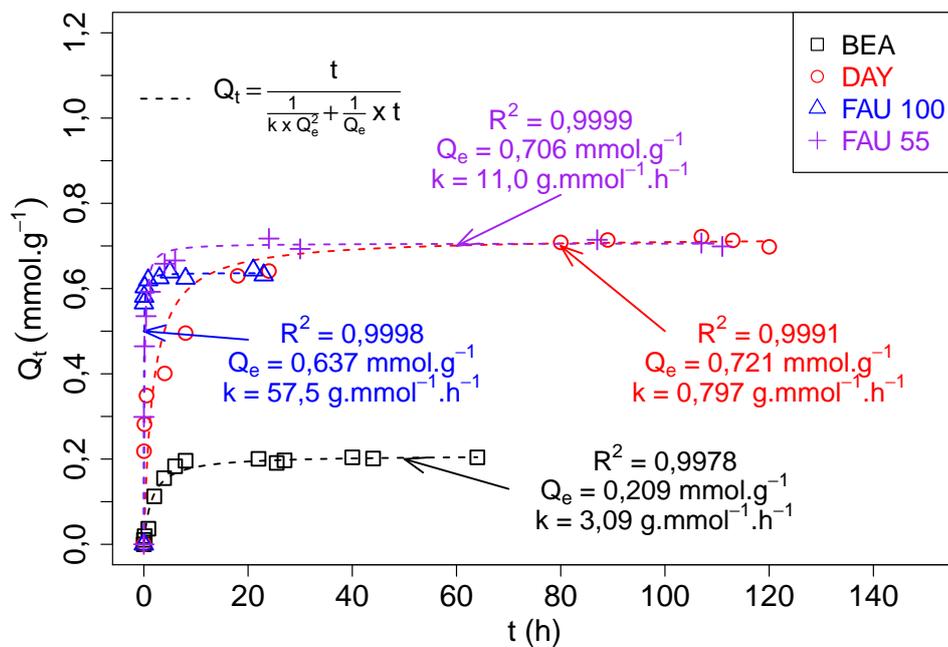


FIGURE 6.15 – Cinétique d'adsorption du DCF sur des zéolithes hydrophobes : $m_Z = 50$ mg, $[DCF]_0 = 0,34$ mmol L⁻¹, $V = 200$ mL, $pH = 7$ et $T = 25 \pm 1$ °C

sont plutôt rapides puisque le temps d'équilibre d'adsorption est obtenu pour $t_e \approx 72$ h. Pour l'échantillon DAY, c'est bien plus court qu'au chapitre précédent ($t_e \approx 250$ h). La raison est qu'au chapitre précédent, nous avons travaillé sur des cylindres creux extrudés alors qu'ici, nous avons travaillé sur une poudre fine (et donc une surface externe beaucoup plus importante).

6.3.2.2 Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir

Afin d'étudier la régénération de la zéolithe-Fe ayant adsorbé du diclofénac, un protocole d'étude similaire à celui présenté précédemment pour la zéolithe DAY (cf. section 5.3) a été employé. Les zéolithes commerciales et imprégnées (après lavage par l'acide oxalique) sont étudiées. Nous avons donc réalisé des isothermes d'adsorption du DCF sur les différents échantillons de zéolithes avec et sans étape de régénération. Les isothermes ont été modélisées par le modèle de Langmuir. Le modèle détermine la capacité maximale d'adsorption Q_m qui servira de critère comparable.

Dans un premier temps, des expériences d'adsorption sans régénération sur trois phases d'adsorption ont été menées. La solution est renouvelée consécutivement pour remettre une solution de diclofénac à la concentration initiale. Il s'agit ici de vérifier la saturation du matériau. Les résultats obtenus selon le modèle de Langmuir sont rassemblés dans le tableau 6.6. Les résultats montrent une faible capacité d'adsorption

Tableau 6.6 – Capacités maximales d'adsorption sans régénération du diclofénac des zéolithes selon le modèle de Langmuir sur plusieurs cycles d'adsorption à pH7 avec Q_{max} (mmol g⁻¹) et K (L g⁻¹)

Nom	$Q_{m\ 1}$	$K_{L\ 1}$	R^2	$Q_{m\ 2}$	$K_{L\ 2}$	R^2	$Q_{m\ 3}$	$K_{L\ 3}$	R^2
FAU100	0,58	63	0,995	0,04	1,1	0,979	0	0	0
FAU100-Fe	0,53	59	0,992	0,03	0,88	0,962	0	0	0
FAU55	0,64	19	0,998	0,07	0,7	0,944	0,02	0,02	0,891
FAU55-Fe	0,66	13	0,989	0,05	1,2	0,881	0,01	0,05	0,785
DAY	0,66	18,5	0,996	0,06	1,1	0,832	0,03	0,03	0,934
DAY-Fe	0,62	20	0,991	0,02	0,04	0,939	0,01	0,01	0,861
BEA	0,21	11	0,995	0,04	0,9	0,937	0,01	0,04	0,891
BEA-Fe	0,19	13	0,995	0,02	0,8	0,964	0	0	0

lors de la deuxième phase d'adsorption, et souvent nulle lors de la troisième phase d'adsorption. Par exemple, pour la FAU55-Fe, $Q_{m\ 1} = 0,66$ mmol g⁻¹ lors de la phase 1 et diminue à $Q_{m\ 2} = 0,05$ mmol g⁻¹ lors de la phase 2. Il est par conséquent, bien observé une saturation de la zéolithe. Il n'est pas observé de différence significative de capacités d'adsorption entre les zéolithes commerciales et celles synthétisées (zéolithes-Fe).

Dans un deuxième temps, des expériences d'adsorption/régénération sur trois cycles ont été menées sur les zéolithes. Les conditions de travail sont celles précédemment décrites. Les résultats ont été modélisés selon le modèle de Langmuir et rassemblés dans le tableau 6.7. Pour pouvoir interpréter plus facilement les résultats, nous avons

Tableau 6.7 – Capacités maximales d'adsorption avec régénération du diclofénac des zéolithes selon le modèle de Langmuir sur plusieurs cycles d'adsorption/régénération avec Q_{max} (mmol g⁻¹) et K (L g⁻¹)

Nom	$Q_{m\ 1}$	$K_{L\ 1}$	R^2	$Q_{m\ 2}$	$K_{L\ 2}$	R^2	$Q_{m\ 3}$	$K_{L\ 3}$	R^2
FAU100	0,58	63	0,995	0,44	52	0,991	0,28	49	0,996
FAU100-Fe	0,53	59	0,992	0,42	70	0,977	0,36	66	0,998
FAU55	0,64	19	0,998	0,54	14	0,986	0,32	10	0,991
FAU55-Fe	0,66	13	0,989	0,60	21	0,981	0,54	26	0,985
DAY	0,66	18,5	0,996	0,55	18	0,992	0,37	15	0,994
DAY-Fe	0,62	20	0,991	0,55	15	0,989	0,45	18	0,991
BEA	0,21	11	0,995	0,17	13	0,984	0,16	20	0,992
BEA-Fe	0,19	13	0,995	0,21	16	0,988	0,17	15	0,992

retenu le paramètre de capacité d'adsorption maximale obtenu selon le modèle de Langmuir Q_m . La figure 6.16 illustre le rapport du Q_m obtenu lors de la phase 1, 2 ou 3 au $Q_{m\ P1}$ de la phase 1. Les résultats montrent un recouvrement des capacités d'adsorption initiales Q_m légèrement supérieur pour la zéolithe-Fe lors du deuxième cycle d'adsorption (c'est-à-dire après une première adsorption) et très supérieur par rapport à la zéolithe commerciale pour le troisième cycle. La formation de radicaux hydroxyle en phase aqueuse ou dans la porosité a un réel impact sur le taux de régénération. En effet, dans toutes les expériences menées, dans des conditions équivalentes, la zéolithe imprégnée en fer est davantage régénérée que la zéolithe non-imprégnée. Cela signifie que même si la quantité de radicaux hydroxyle formée est plus faible sur la zéolithe-Fe, le fait que les radicaux soient formés à proximité de la molécule adsorbée rend l'espèce radicalaire plus efficace pour la dégradation et la libération du site d'adsorption. La conséquence sur une zéolithe comme la zéolithe BEA est d'obtenir un taux de régénération de 80 % pour la zéolithe non imprégnée pour le 2^{ème} cycle d'adsorption et de plus de 110 % pour celle imprégnée. Cela peut aussi être dû à l'incertitude liée à la mesure. Autre remarque, il semble visible que le taux de régénération pour une zéolithe diminue plus rapidement pour une zéolithe non imprégnée que pour une zéolithe-Fe. Par exemple, pour la zéolithe FAU100-Fe lors du cycle 2, le taux de régénération (qui est exprimée par le rapport $Q_m/Q_{m\ P1}$) est de 79 % et diminue à 67 % lors du cycle 3. Pour la même zéolithe FAU mais non imprégnée, lors du cycle 2 nous avons déterminé un taux de régénération à 76 % et ce taux diminue 49 % pour le cycle 3. Cela tend à rejoindre l'observation du chapitre précédent : la génération d'espèces radicalaires proches des molécules adsorbées permet d'optimiser la dégradation, mais ne permet pas une régénération totale des sites d'adsorption de la zéolithe. En compa-

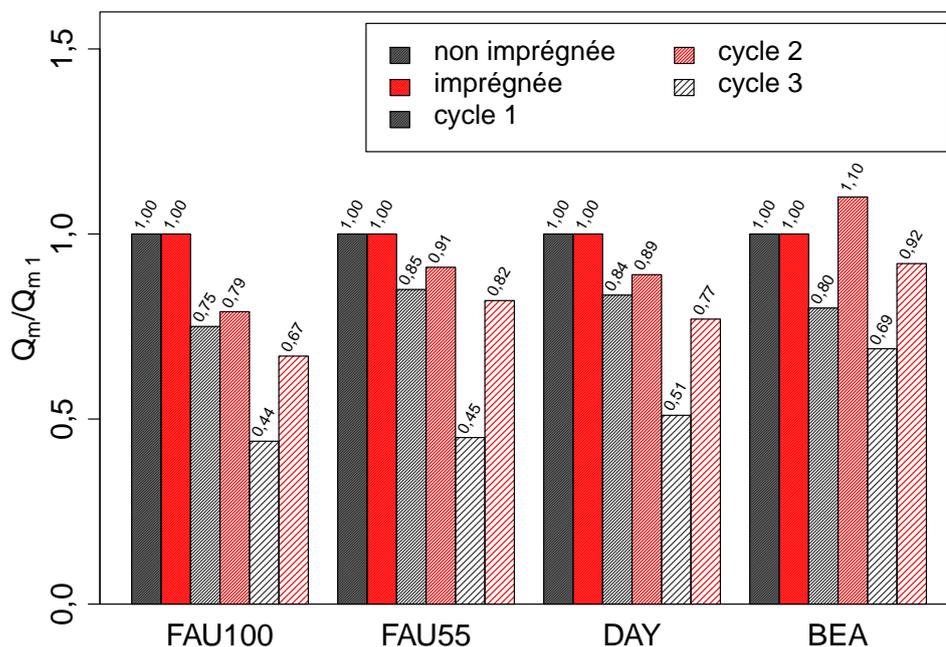


FIGURE 6.16 – Rapport $Q_m/Q_{m P1}$ sur 3 cycles d'adsorption/oxydation, selon le modèle de Langmuir, pour la régénération de zéolithes et zéolithes-Fe par procédé de type Fenton : $[H_2O_2] = 10\text{mmolL}$, $[Fe^{2+}]_{\text{aqueux}} = [Fe]_{\text{zéolithe}} = 1\text{mmolL}^{-1}$, $t = 2 \times t_e$ et pH 3

raison avec l'expérience du complexe Fe-EDDS (cf. section 5.3.2.2), l'imprégnation en fer de la zéolithe permet d'éviter la problématique d'encombrement de la porosité par des composés organiques eux-mêmes oxydables, mais ne parvient pas à augmenter la désorption des composés adsorbés pour une régénération totale des sites d'adsorption. il reste cependant à savoir si le diclofénac est encore présent sur la zéolithe. La suite de l'étude vise à extraire le diclofénac et ses sous-produits de dégradation de la zéolithe et à déterminer sa minéralisation lors de l'oxydation.

6.3.3 Extraction du DCF adsorbé sur une zéolithe après régénération par procédé Fenton

6.3.3.1 Développement du protocole d'extraction

Afin de compléter les interprétations faites précédemment et de répondre à certaines interrogations, cette dernière partie s'intéresse à établir un bilan de matière sur le soluté adsorbé. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer d'un protocole d'extraction efficace. L'extraction du diclofénac a été étudiée avec l'eau, le méthanol (MeOH) et

l'acétonitrile (ACN) en milieu acide ($[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), en milieu basique ($[NaOH] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Les concentrations en diclofénac dans la solution d'extraction ont été analysées par LC-MS, et ont permis de déterminer le rendement d'extraction selon la relation présentée en équation 6.8, avec $n_{DCF \text{ ext}}$ (mmol) quantité molaire de diclofénac dans la solution et $n_{DCF \text{ ads}}$ (mmol) quantité molaire de diclofénac préalablement adsorbée.

$$Rdt (\%) = \frac{n_{DCF \text{ sol}}}{n_{DCF \text{ ads}}} \times 100 \quad (6.8)$$

Les flacons sont continuellement agités. La quantité molaire $n_{DCF \text{ ads}}$ attendue en solution pour un Rdt de 100% est de $6,75 \times 10^{-4}$ mmol. Le temps de l'extraction est de 72 h. Un prélèvement a été effectué toutes les 24 h pour vérifier que le rendement d'extraction maximum a été atteint.

La figure 6.18 présente les rendements d'extraction moyens obtenus pour 8 zéolithes (imprégnées en fer et non imprégnées) en fonction des différents solvants. Il est

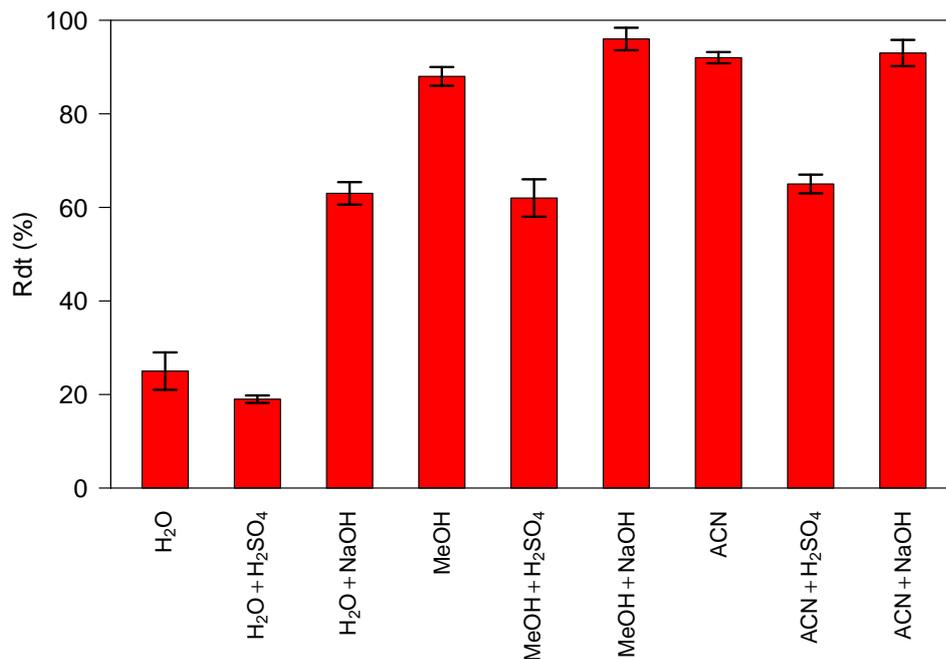


FIGURE 6.17 – Rendement d'extraction par solvant du diclofénac adsorbé sur les zéolithes et les zéolithes-Fe

intéressant de noter qu'il a été possible d'extraire jusqu'à 96% de diclofénac adsorbés. Il apparaît aussi que l'utilisation d'acide H₂SO₄ donne dans chaque situation le taux d'extraction le plus faible. Cela peut être dû au fait du changement de la molécule de DCF vers sa forme peu soluble : solubilité à pH 7 et à 25 °C : $S = 1776 \text{ mg L}^{-1}$ [357]

et à pH 3 à 25 °C $S = 2,36 \text{ mg L}^{-1}$ [357]. De l'ensemble des expériences, il a été retenu que le couple MeOH + NaOH permettait d'atteindre en moyenne et avec un écart type assez restreint le taux d'extraction le plus élevé avec 96 %. C'est donc cette méthode qui sera retenue pour la suite des expériences. En comparant à l'extraction par solvant, sur la zéolithe DAY, effectuée dans le chapitre précédent, il semble étonnant d'avoir obtenu ici d'aussi grand rendement d'extraction même sur l'échantillon de zéolithe DAY. Il n'y a pas d'explication avérée. Peut-être une durée d'extraction plus longue sur la zéolithe extrudée était nécessaire par rapport à la zéolithe en poudre.

6.3.3.2 Extraction du DCF adsorbé sur les zéolithes après une phase de régénération

Le protocole a été appliqué pour tenter d'extraire le diclofénac sur des zéolithes après la phase de régénération par Fenton et Fenton-like. Le protocole est le même que celui précédemment appliqué. Les zéolithes ayant les capacités d'adsorption les plus grandes ont été utilisées. En fin d'expérience de régénération, la zéolithe est récupérée par centrifugation et mise à l'étuve 105 °C, après avoir été lavée à l'eau déminéralisée, puis séchée. Une masse de zéolithe est ensuite prélevée et insérée dans un flacon avec 20 mL de solvant MeOH–NaOH. Les échantillons ont été analysés par UPLC-MS. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a presque plus de diclofénac dans les différentes zéolithes après la phase de régénération par procédé de type Fenton (figure 6.18). Les résultats sont exprimés selon un taux de traitement qui est défini par l'équation 6.9 avec la quantité molaire de DCF préalablement adsorbé par la zéolithe (et déterminé par spectrophotométrie UV-visible) et la quantité molaire extraite de DCF dans le solvant.

$$T (\%) = 100 - \left(\frac{n_{DCF \text{ solv}}}{n_{DCF \text{ ads}}} \times 100 \right) \quad (6.9)$$

Il apparaît que la méthode de régénération permet une élimination quasi-complète du diclofénac adsorbé sur la zéolithe. La zéolithe FAU100, FAU100-Fe et DAY possède pour la première régénération quelques traces de diclofénac restant, mais cette quantité reste très faible (quantité restante de DCF après régénération < 5 % par rapport à la quantité adsorbée). Pour la deuxième phase d'adsorption, seule la zéolithe FAU100-Fe possède encore du DCF à sa surface.

Le diclofénac adsorbé est donc très réactif. Il semble, par conséquent, que le non-recouvrement des sites d'adsorption peut être dû aux sous-produits de dégradation du

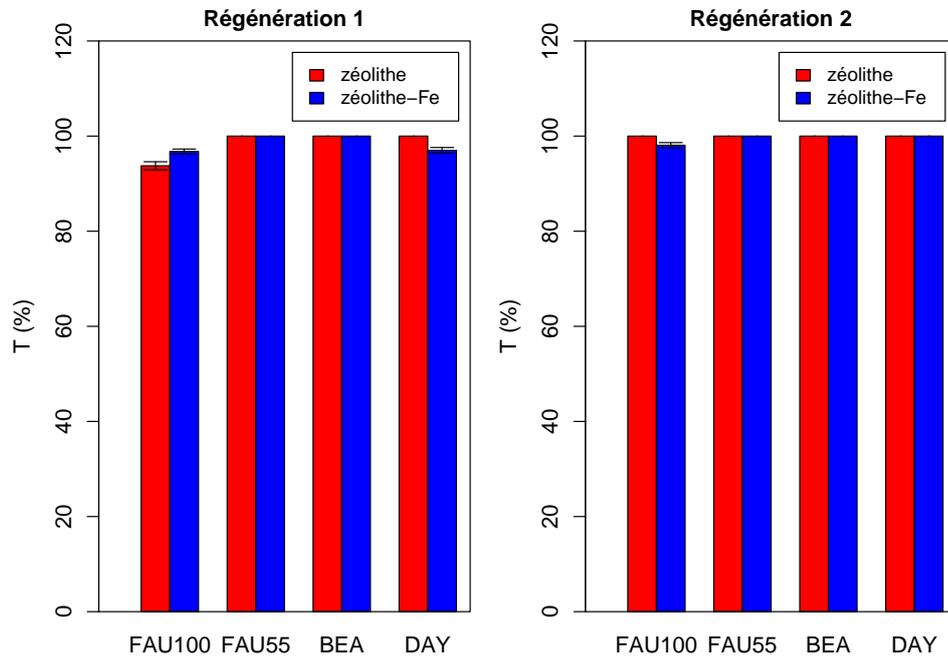


FIGURE 6.18 – Taux de traitement du DCF adsorbé sur la zéolithe après 1 et 2 régénération par procédé Fenton

DCF encore présents dans la porosité. Des méthodes analytiques doivent être développées pour l'identification et l'extraction de ces sous-produits de dégradation de la zéolithe, pour parfaire le bilan de matière sur la zéolithe.

6.3.4 Détermination du COT adsorbé des zéolithes imprégnées et non imprégnées après régénération par Fenton

Afin de quantifier la quantité de carbone organique adsorbée sur la zéolithe, une analyse supplémentaire a été menée. Des échantillons de zéolithe imprégnée (ZI) et non imprégnée (ZNI) ont été injectés en COT-mètre (cf. section 2.2.2.3) après la première phase de régénération par procédé Fenton. Ce tableau reporte à la fois la quantité de COT adsorbée sur la zéolithe ($Q_{COT\ ads}$ en $mg_C\ g^{-1}$, déterminée à partir de la quantité de DCF adsorbé cf. annexe C.2) et la quantité de COT mesurée dans l'échantillon ($Q_{COT\ ech}$ en $mg_C\ g^{-1}$). Grâce à ces données, le taux de minéralisation (T en %) est calculé selon l'équation 6.10.

$$T = \frac{(Q_{COT\ theo} - Q_{COT\ exp})}{Q_{COT\ theo}} \times 100 \quad (6.10)$$

Tableau 6.8 – Résultats expérimentaux de la quantité de COT adsorbée sur la zéolithe après régénération par Fenton et taux de minéralisation du COT

Échantillon	$Q_{COT\ theo}$ (mgC gZ)	$Q_{COT\ exp}$ (mgC gZ)	T (%)
FAU100	0,32	0,13	59,4
FAU100-Fe	0,30	0,08	73,3
FAU55	0,36	0,11	69,4
FAU55-Fe	0,37	0,07	81,1
DAY	0,36	0,13	63,9
DAY-Fe	0,34	0,09	73,5
BEA	0,12	0,03	75,0
BEA-Fe	0,11	0,02	81,8

La figure 6.19 présente le taux de minéralisation pour les différents échantillons. Les résultats obtenus montrent un taux de minéralisation des composés plus grand,

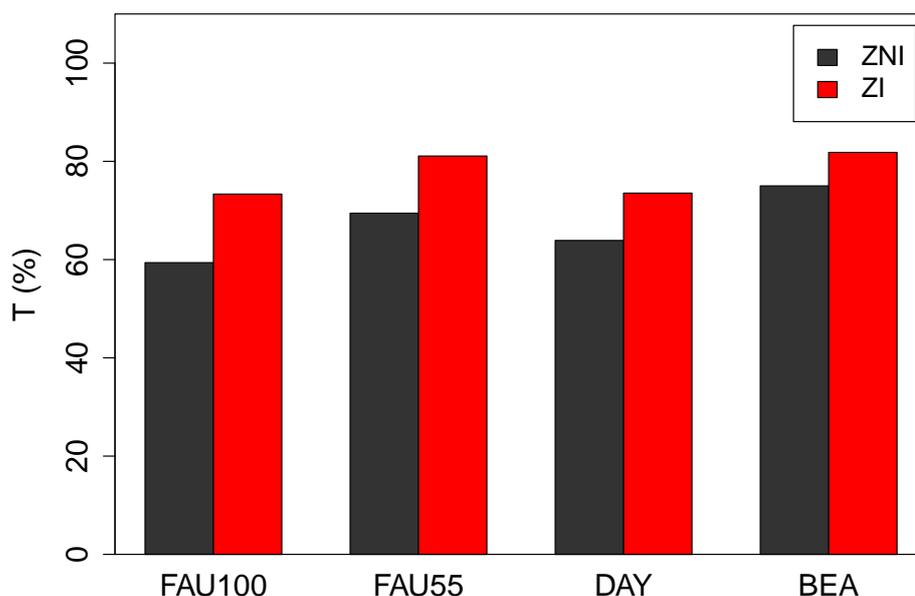


FIGURE 6.19 – Taux de minéralisation des zéolithes imprégnées (ZI) et non imprégnées (ZNI) au cours de la première phase de régénération par Fenton

de manière générale, pour la zéolithe imprégnée que pour la zéolithe non imprégnée. En effet, pour les échantillons ZI, les taux de minéralisation durant la phase de régénération des composés sont compris entre 73 % (FAU100-Fe) et 82 % (BEA-Fe). Pour les échantillons ZNI, les taux de minéralisation sont compris entre 59 % (FAU100) et

82 % (BEA). Ces pourcentages sont assez élevés et permettent d'expliquer la bonne régénération des zéolithes par la libération des sites d'adsorption. Ils permettent aussi d'expliquer que les zéolithes imprégnées en Fe, retrouvent après régénération des capacités d'adsorption supérieures aux zéolithes non imprégnées. Cependant, l'explication émise ici peut être nuancée. La mesure effectuée tient compte du COT dans la zéolithe, et dans la phase aqueuse. L'étape de régénération par Fenton doit servir à enclencher un mécanisme de désorption des molécules (par oxydation du DCF), mais aussi à minéraliser les molécules organiques. Par conséquent, de cette mesure, il n'est pas possible de déterminer la part de COT dans l'échantillon, et celle dans la phase aqueuse. Il est cependant possible d'émettre des hypothèses, et notamment que la zéolithe imprégnée devrait permettre une plus grande libération de sites d'adsorption en comparaison à la zéolithe non imprégnée, du fait de la proximité du catalyseur Fe avec la molécule adsorbée et des résultats obtenus avec : un taux de régénération plus grand (cf. 6.3.2) et un taux de minéralisation plus élevé aussi. De l'expérience, il est cependant difficile d'évaluer la part de molécules organiques restant dans la porosité de la zéolithe. Il peut être aussi relevé que la zéolithe BEA-Fe possède le taux de minéralisation le plus élevé alors que sa teneur en Fe n'est pas la plus élevée ($[\text{Fe}]_{\text{BEA-Fe}} = 80 \text{ mmol kg}^{-1}$), en comparaison à la zéolithe FAU100-Fe ($[\text{Fe}]_{\text{FAU100-Fe}} = 211 \text{ mmol kg}^{-1}$). Cela confirme que ce n'est pas seulement la quantité en catalyseur Fenton qui va gouverner la régénération du matériau, mais bien l'accessibilité du radical hydroxyle formé pour le polluant adsorbé.

Dans cette partie, il a été montré que l'imprégnation de la zéolithe permet de rendre les radicaux HO^\bullet produits plus efficaces pour la régénération de la zéolithe en comparaison à la formation de HO^\bullet en phase aqueuse. Il a été montré que le diclofénac adsorbé, est totalement dégradé durant les phases de régénération par Fenton. Néanmoins, il semble rester dans la porosité de la zéolithe, une quantité de carbone organique non désorbé qui pourrait avoir une conséquence directe sur la capacité pour la zéolithe imprégnée à être totalement régénérée.

6.4 Conclusion

En conclusion de cette étude, l'imprégnation en fer représente une solution pertinente pour la catalyse des réactions de Fenton et la régénération de zéolithe. En effet, le procédé peut être utilisé à plusieurs pH (3, 5 et 7) et permet de décomposer

H_2O_2 pour la formation d'espèce radicalaire HO^\bullet . Il faut tout de même avoir conscience que lors de la synthèse de la zéolithe, une partie du fer imprégné est mobile et peut être relargué en solution par échange ionique avec H^+ ou Ca^{2+} ou être complexée par de l'acide oxalique ($HC_2O_4^-$). Mais, il restera une partie du fer imprégné dans la zéolithe qui permettra la mise en œuvre des procédés d'oxydation avancée. L'emploi de cette zéolithe a démontré des capacités de régénération plus intéressantes que sur les autres systèmes étudiés précédemment. Cependant, cette méthode ne permet pas de désorber la totalité des composés formés par la dégradation totale du diclofénac adsorbé. La désorption de ces molécules n'est pas totale et les sous-produits de dégradation occupent des sites d'adsorption. Ce paramètre peut être une clé dans la régénération totale des matériaux adsorbants. Pour compléter cette étude, nous pourrions alors nous intéresser au chemin parcouru par le radical. Mais d'un point de vue expérimental, cela nécessite une profonde réflexion pour pouvoir obtenir une telle information. L'autre suite du projet serait d'extraire et d'identifier les composés (sous-produits de dégradation) sur la zéolithe après l'étape de régénération d'une part, et, d'autre part, de caractériser plus finement la structure physico-chimique de la zéolithe après une phase de régénération (imagerie, RMN).

ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DU MONOLITHE DE CARBONE

Travailler avec un monolithe de carbone permet de bénéficier de sa conductivité électrique pour en faire une électrode. Ainsi, le matériau sera le lieu direct de la génération des espèces radicalaires HO^\bullet au plus proche des polluants adsorbés. La première partie du travail est consacrée à la réalisation de la cellule électrochimique avec le monolithe de carbone comme électrode de travail. La deuxième partie concerne l'étude de l'adsorption du diclofénac sur le monolithe pour ensuite pouvoir le régénérer par voie chimique, et surtout par voie électrochimique. La régénération par voie électrochimique a utilisé le procédé électro-Fenton pour réaliser la production des radicaux HO^\bullet directement à la surface du monolithe.

7.1 Conception des unités expérimentales pour l'étude de la régénération

Dans ce travail, nous voulons mettre en évidence la différence entre la génération de radicaux hydroxyle en phase homogène et à la surface directe du matériau par électrochimie. Générer l'espèce radicalaire *in situ*, dans la porosité du matériau, devrait permettre une meilleure accessibilité du radical vis-à-vis de la molécule adsorbée. La conséquence directe est d'atteindre une meilleure dégradation de la molécule, et par conséquent une meilleure régénération de l'adsorbant. Il va être étudié dans ce chapitre la régénération du matériau par la voie chimique avant de pouvoir développer la régénération par la voie électrochimique.

7.1.1 Unité expérimentale pour la régénération par procédé Fenton

Pour travailler sur la régénération du monolithe de carbone par voie chimique, l'unité expérimentale ayant servi à l'étude de la régénération de zéolithe DAY (cf. paragraphe 4.1.1) a également été utilisée ici. Le monolithe de carbone possède un grand diamètre de $\varnothing \approx 3,0$ cm tandis que la colonne de l'unité expérimentale est bien plus petite $\varnothing \approx 1,0$ cm. Pour pouvoir l'insérer dans la colonne, le tube de monolithe a été cassé en plusieurs petits morceaux. Les morceaux obtenus sont ensuite rassemblés et insérés dans la colonne pour atteindre une masse d'adsorbant de $m_{ads} = 0,25$ g par colonne. Toutes les expériences d'adsorption et de désorption, concernant la régénération par voie chimique, ont été menées dans cette unité expérimentale. Pour réaliser les isothermes d'adsorption, les concentrations initiales en diclofénac (DCF) ont été les suivantes : $[DCF]_0 = 0,034 - 0,084 - 0,17 - 0,25 - 0,34$ mmol L⁻¹. La cinétique d'adsorption a été effectuée pour $[DCF]_0 = 0,17$ mmol L⁻¹. Les réacteurs ont été tamponnés par une solution de H₂PO₄ / HPO₄ = 0,015/0,010 mol L⁻¹ à $pH = 7$. Le volume du réacteur est de $V = 2$ L, la température de $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$ et le débit de circulation dans la colonne de $Q = 140$ L h⁻¹. Les conditions expérimentales de la méthode de régénération par voie Fenton sont similaires à celles utilisées dans l'étude de la régénération de la zéolithe DAY (cf. paragraphe 4.1.2.1). Le temps de régénération a été modifié pour correspondre à la cinétique d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone. Les conditions sont ainsi : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10$ mmol L⁻¹ ; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1$ mmol L⁻¹ ; $pH = 3$ ajusté par $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1$ mol L⁻¹ ; volume du réacteur $V = 2$ L ; débit de circulation $Q = 140$ L h⁻¹ et temps de régénération $t = 72$ h.

7.1.2 Cellule d'électrolyse et unité expérimentale pour la régénération par procédé électro-Fenton

La voie électrochimique utilise le procédé électro-Fenton pour générer des radicaux HO[•] provenant de la réaction entre Fe²⁺ et H₂O₂ électrogénéré par la réduction de O₂ dissous. Les propriétés électrochimiques du monolithe de carbone ont été précédemment présentées dans la section 2.1.2.2. Il a été démontré la capacité d'effectuer des réactions d'oxydoréduction (Fe(CN)₆⁴⁻ / Fe(CN)₆³⁻) à la surface de l'électrode de monolithe. Pour l'étude de la régénération du monolithe par électro-Fenton, une cellule élec-

trochimique a été réalisée. Dans cette partie, il sera présenté le protocole d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone, la conception de la cellule électrochimique et son addition à une unité expérimentale afin d'être utilisée pour la régénération du monolithe de carbone.

7.1.2.1 Adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone

Avant d'effectuer la régénération du monolithe de carbone par procédé électro-Fenton, le diclofénac y a été tout d'abord adsorbé. Pour ce faire, le monolithe de carbone ($m = 5,0 \pm 0,1$ g) a été inséré dans un réacteur contenant une solution de volume $V = 20$ L, agité par un barreau aimanté à la vitesse de $r = 300$ rpm et à température ambiante $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Le monolithe de carbone a été suspendu dans la solution par un fil accroché au bouchon du réacteur comme cela est possible de l'observer sur la figure 7.1. La solution a été préparée dans de l'eau ultra pure dont le pH a été maintenu

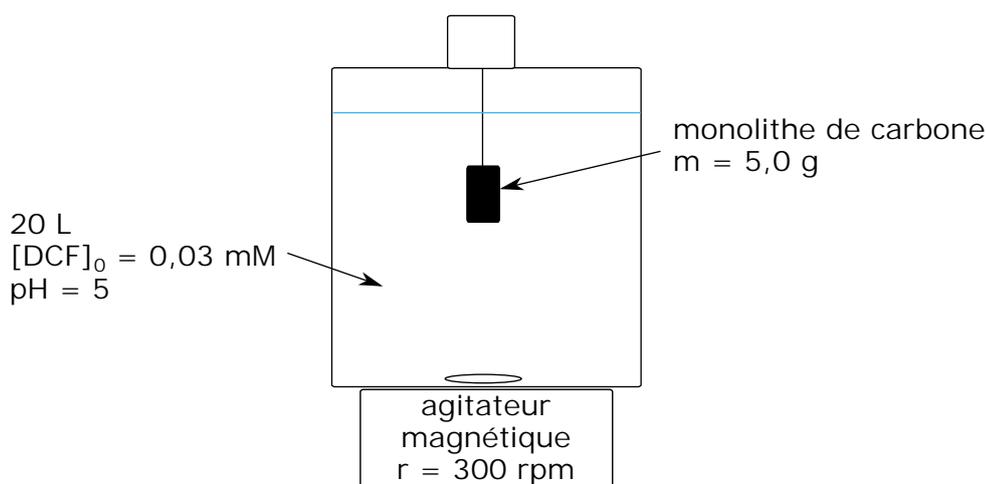


FIGURE 7.1 – Réacteur pour l'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone : $m = 5,0 \pm 0,1$ g, $[\text{DCF}]_0 = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, $V = 20$ L, $r = 300$ rpm, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

à 5 par une solution tampon acétate ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^- = 0,029/0,070 \text{ mol L}^{-1}$). La concentration initiale en diclofénac est de $[\text{DCF}]_0 = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$. Des prélèvements réguliers de faible volume ont été effectués régulièrement pour pouvoir suivre la cinétique d'adsorption du polluant. L'expérience est arrêtée lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint (la concentration en polluant dans la phase aqueuse ne varie plus). L'adsorbant est ensuite enlevé du réacteur et inséré dans une cellule d'électrolyse pour pouvoir être régénéré par électro-Fenton.

7.1.2.2 Réalisation de la cellule électrochimique

Une cellule électrochimique a été réalisée par la technique de l'impression 3D. Elle a été fabriquée à partir d'un filament en polypropylène (PP) car c'est un matériau qui possède une bonne résistance chimique. La figure 7.2 présente différents plans de coupe de la cellule réalisée. La cellule électrochimique est constituée d'une élec-

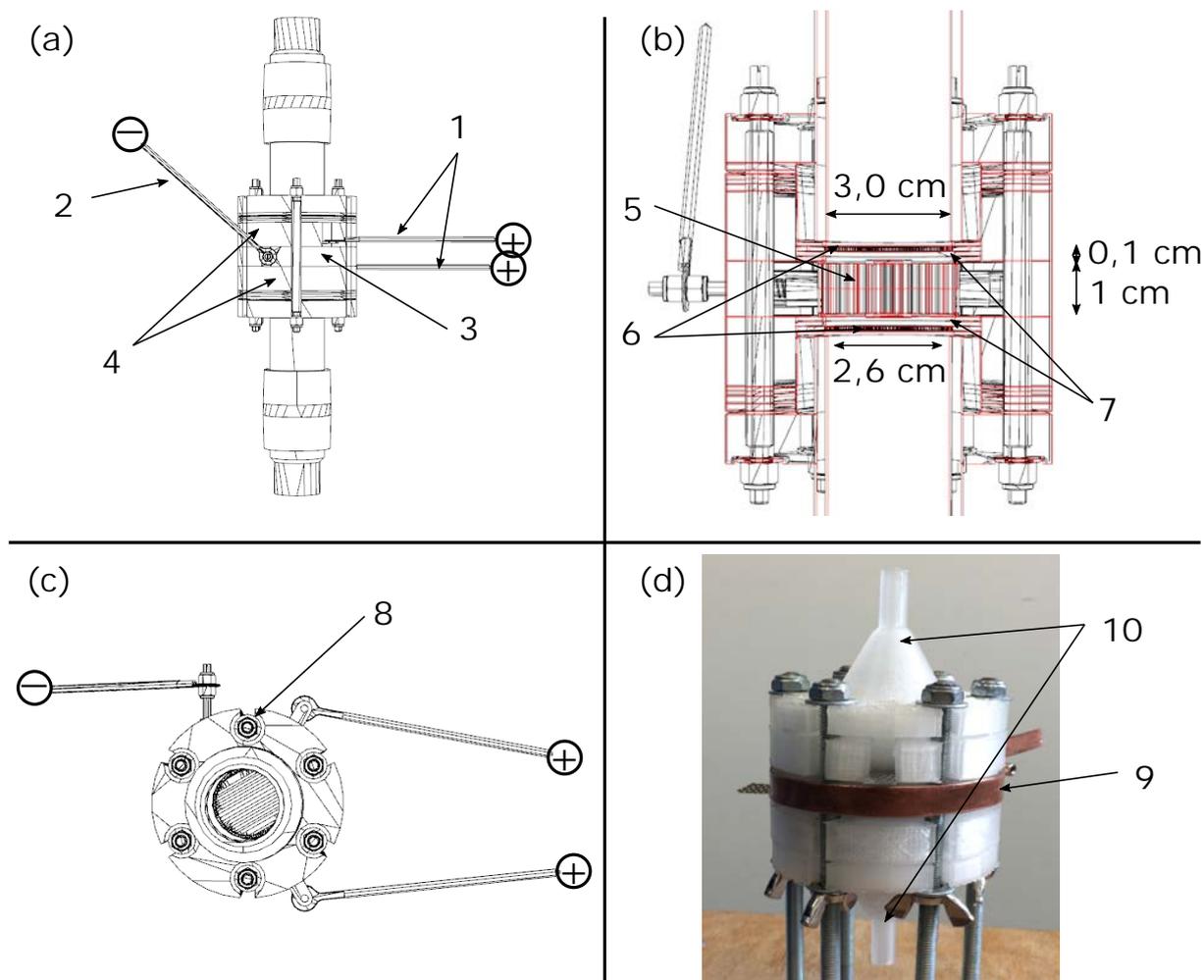


FIGURE 7.2 – Dessins de la cellule d'électrochimique (a) en vue frontale (b) en vue frontale avec coupe verticale (c) en vue par le haut et (d) photographie de la cellule (1 : connecteurs électriques des contre-électrodes ; 2 : connecteur électrique de l'électrode de travail ; 3 : porte monolithe ; 4 : entretoises ; 5 : monolithe de carbone ; 6 : plaques de platine perforées ; 7 : joint en caoutchouc ; 8 : vis de serrage ; 9 : plaque de cuivre ; 10 : entrée/sortie de la cellule)

trode de travail (numéroté 5 sur la figure 7.2, le monolithe de carbone ($\varnothing \approx 3,0\text{ cm}$)), et de deux contre-électrodes (6), plaques de platine circulaires de diamètre similaire ($\varnothing \approx 3,0\text{ cm}$) perforées par plusieurs trous ($d_{\text{trou}} = 1,5\text{ mm}$), entourant de part et d'autre

l'électrode de travail. Durant le procédé de régénération par électro-Fenton, l'électrode de travail sera connectée à la borne négative d'un générateur de courant (cathode) et les contre-électrodes seront connectées à la borne positive (anode). Des explications supplémentaires seront données sur l'étape de régénération au paragraphe 7.1.2.3. L'électrode de travail et la contre-électrode, sont séparées par des joints en caoutchouc (7) d'épaisseur 1 mm et recouvrant 2 mm de la circonférence du monolithe de carbone. La présence des joints permettra d'éviter des courts-circuits lors de la mise en tension des électrodes. Ils permettront aussi, lors de l'assemblage et du serrage par les vis (8) des différentes parties de la cellule (3,4,10,11), d'assurer la bonne étanchéité du système lors de la circulation de solution. La cellule électrochimique est constituée d'un porte monolithe circulaire (3) possédant 6 trous dans lesquels ont été insérés des connecteurs électriques, en étain, pour assurer le contact électrique entre la plaque de cuivre (9) encerclant le porte monolithe (sur laquelle va être relié le connecteur) et le monolithe de carbone. Le monolithe de carbone est un matériau étanche ce qui fait que les connecteurs ne sont pas en contact avec la solution. L'ensemble de la cellule est serré par six vis de serrage (11) afin d'obtenir l'étanchéité du dispositif. La cellule électrochimique ainsi réalisée a été, lors de l'étape de régénération du monolithe, reliée à une unité expérimentale (section 7.1.2.3).

7.1.2.3 Présentation de l'unité expérimentale pour la régénération par électro-Fenton

La cellule d'électrolyse est reliée à une unité expérimentale pour effectuer la régénération de l'adsorbant (figure 7.3). La circulation de la solution, du réacteur vers la cellule électrochimique, est assurée par une pompe centrifuge. L'alimentation de la cellule est effectuée par le bas afin de limiter l'accumulation de gaz dans le système. Le débit est régulé à l'aide d'un débitmètre. L'unité expérimentale comprend une cuve d'alimentation ($V = 2\text{ L}$) contenant les réactifs pour la régénération par électro-Fenton : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{ mmol L}^{-1}$) et électrolyte support $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{ mol L}^{-1}$ qui va être remplacé par $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{ mol L}^{-1}$ (cf. paragraphe 7.1.2.4). Les électrodes sont reliées à un générateur de courant. Le monolithe de carbone est connecté au pôle négatif (cathode), de sorte de permettre la réduction de O_2 dissous (équation 7.1) et la régénération du catalyseur de Fenton Fe^{2+} consommé par la réaction (équation 7.2). Les plaques en platine sont reliées au pôle positif (anode). La concentration de O_2 est maintenue constante ($[\text{O}_2]_{\text{dissous}} \approx 9\text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{L}$) en effectuant un barbotage d'air dans la

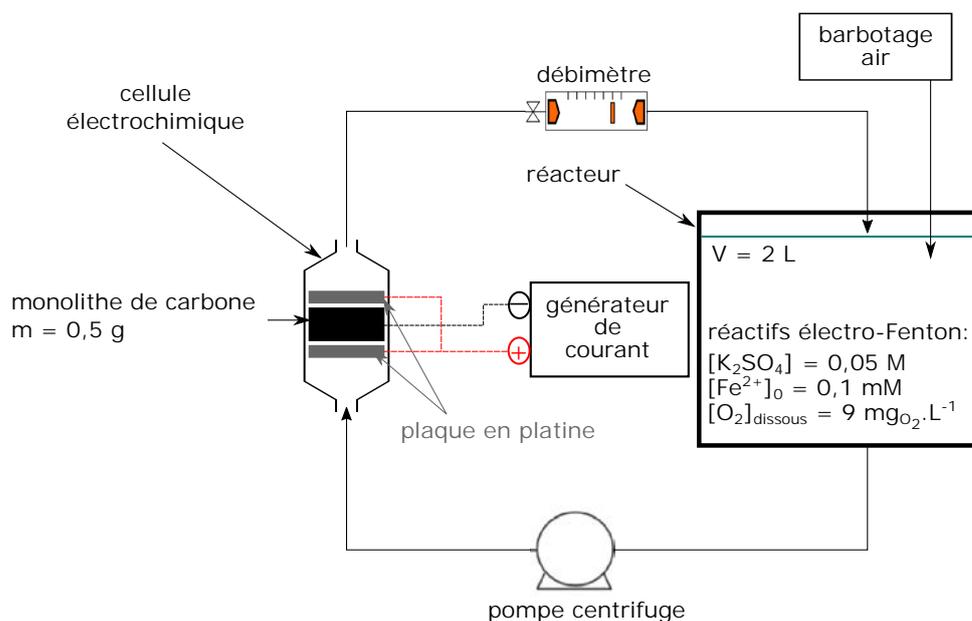
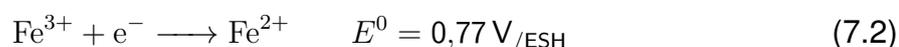


FIGURE 7.3 – Schéma de l'unité expérimentale pour la régénération par électro-Fenton du monolithe de carbone dans la cellule d'électrolyse

solution.



Les paramètres du procédé électro-Fenton (densité de courant, débit, pH) vont être optimisés dans le paragraphe suivant.

7.1.2.4 Optimisation des paramètres du procédé électro-Fenton sur l'unité expérimentale

La mise en œuvre du procédé électro-Fenton avec le monolithe de carbone comme cathode, a été optimisée pour la densité de courant imposée, la vitesse de passage de la solution au travers du monolithe de carbone (débit), et le pH de la solution. Cette optimisation s'est faite sur la base de la production de H_2O_2 qui permettra la production de radicaux HO^\bullet . Pour l'optimisation paramétrique de l'unité expérimentale, la production de H_2O_2 a été suivie par polarographie (cf. chapitre 3) et la formation des radicaux HO^\bullet par la méthode DMSO (cf. paragraphe 2.2.2.5). Dans les premières expériences, il a été observé une perturbation pour la quantification de H_2O_2 par polarographie (détection de H_2O_2 à $t = 0$ min). Cette perturbation a été attribuée à la présence de zinc

dans les échantillons analysés (cf. section 3.3.2.4). Cette présence de zinc était liée à une pureté insuffisante du sel de Na_2SO_4 (électrolyte support) qui contenait des traces de zinc, mais aussi à la corrosion de pièce en laiton au niveau de l'unité expérimentale. La solution a été d'utiliser du sulfate de potassium très pur comme électrolyte ($[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) et d'éviter le contact de l'électrolyte avec des pièces en laiton dans l'unité expérimentale (changement des raccords). Une autre solution aurait pu consister à introduire dans la solution analysée par polarographie, un complexant spécifique du zinc afin de décaler son potentiel de réduction et d'éviter son interférence dans la mesure de H_2O_2 .

7.1.2.4.1 Densité de courant

L'oxygène dissous en solution aqueuse étant en concentration assez faible (de l'ordre de $9 \text{ mg}_{\text{O}_2}/\text{L}$ à 20°C), il est nécessaire de déterminer la densité de courant maximal pour optimiser la production de H_2O_2 à partir de la réduction de O_2 (cf. équation 7.1). Pour des densités de courant trop importantes, c'est-à-dire supérieures au courant maximal correspondant au flux maximum de O_2 à l'électrode, le rendement faradique de production de H_2O_2 risque d'être faible. L'étude est effectuée en absence de Fe^{2+} pour éviter la consommation de H_2O_2 produit à l'électrode par la réaction de Fenton. Les densités de courant ont été calculées en déterminant la totalité de la surface du monolithe de carbone, accessible à la solution en circulation, et donnant lieu aux réactions électrochimiques. La surface dans la porosité n'a pas été prise en compte, car la grande majorité de O_2 dissous qui est réduit, provient du flux de O_2 à la surface externe du matériau, dû à la circulation de la solution. Dans la cellule électrochimique, un joint en caoutchouc recouvre $0,2 \text{ mm}$ de la circonférence du monolithe ($d = 3,0 - (0,2 \times 2) = 2,6 \text{ cm}$) rendant cet espace inutilisable pour les réactions. Le monolithe de carbone est traversé par des canaux. Il a été considéré que la solution va passer en totalité au travers des canaux carrés de section $1,1 \text{ mm}^2$ ($S_{\text{canal}} = 1,05 \times 1,05 = 1,1 \text{ mm}^2$), du bloc de monolithe. En tenant compte de la densité de canaux (nombre de canaux par section de monolithe $n = 29 \text{ canaux}/\text{cm}^2$, côté d'un canal $l = 0,105 \text{ cm}$, longueur du canal $L = 1 \text{ cm}$, nombre de face d'un canal $n_F = 4$; cf. paragraphe 2.1.2.2) et de la section du bloc de monolithe ($(\frac{2,6}{2})^2 \times \pi = 5,31 \text{ cm}^2$), cet espace représente $S_t = 5,31 \times 29 \times 0,011 = 1,69 \text{ cm}^2$. Seul $p = 68,17\%$ de la section de monolithe est donc occupée par le matériau (cf. paragraphe 2.1.2.2). L'ensemble de ces indications a permis d'écrire l'équation 7.3 pour le calcul de la surface apparente

du monolithe de carbone dans la cellule électrochimique.

$$\begin{aligned}
 S_{W \text{ app}} &= \text{surface monolithe exposée aux anodes} + \text{surface totale des canaux} \\
 &= \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \pi \times p \times 2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times \pi \times n \times l \times L \times n_F \\
 &= \left(\frac{2,6}{2}\right)^2 \times \pi \times 0,6817 \times 2 + \left(\frac{2,6}{2}\right)^2 \times \pi \times 29 \times 0,105 \times 1,0 \times 4 \\
 &= 71,90 \text{ cm}^2
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

La surface apparente de l'électrode de travail a donc été évaluée à $S_{W \text{ app}} = 71,90 \text{ cm}^2$.

L'électrode de travail et les contre-électrodes ont été reliées au générateur de courant. La production de H_2O_2 a été mesurée en fonction de la densité de courant au cours du temps (t). Les courants imposés font suite à un travail préliminaire avec des densités (J) allant de $0,70$ à $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$ (courants I entre 50 et 200 mA). Les concentrations de H_2O_2 ont été déterminées par la méthode polarographique développée (cf. chapitre 3). Les résultats retenus (figure 7.4) sont pour des densités allant de $1,39$ à $2,09 \text{ mA cm}^{-2}$. Ces données ont été retenues, car elles ont permis de fournir une bonne production en H_2O_2 . Pour une densité de courant de $1,39 \text{ mA cm}^{-2}$, les résultats ob-

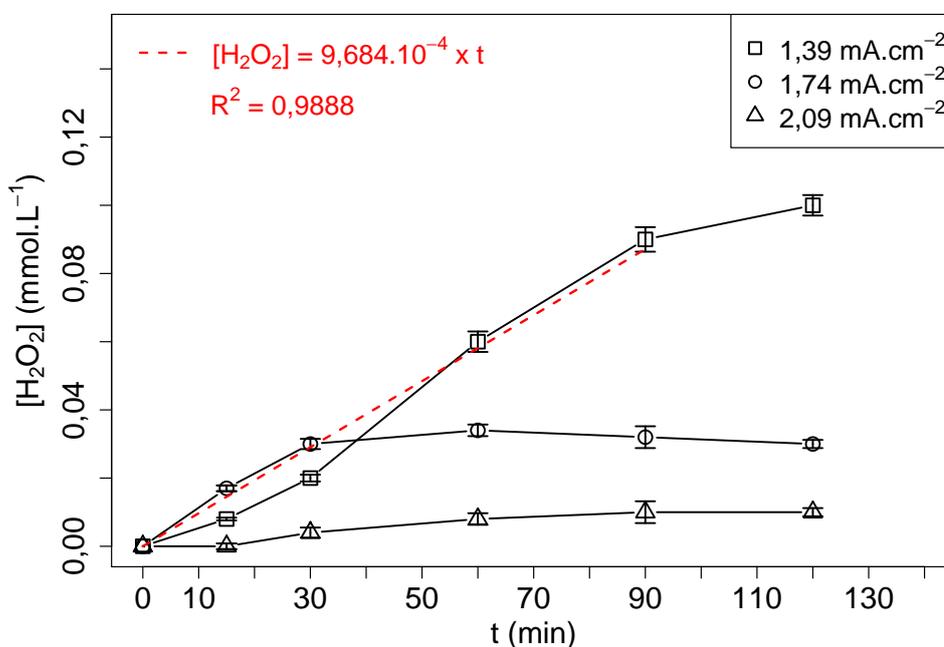
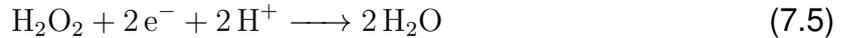


FIGURE 7.4 – Production de H_2O_2 en fonction de la densité de courant sur électrode de monolithe : $S_{W \text{ app}} = 71,90 \text{ cm}^2$, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{O}_2]_{\text{dissous}} = 9 \text{ mg L}^{-1}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $V = 2 \text{ L}$ à $\text{pH} = 3$

tenus montrent jusqu'à 90 minutes, une variation s'approchant d'une fonction linéaire par rapport au temps de production de H_2O_2 avec une constante $k \approx 0,001 \text{ mmol min}^{-1}$ (d'après la pente de la droite de régression linéaire pour $J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$). Au-delà de 90 minutes, la production de H_2O_2 subit un ralentissement qui pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie de H_2O_2 produit à la cathode, s'oxyde à l'anode lorsque la concentration devient conséquente dans la solution (équation 7.4) [395].



Pour les deux densités de courant supérieures à $1,39 \text{ mA cm}^{-2}$, la production de H_2O_2 est moindre, et la concentration de H_2O_2 tend rapidement vers un palier ($0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ pour $1,74 \text{ mA cm}^{-2}$ et $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ pour $2,09 \text{ mA cm}^{-2}$). Il apparaît donc que pour des densités de courant supérieures à $1,39 \text{ mA cm}^{-2}$, plus la densité de courant est importante, plus la production globale de H_2O_2 est réduite. Cette diminution de la production de H_2O_2 est due au fait que ces densités de courant sont supérieures à la densité de courant maximale correspondant au flux de O_2 à la cathode. Le courant imposé conduit à des réactions qui limitent la production globale de H_2O_2 comme la réduction de H_2O_2 (équation 7.5)



De plus, des courants trop élevés favorisent la production à la cathode de H_2 par la réduction des protons, ce qui pourrait en plus perturber le contact entre le matériau d'électrode et la solution, à cause des bulles de gaz formées (équation 7.6) [396].



Par conséquent, dans les conditions données, c'est la densité de courant de $J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$ ($I = 100 \text{ mA}$) qui est apparue optimale et qui a été choisie pour le procédé de régénération du monolithe par électro-Fenton.

7.1.2.4.2 Débit de la solution

Le débit de la solution, et donc la vitesse de circulation, est également un paramètre important. Il est en lien avec l'épaisseur de la couche de diffusion de O_2 et du flux maximum à l'électrode. Selon sa valeur, il peut conduire à un écoulement laminaire ou turbulent.

Pour déterminer la vitesse de circulation de la solution dans le monolithe de carbone, il a été considéré que la solution va passer en totalité au travers de l'espace vide des canaux. Comme calculé précédemment, cet espace représente $S_t = 5,31 \times 29 \times 0,011 = 1,69 \text{ cm}^2$. Pour des débits (Q) de 80 L h^{-1} à 200 L h^{-1} (de $2,22 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ à $5,56 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) accessible avec l'unité expérimentale, cela correspond à des vitesses de circulation de $v = \frac{Q}{S_t} = 0,131$ à $0,328 \text{ m s}^{-1}$ (cf. tableau 7.1). C'est de loin nettement supérieur aux vitesses de circulation dans les procédés de filtration sur charbon actif en grains ($v = 2,8 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$) [397].

Le nombre de Reynolds (Re) dans un canal carré, en considérant une température du système à 20°C , une masse volumique de l'eau de $\rho = 998,3 \text{ kg m}^{-3}$, une viscosité dynamique de $\mu = 1,01 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, un diamètre hydraulique qui dans le cas du canal carré du monolithe n'est autre que le côté du carré $D_H = 4 \times \frac{\text{section de la conduite}}{\text{périmètre mouillé}} = 1,05 \times 10^{-3} \text{ m}$; peut être déterminé par l'équation 7.7.

$$Re = \frac{\rho \times v \times D_H}{\mu} \quad (7.7)$$

Les résultats sont exprimés au niveau de la section d'un canal. Le nombre de Sherwood (Sh) dans un système électrochimique local est aussi calculé dans le cas d'un régime laminaire par l'équation 7.8 [398]. C'est un nombre, comme le nombre de Reynolds, qui est sans dimension, utilisé pour caractériser les transferts de masse entre un fluide et une interface. Il représente le rapport entre le transfert de masse par convection et le transfert par diffusion. Il rassemble le nombre de Reynolds Re ; le nombre de Schmidt Sc qui équivaut au rapport de la viscosité cinématique $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et du coefficient de diffusion $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 20°C soit $Sc = \frac{\nu}{D}$; et pour un régime laminaire l'espacement $2b = l$ soit ici $l = 1,05 \times 10^{-3} \text{ m}$ et la longueur de l'électrode L soit ici $L = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$

$$Sh = 0,849 \times Re^{1/3} \times Sc^{1/3} \times \left(\frac{2b}{L}\right)^{1/3} \quad (7.8)$$

Le nombre de Sherwood ainsi calculé va nous permettre, par l'équation 7.9, de déterminer le coefficient de transfert de masse (K en m s^{-1}) dans le canal du monolithe de carbone.

$$K = \frac{Sh \times D}{L} \quad (7.9)$$

Les paramètres ainsi calculés (vitesse de passage v , nombre de Reynolds Re , nombre de Sherwood Sh) sont présentés dans le tableau 7.2. D'après ces résultats, le

Tableau 7.1 – Détermination du nombre de Reynolds (Re) et de Sherwood (Sh) dans le canal du monolithe de carbone dans la cellule d'électrolyse

Q (L h ⁻¹)	v (m s ⁻¹)	Re	Sh	K (10 ⁻⁶ m s ⁻¹)
80	0,131	136	25,9	2,59
140	0,230	238	31,3	3,31
200	0.328	340	35,2	3,52

nombre de Reynolds va varier de $Re = 136$ jusqu'à $Re = 340$. La limite de la valeur du nombre de Reynolds à partir duquel l'écoulement est dit turbulent est de 2300 dans le cas d'une canalisation carrée. Par conséquent, le régime dans lequel l'expérience va être conduite est de type laminaire.

La figure 7.5 présente la concentration en H_2O_2 , au bout de 2 heures d'électrolyse, dans le réacteur à deux densités de courant ($J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$ et $J = 1,74 \text{ mA cm}^{-2}$), pour des vitesses de passage dans le monolithe allant de $v = 0,131 \text{ m s}^{-1}$ à $v = 0,328 \text{ m s}^{-1}$. Dans un premier temps (avant $v = 0,230 \text{ m s}^{-1}$), les résultats montrent une

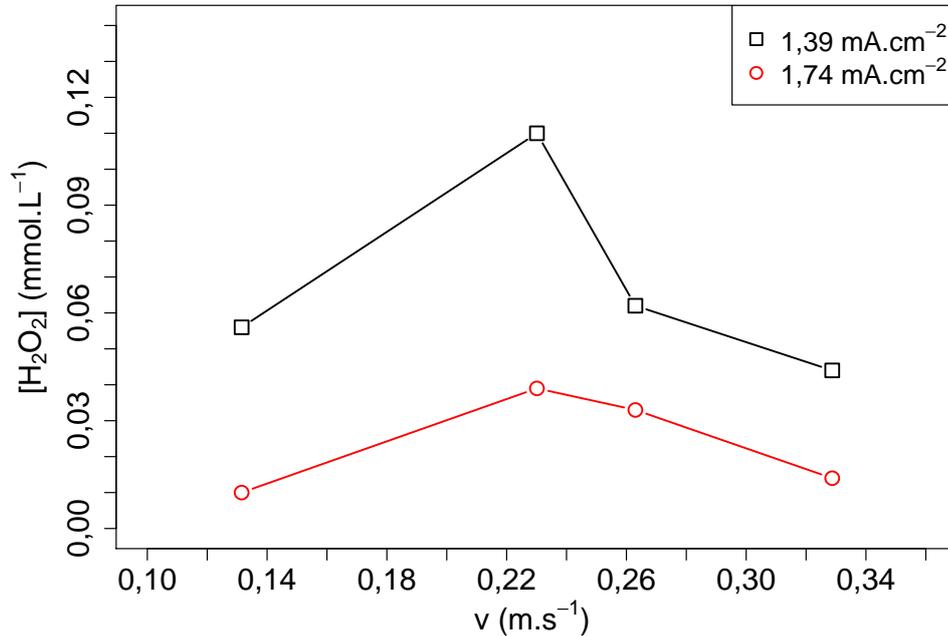


FIGURE 7.5 – Production de H_2O_2 au bout de 2 h d'électrolyse, en fonction de la vitesse de passage sur électrode de monolithe de carbone : $S_{W \text{ app}} = 71,90 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$, $[K_2SO_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $J = 1,39$ et $1,74 \text{ mA cm}^{-2}$ à $pH = 3$

augmentation de la concentration en H_2O_2 avec l'augmentation de la vitesse de passage pour atteindre un maximum de $[H_2O_2] = 0,115 \text{ mmol L}^{-1}$ pour $J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$.

Dans un deuxième temps (après $v = 0,230 \text{ m s}^{-1}$), il apparaît une diminution de la concentration en H_2O_2 dans le réacteur. Les points expérimentaux obtenus pour $J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$ sont tous supérieurs à ceux obtenus pour $J = 1,74 \text{ mA cm}^{-2}$. Cela confirme que la densité de courant optimale pour la production de H_2O_2 est bien $J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$. Par conséquent, la vitesse de passage choisie pour la régénération du monolithe par électro-Fenton est de $v = 0,230 \text{ m s}^{-1}$, ce qui correspond dans notre système à un débit $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$.

7.1.2.4.3 pH de la solution

Le pH du milieu constitue un paramètre important du procédé électro-Fenton qui joue un rôle dans la précipitation du fer et dans les réactions électrochimiques. Le pH de la solution de travail a donc été étudié pour l'électrogénération de H_2O_2 à pH 3 et 5, ajusté par H_2SO_4 . La figure 7.6 illustre l'évolution de la concentration en H_2O_2 en fonction du pH de la solution. L'analyse montre que la diminution du pH initial du

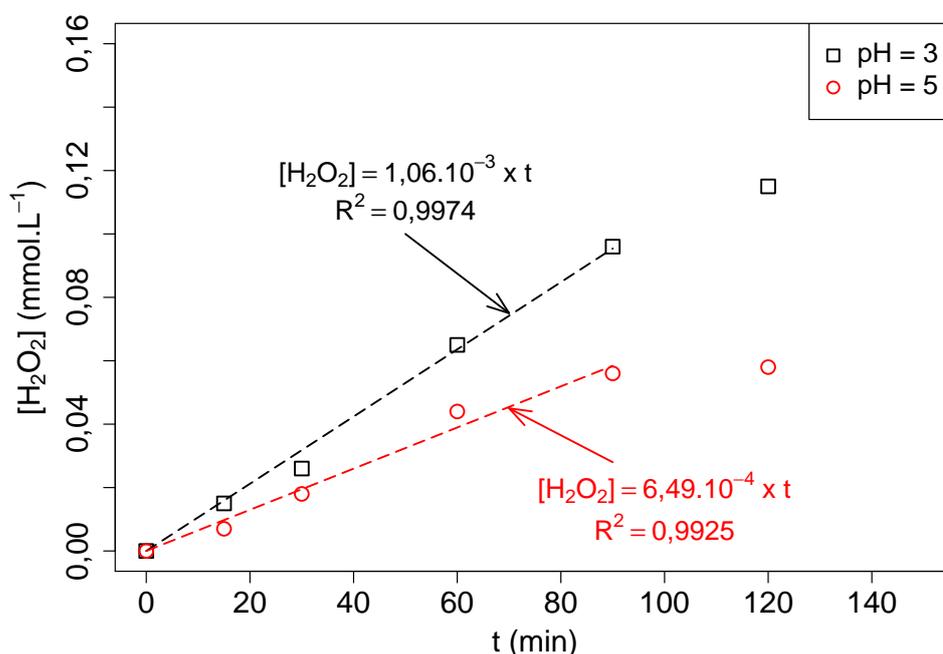


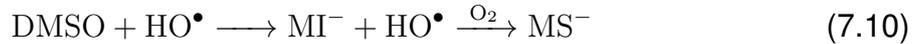
FIGURE 7.6 – Évolution de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps t selon le pH de la solution sur électrode de monolithe de carbone : $S_{W \text{ app}} = 71,90 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$

milieu de 5 à 3, a favorisé l'électrogénération de H_2O_2 . Il est constaté que la constante de production (déterminée à partir de la pente de la droite) de H_2O_2 est de $k_{\text{H}_2\text{O}_2} =$

$1,1 \times 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ à $pH = 3$ et $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6,6 \times 10^{-4} \text{ mmol min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ à $pH = 5$. Par conséquent, à $pH = 5$, il est produit 40% de moins de H_2O_2 qu'à $pH = 3$. Ce résultat est cohérent avec les travaux publiés sur le procédé électro-Fenton et notamment ceux avec une électrode en fibre de carbone [105], qui suggèrent la plage de $pH = 2,8 - 3,0$ comme valeurs optimales pour le procédé.

7.1.2.5 Quantification de la production radical HO•

Les conditions expérimentales ($Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $I = 100 \text{ mA}$, $pH = 3$) permettant de produire H_2O_2 de façon optimale ont été définies précédemment. Dans ces conditions, il a été évalué les performances de la production de radical hydroxyle par le procédé électro-Fenton. La méthode de quantification décrite en section 2.2.2.5, a été utilisée dans les conditions expérimentales déterminées précédemment avec l'ajout du catalyseur $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pour réaliser la réaction de Fenton. Cette méthode de quantification repose sur l'ajout dans la solution de diméthylsulfoxyde ($[\text{DMSO}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Le DMSO se dégrade par attaque radicalaire en méthanesulfonate (à $pH = 3$ sous sa forme basique anionique MS^-) détectable par chromatographie ionique. L'équation D.1 (MI^- : méthanesulfinate) montre que 2 HO• permettent de dégrader le DMSO en MS^- .



D'après cette équation, la quantité molaire de MS^- mesurée par chromatographie ionique (n_{MS^-}) est égale à deux fois la quantité molaire de radical HO• ($n_{\text{HO}\bullet}$) (équation D.2).

$$n_{\text{HO}\bullet} = n_{\text{MS}^-} \times 2 \quad (7.11)$$

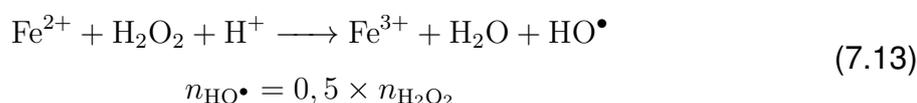
L'exploitation des résultats va se faire ici selon $n_{\text{HO}\bullet}$. Il est cependant important de dire que cette quantité déterminée n'est pas la quantité de radical HO• présent à l'instant t dans l'échantillon. En effet, les radical hydroxyle ont un temps de vie très court, ce qui rend leur présence en solution très brève (cf. section 1.2.2.1). Il est déterminé ici une quantité $n_{\text{HO}\bullet}$ cumulée des radical HO• produit jusqu'au temps t .

Une production de radical hydroxyle théorique en fonction du temps d'électrolyse t a, en plus, été calculée pour aider l'interprétation des résultats expérimentaux. Cette droite théorique est déterminée de la manière suivante. Dans un premier temps, il a été considéré la loi de Faraday pour calculer la quantité de H_2O_2 ($n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ en mol) produite

en fonction du temps d'électrolyse (t en s) selon l'équation 7.12 (avec I l'intensité de courant $I = 0,100$ A, n le nombre d'électron échangé ici 2 « $O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$ », et F la constante de Faraday $F = 96\,487$ C mol⁻¹).

$$n_{H_2O_2} = \frac{I \times t}{n \times F} \quad (7.12)$$

À partir de cette production de H_2O_2 ($n_{H_2O_2}$) en fonction du temps d'électrolyse t , il va être considéré un rendement molaire de transformation de $H_2O_2 \longrightarrow HO^\bullet$ par la réaction de Fenton de 50 % [344]. Cette hypothèse de travail nous permet d'écrire l'équation 7.13, pour calculer la quantité de radicaux hydroxyle formée.



Il est ici émis l'hypothèse d'une efficacité de 50 % de transformation de H_2O_2 en radical HO^\bullet . Cela est dû aux mécanismes réactionnels du radical HO^\bullet et aux réactions parasites (cf. 1.11). L'exploitation des résultats présentée dans cette partie va se faire selon la production cumulée de radicaux HO^\bullet déterminée par la mesure du MS^- par chromatographie ionique. Les données expérimentales de la mesure du MS^- en solution au cours de l'électrolyse sont présentées en annexe D.8.

Après ces explications, il est possible d'illustrer les résultats expérimentaux par la figure 7.7 qui présente les résultats obtenus pour la détermination de la quantité de radicaux cumulée (n_{HO^\bullet}) durant deux heures d'électrolyse (expérience) et la droite de production théorique de radicaux HO^\bullet obtenus (précédemment décrite). Durant les trente premières minutes, la production de radicaux HO^\bullet , augmente plutôt linéairement. La constante cinétique de production de radicaux HO^\bullet sur les trente premières minutes (déterminée par la pente de la droite) est évaluée à $k_{HO^\bullet} = 8,69 \times 10^{-3}$ mmol min⁻¹ (rendement faradique ≈ 56 % par rapport à la constante cinétique $k_{HO^\bullet} = 1,55 \times 10^{-2}$ mmol min⁻¹ théorique). Après ce temps, l'augmentation est beaucoup plus lente (10 fois plus faible). Cette diminution de production n'est pas cohérente si l'on s'intéresse uniquement à la réaction de Fenton. L'hypothèse qui peut être apportée pour expliquer cette diminution concerne plutôt la méthode de dosage par le DMSO. En effet, lorsque la concentration en MS^- devient trop importante, une partie peut être oxydée aux anodes ce qui conduit à une production globale moindre. Il a aussi été montré que cette méthode de dosage dans un procédé électro-Fenton avec des densités de courant élevées

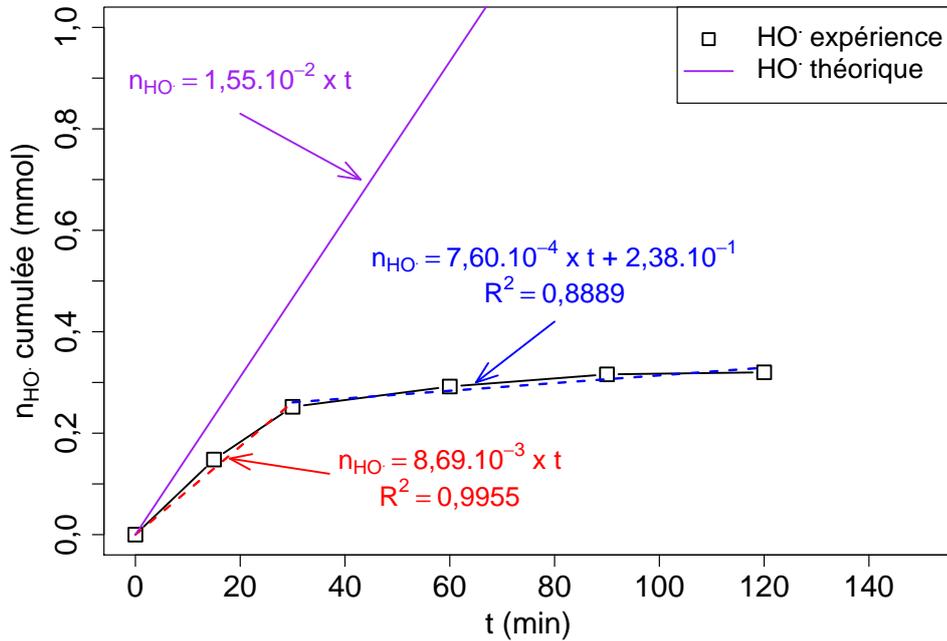


FIGURE 7.7 – Détermination de la quantité cumulée de radicaux HO• au cours du procédé électro-Fenton (HO• expérience) et droite théorique de production Faradique (HO• théorique) : $V = 2\text{ L}$, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{DMSO}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{ mmol L}^{-1}$, $I = 100\text{ mA}$, $Q = 140\text{ L h}^{-1}$, $pH = 3$

($\geq 0,87\text{ mA cm}^{-2}$) pouvait donner des résultats erronés pour la quantification de $[\text{HO}^\bullet]$ à cause d'une oxydation et d'une réduction du DMSO aux électrodes [328]. Nous pouvons émettre d'autres hypothèses pour expliquer cette diminution, avec une adsorption du MS^- dans le monolithe de carbone polarisé. Cependant, une étude préliminaire n'a pas montré une quelconque adsorption du composé MS^- sur le carbone. Le but de l'expérience était de démontrer la formation de radicaux HO• dans le système et c'est bien ce qui est observé au travers de la présence de MS^- dans l'eau au cours de l'électrolyse.

7.1.2.6 Bilan

Nous avons réussi à confectionner une cellule mono-compartmentale à circulation qui, intégrée à une unité expérimentale, par réduction de l'oxygène dissous au niveau du monolithe de carbone utilisée comme cathode, a permis de produire H_2O_2 . Les différents débits utilisables correspondent à un écoulement laminaire ($Re \leq 2300$) avec une vitesse d'écoulement optimale de $0,230\text{ m s}^{-1}$ pour la production de H_2O_2 . Une

densité de courant maximum a été déterminée ($J = 1,39 \text{ mA cm}^{-2}$), au-delà de laquelle la production de H_2O_2 est moindre. Il ressort de ces expériences que les conditions optimales déterminées pour l'électro-génération de H_2O_2 et de HO^\bullet sont : $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $I = 100 \text{ mA}$; $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$ et $pH = 3$. Il a été montré, en utilisant le DMSO comme piègeur de radicaux, que l'unité expérimentale est capable de produire efficacement des radicaux hydroxyle pour la dégradation de molécules organiques. Ces conditions optimales seront utilisées par la suite pour la régénération du monolithe de carbone par procédé électro-Fenton.

7.2 Étude de la régénération par procédé Fenton du monolithe de carbone après adsorption de diclofénac

7.2.1 Adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone

Avant de s'intéresser à la régénération, il faut étudier l'adsorption du diclofénac (DCF) sur le monolithe de carbone : cinétique et isotherme (les conditions expérimentales sont présentées en section 7.1.1). L'exploitation des résultats de la cinétique d'adsorption a été faite selon la méthode décrite annexe B.1 et B.2. L'interprétation des isothermes d'adsorption a été effectuée selon le modèle de Langmuir (cf. section B.3).

7.2.1.1 Cinétique d'adsorption du diclofénac

La cinétique d'adsorption du diclofénac a été réalisée pour une concentration initiale $[\text{DCF}]_0 = 0,17 \text{ mmol L}^{-1}$. La figure 7.8 montre l'adsorption du diclofénac (Q_t) en fonction du temps (t). Il a été utilisé un modèle cinétique de pseudo-second ordre (cf. annexe B.2). La constante cinétique déterminée par l'expérience est de $k = 1,47 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Cela est bien plus rapide que sur la zéolithe DAY, où elle était de $k = 0,018 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Le temps d'équilibre semble être atteint après une quarantaine d'heures d'expérience.

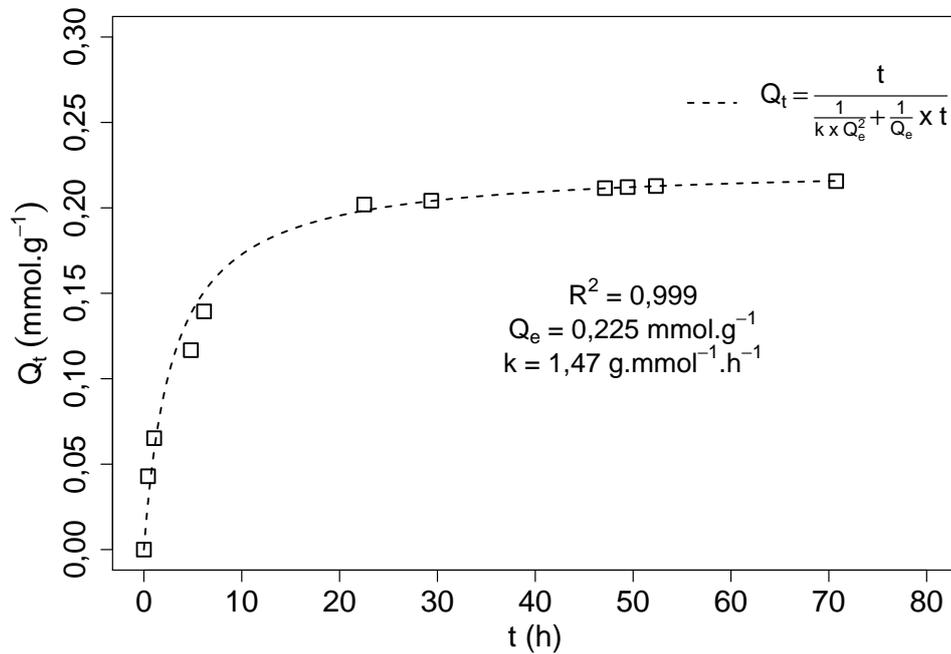


FIGURE 7.8 – Cinétique d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone : $m_{ads} = 0,25 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $[\text{DCF}]_0 = 0,17 \text{ mmol L}^{-1}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $pH = 7$, $T = 30 \pm 2^\circ \text{C}$

7.2.1.2 Isotherme d'adsorption du diclofénac

Après avoir déterminé la cinétique d'adsorption, il a été réalisé l'isotherme d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone. L'expérience a été doublée (5 réacteurs \times 2) pour chaque concentration initiale en diclofénac (5 concentrations : $[\text{DCF}]_0 = 0,034 - 0,084 - 0,17 - 0,25 - 0,34 \text{ mmol L}^{-1}$). Les monolithes de carbone contenant le diclofénac adsorbé seront réutilisés dans l'expérience de régénération qui va suivre (paragraphe 7.2.2).

Les isothermes d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone obtenues (figure 7.9) ont été interprétées selon le modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption du diclofénac a été évaluée à $Q_m = 0,32 \text{ mmol g}^{-1}$. Pour la zéolithe DAY, la capacité maximale d'adsorption du diclofénac obtenues était de $Q_m = 0,44 \text{ mmol g}^{-1}$. Il semble, par conséquent, que le monolithe de carbone possède moins de capacité d'adsorption que la zéolithe DAY, pour le diclofénac. Cette constatation se retrouve en étudiant la constante d'affinité K_L déterminée selon le modèle, avec pour la zéolithe DAY, une constante plus grande $K_L = 21,8 \text{ L g}^{-1}$ que pour le monolithe de carbone $K_L = 14,3 \text{ L g}^{-1}$. Le diclofénac semble donc posséder une plus grande affinité pour la zéolithe DAY que pour le monolithe de carbone, dans des conditions expérimentales

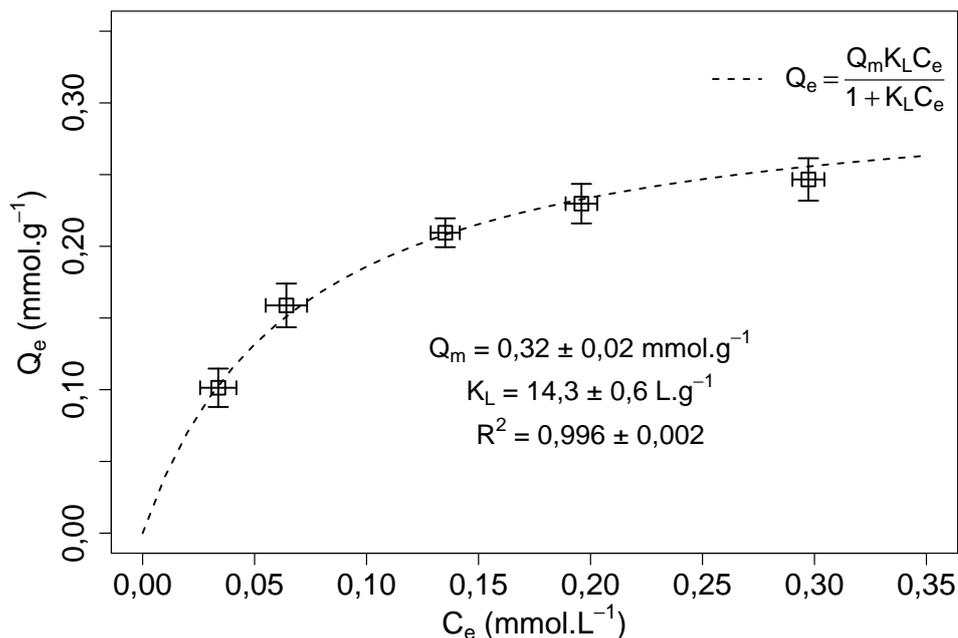


FIGURE 7.9 – Isotherme d’adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone avec modélisation selon Langmuir : $[DCF]_0 = 3,4 \times 10^{-2}, 8,4 \times 10^{-2}, 1,7 \times 10^{-1}, 2,5 \times 10^{-1}$ et $3,4 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1}$, $m_{ads} = 0,25 \text{ g}$, $V = 2 \text{ L}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $pH = 7$ à $T = 30 \pm 2^\circ\text{C}$

(T , Q , V) identiques.

7.2.2 Étude de la régénération par le procédé Fenton

Deux expériences ont été menées en parallèle. L’une a été effectuée avec un échantillon de monolithe de carbone qui va être utilisé dans 3 phases successives d’adsorption sans étape de régénération (monolithe témoin *MT*). L’autre a été effectuée avec un second échantillon de monolithe de carbone pour lequel il a été appliqué les 3 phases d’adsorption avec une étape de régénération par procédé Fenton entre chaque phase d’adsorption (monolithe régénéré *MR*). Les étapes d’adsorption et de régénération sont effectuées comme décrites en section 7.1.1. Les capacités d’adsorption maximales Q_m selon Langmuir, sont déterminées pour les phases d’adsorption 1,2 et 3.

La figure 7.10 illustre les isothermes d’adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone témoin (*MT*) et régénéré (*MR*). Pour l’interprétation des résultats, il y est appliqué le modèle de Langmuir. Le tableau 7.2 présente les paramètres de la modélisation de Langmuir utilisée pour les isothermes d’adsorption des monolithes témoin et

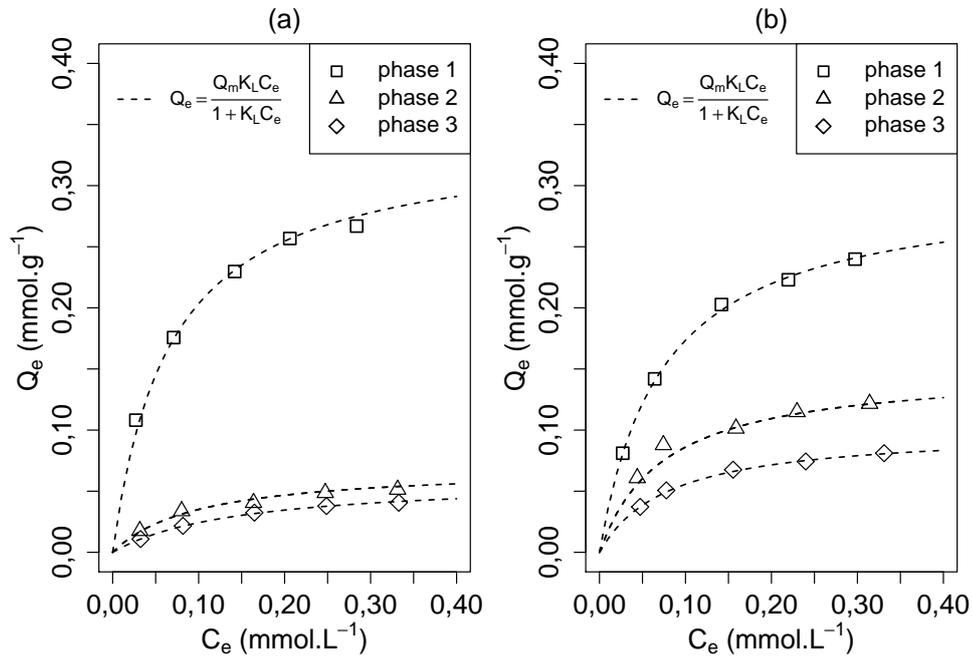


FIGURE 7.10 – Isotherme d’adsorption du diclofénac sur monolithe de carbone témoin sans régénération (a) et sur monolithe de carbone avec régénération (b) sur plusieurs phases d’adsorption (phase 1 : état initial, phase 2 et 3 : après ou sans régénération) avec modélisation selon Langmuir

régénéré sur les trois phases. Il apparaît que le paramètre K_L diminue plus rapidement

Tableau 7.2 – Paramètres du modèle de Langmuir pour l’adsorption du diclofénac sur le monolithe témoin (MT) et régénéré (MR) sur plusieurs phases d’adsorption (1, 2 et 3) avec Q_m (mmol g⁻¹) et K_L (L g⁻¹)

Nom	$Q_{m\ 1}$	$K_{L\ 1}$	R_1^2	$Q_{m\ 2}$	$K_{L\ 2}$	R_2^2	$Q_{m\ 3}$	$K_{L\ 3}$	R_3^2
MT	0,34	14,9	0,994	0,07	10,4	0,996	0,06	6,82	0,991
MR	0,30	13,7	0,998	0,15	13,5	0,984	0,10	12,6	0,984

pour le monolithe témoin ($K_2^{MT} = 10,4\text{ L g}^{-1}$ puis $K_3^{MT} = 6,8\text{ L g}^{-1}$) que pour le monolithe régénéré ($K_2^{MR} = 13,5\text{ L g}^{-1}$ puis $K_3^{MR} = 12,6\text{ L g}^{-1}$). Cette observation permet de dire que l’affinité est plus grande entre le diclofénac et le monolithe de carbone lorsque ce dernier est régénéré et possède donc davantage de sites d’adsorption libérés que lorsqu’il n’est pas régénéré. Cela semble cohérent avec ce qu’il peut être attendu. Le gradient de concentration permettant l’adsorption étant plus fort pour l’échantillon MR que MT.

Pour interpréter, les capacités maximales d’adsorption Q_m du tableau 7.2, nous avons fait le rapport $Q_m/Q_{m\ 1}$ avec $Q_{m\ 1}$ la capacité d’adsorption obtenue lors de la

phase 1. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 7.11. Pour la phase d'ad-

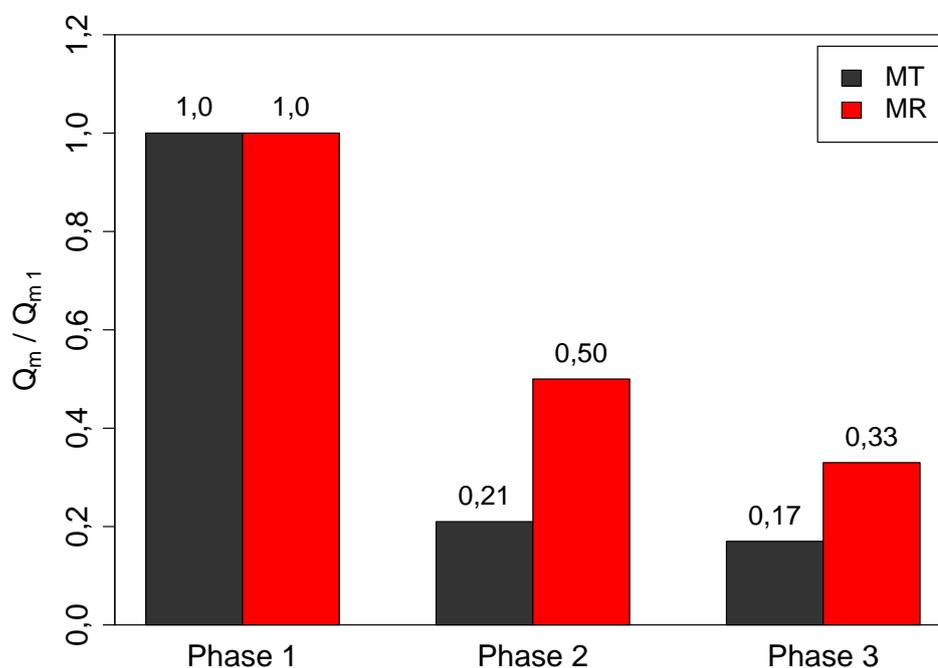


FIGURE 7.11 – Comparaison des Q_m/Q_{m1} , selon Langmuir, du diclofénac sur le monolithe de carbone témoin (MT) et régénéré (MR)

sorption 2, le rapport Q_m/Q_{m1} de l'échantillon MR est de 50 % ($Q_{m2}^{MR} = 0,15 \text{ mmol g}^{-1}$) tandis que celui de l'échantillon MT est de 21 % ($Q_{max2}^{MT} = 0,07 \text{ mmol g}^{-1}$). Il y a donc une nette augmentation de la capacité d'adsorption du monolithe régénéré par rapport à celui non-régénéré. Pour la phase 3, on remarque la même différence entre les deux échantillons puisque pour MR, le rapport est de 33 % ($Q_{m3}^{MR} = 0,10 \text{ mmol g}^{-1}$) tandis que pour MT, le rapport est de 17 % ($Q_{m3}^{MT} = 0,06 \text{ mmol g}^{-1}$). Il semble que l'augmentation du nombre de cycles d'adsorption/régénération ne permet pas de retrouver les capacités d'adsorption initiale. Cela est notamment montré par le fait que pour l'échantillon MT, la diminution entre la phase 2 et 3, est de 4 % tandis que pour l'échantillon MR, la diminution est de 17 %. Le nombre de cycles d'adsorption/régénération tend vers une diminution rapide des capacités d'adsorption du matériau. Il semble pouvoir être conclu que la méthode de régénération permet la libération de sites d'adsorption occupés par des molécules de diclofénac. Néanmoins, la dégradation du diclofénac adsorbé conduit à une désorption insuffisante des sous-produits de dégradation formés, ce qui a pour conséquence le blocage des sites d'adsorption. Il aurait été nécessaire d'effectuer des expériences supplémentaires d'extraction par solvant des molécules restant sur le mo-

nolithe régénéré, et d'analyse par physisorption d'azote pour déterminer si le volume poreux et microporeux de l'échantillon a évolué après l'étape de régénération. Cela n'a malheureusement pas pu être fait pour valider cette hypothèse.

Néanmoins, l'expérience montre un effet non négligeable du procédé Fenton pour la réadsorption du diclofénac. En comparaison à la régénération par Fenton de la zéolithe DAY (cf. section 5.3.2.1), les rapports Q_m/Q_{m-1} sont dans l'ensemble plus faible dans le cas du monolithe de carbone. Cela peut être expliqué par le fait que le monolithe a une structure graphitique, facilement oxydable, qui peut réagir avec une partie des radicaux HO^\bullet produits et ainsi les rendre indisponibles pour la dégradation du diclofénac adsorbé. La différence peut aussi provenir du fait que le monolithe de carbone possède une très forte microporosité et une faible mésoporosité ($v_{micro} = 0,559 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $v_{meso} = 0,052 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) en comparaison à la zéolithe DAY ($v_{micro} = 0,235 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $v_{meso} = 0,317 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). L'accessibilité de la molécule adsorbée pour le radical HO^\bullet produit dans le fluide semble par conséquent moins évidente dans le cas du monolithe de carbone que dans celui de la zéolithe. Cela peut aussi avoir une conséquence pour la désorption de la molécule dégradée qui pourra être moins évidente dans le cas du monolithe et ainsi engendrer plus facilement des blocages de sites d'adsorption.

En conclusion, l'expérience met en évidence une régénération partielle du monolithe de carbone par le procédé Fenton, et limitée avec le nombre de cycles d'adsorption/régénération. Les raisons invoquées semblent être les propriétés physico-chimiques propres du monolithe de carbone (chimie de surface et structure poreuse) et la désorption/dégradation du diclofénac adsorbé. Si la stratégie de vouloir générer les radicaux en phase aqueuse semble moins efficace pour le monolithe de carbone que pour la zéolithe DAY, le monolithe possède l'avantage de pouvoir être utilisé comme électrode et de générer les radicaux HO^\bullet au plus proche de sa surface. C'est ce qui va être étudié dans les paragraphes suivants.

7.3 Étude de la régénération par procédé électro-Fenton du monolithe de carbone après adsorption de diclofénac

Plutôt que de produire en phase homogène la réaction de Fenton, le monolithe de carbone va être utilisé comme cathode pour mettre en œuvre le procédé d'électro-

Fenton afin de le régénérer, après une phase d'adsorption du polluant (diclofénac). L'unité expérimentale, pour cette phase de régénération, utilise la cellule électrochimique (voir paragraphe 7.1.2.2 et 7.1.2.3).

Pour évaluer l'efficacité de la régénération par électro-Fenton du monolithe de carbone, le suivi de la cinétique d'adsorption du diclofénac a été réalisé avant et après régénération par électro-Fenton. Pour vérifier que la régénération des sites d'adsorption du monolithe de carbone est bien attribuable au procédé électro-Fenton, un échantillon témoin ayant les mêmes caractéristiques que l'échantillon de travail a été utilisé et soumis aux mêmes étapes, sans courant imposé pour la phase de régénération (absence de réaction électro-Fenton).

7.3.1 Premier cycle adsorption/régénération

7.3.1.1 Cinétique d'adsorption du diclofénac

Deux échantillons de monolithe de carbone de même masse ($m_{ads} = 5,0 \pm 0,1$ g) et de même taille (diamètre : 3 cm, hauteur : 1 cm) ont parallèlement été mis en contact de 20 L de solution (V) de diclofénac $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ à $pH = 5$ sous agitation magnétique ($r = 300 \text{ rpm}$). Les conditions expérimentales sont rappelées à la section 7.1.2.1. Un échantillon de monolithe de carbone ne sera pas régénéré et servira de monolithe témoin pour l'adsorption du diclofénac (MT). L'autre échantillon sera régénéré par électro-Fenton et servira de monolithe de travail (MR). La concentration du diclofénac a été suivie au cours du temps par UPLC/UV (UPLC/DAD).

L'exploitation des résultats d'adsorption a été faite en suivant la même méthode que celle précédemment utilisée (cf. 7.2.1.1), avec l'utilisation de la quantité adsorbée Q_t sur le matériau en fonction du temps t . La figure 7.12 présentant ces résultats montre que la quantité adsorbée croît au cours du temps, mais très lentement ce qui a conduit à une première phase d'adsorption très longue qui a été stoppée au bout de 25 jours pour l'échantillon de travail et de 19 jours pour l'échantillon témoin. Les deux échantillons suivent sensiblement la même cinétique avec des vitesses très lentes ($k_{MT} \approx k_{MR} \approx 1,7 \times 10^{-2} \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Dans l'expérience, il apparaît que nous n'avons pas atteint l'équilibre comme le montre l'augmentation continue des capacités mesurées avec le temps. La constante cinétique obtenue précédemment pour le monolithe de carbone était de $k = 1,47 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (cf. section 7.2.1.1) soit 100 fois plus rapide qu'ici. L'explication sur un tel écart peut être le changement de conditions

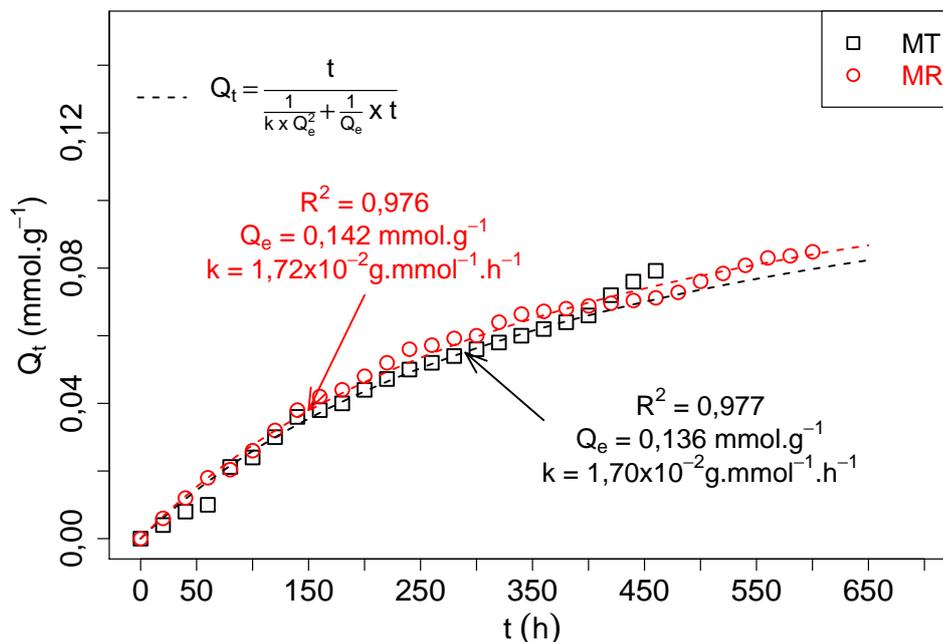


FIGURE 7.12 – Cinétique d'adsorption du diclofénac sur monolithe témoin (MT) et régénéré (MR) avec modélisation cinétique de pseudo-second ordre 2 : $m_{ads} = 5,0 \pm 0,1$ g, $[DCF]_0 = 0,03$ mmol L⁻¹, $V = 20$ L, $r = 300$ rpm, $pH = 5$ à $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

expérimentales. La cinétique d'adsorption se fait ici par agitation magnétique dans un réacteur de 20 L. Cela peut être plus faible que sur l'unité expérimentale précédente ($Q = 140$ L h⁻¹) et entraîner un ralentissement de la diffusion externe du diclofénac sur le monolithe. De plus, il est utilisé ici le bloc de monolithe et non plus une partie divisée, ce qui diminue la surface externe et augmente la masse du monolithe de carbone entre les deux expériences. Ces quelques raisons présentées peuvent expliquer l'écart entre les deux cinétiques d'adsorption.

7.3.1.2 Régénération du monolithe et suivi par chromatographie ionique et COT-mètre

Après cette phase d'adsorption, l'échantillon de monolithe de carbone est placé dans la cellule électrochimique. Le procédé de régénération par électro-Fenton, est appliqué par imposition d'un courant 100 mA (1,39 mA cm⁻¹) en utilisant le monolithe de carbone comme cathode. L'électrolyte, dont la composition a été optimisée ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mmol L⁻¹; $pH = 3$) circule au débit optimum de production de H₂O₂ (cf. paragraphe 7.1.2.4) de 140 L h⁻¹. Durant la phase de régénération, différentes analyses sont effec-

tuées :

- le suivi de la concentration de diclofénac par UPLC-UV afin d'évaluer le relargage potentiel du diclofénac ;
- le suivi de produits de dégradation qui résulteraient de l'oxydation avancée du diclofénac par le procédé électro-Fenton ;
- les mesures de COD permettant d'évaluer la désorption/dégradation du polluant adsorbé au préalable.

Concernant l'échantillon témoin, sur 48 heures de circulation de l'électrolyte en absence de courant imposé, les analyses en UPLC-UV et de COT, ne permettent pas de déceler un relargage du diclofénac.

Avec l'autre échantillon, la phase de régénération par électro-Fenton est conduite pendant 120 heures. En analyse UPLC-UV, le diclofénac n'a pas été détecté en solution alors que l'on constate une augmentation de la valeur de COD (cf. figure 7.13). Il

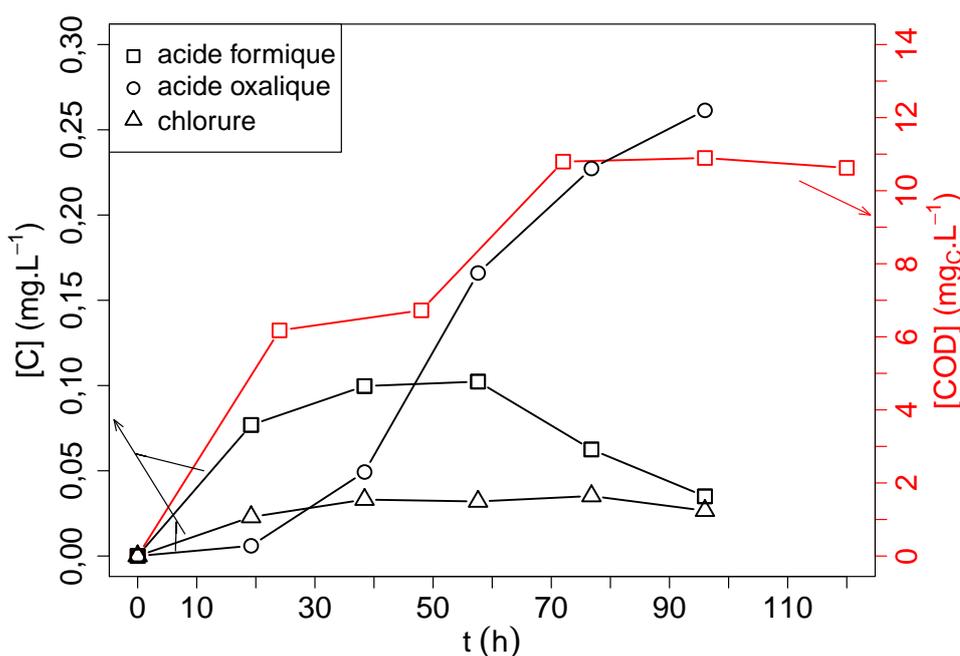


FIGURE 7.13 – Évolution de la concentration (C) en espèces ioniques (acide formique, acide oxalique et chlorure) et [COD] lors de la régénération du monolithe de carbone par procédé électro-Fenton : $m_{ads} = 5,0 \pm 0,1 \text{ g}$, $S_{W\ app} = 71,90 \text{ cm}^2$, $V = 2 \text{ L}$, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $I = 100 \text{ mA}$, $Q = 140 \text{ L h}^{-1}$, $t = 120 \text{ h}$, $pH = 3$

semblerait que cette phase de régénération conduise à la dégradation du diclofénac sous sa forme adsorbée, à moins que la désorption du diclofénac soit suivie d'une

dégradation rapide par oxydation avancée. Les analyses en chromatographie ionique permettent de mettre en évidence la présence en solution d'acide formique, d'acide oxalique et d'ions chlorure, témoins de cette dégradation par le procédé électro-Fenton. La présence d'ions sulfate en grande quantité (électrolyte support) ne permet pas d'observer d'autres acides organiques qui ont des temps de rétention proches de celui des ions sulfates (cas du malonate, succinate) et qui pourraient eux aussi être fournis, notamment lors de dégradation oxydante avec HO^\bullet des cycles benzéniques (cf. section 5.1.3.2 [358]). Pour l'acide formique, on peut remarquer une augmentation de sa concentration jusqu'à 50 h suivie d'une diminution allant jusqu'à sa disparition au bout de 120 h. Pour l'acide oxalique, il est constaté que sa concentration augmente de façon continue au cours du temps de traitement, pour atteindre à 120 h une concentration de $0,26 \text{ mmol L}^{-1}$. Il apparaît donc que l'acide oxalique soit plus récalcitrant à la dégradation oxydante par les radicaux HO^\bullet que l'acide formique.

Ces deux acides organiques (formique CH_2O_2 et oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) détectés au cours de la phase de régénération contribuent au COD mesuré. En calculant les valeurs de COD attribuées aux sous-produits détectés (SPD, cf. annexe C.2) qui correspondraient à ces acides organiques, et en les rapportant aux valeurs de COD mesuré, ceux-ci représentent un pourcentage qui augmente pour atteindre à 120 h, 63% de la valeur de $[\text{COD}]_{mes}$ (cf. figure 7.14) Cela conduit ainsi à une dégradation avancée du diclofénac désorbé du monolithe de carbone. En calculant la valeur COD théorique qui serait obtenue pour une désorption totale du diclofénac ($35,1 \text{ mg}_C/\text{L}$) la valeur de COD mesuré après 120 h de régénération par procédé électro-Fenton ($10,6 \text{ mg}_C/\text{L}$) correspond à environ 30% de cette valeur théorique. Durant les premières heures de traitement, le COD théorique, sur la base des concentrations d'acide oxalique et formique, ne représente que quelques pour cent de la valeur de $[\text{COD}]$ mesurée. Le procédé de dégradation par électro-Fenton n'est pas suffisamment avancé pour obtenir une coupure oxydative des cycles benzéniques du diclofénac (ou plutôt des produits de dégradation du diclofénac).

Il apparaît donc que la minéralisation du diclofénac s'effectue plutôt en solution après sa désorption ou la désorption des premiers sous-produits de dégradation. Sur la base de ces analyses au cours de l'étape de régénération, il n'est pas possible d'affirmer que l'ensemble des sites d'adsorption ont été régénérés (ou libérés). Une nouvelle étape d'adsorption permettra de vérifier réellement l'efficacité de cette régénération. Il est cependant possible de dire que l'analyse de sous-produits de dégrada-

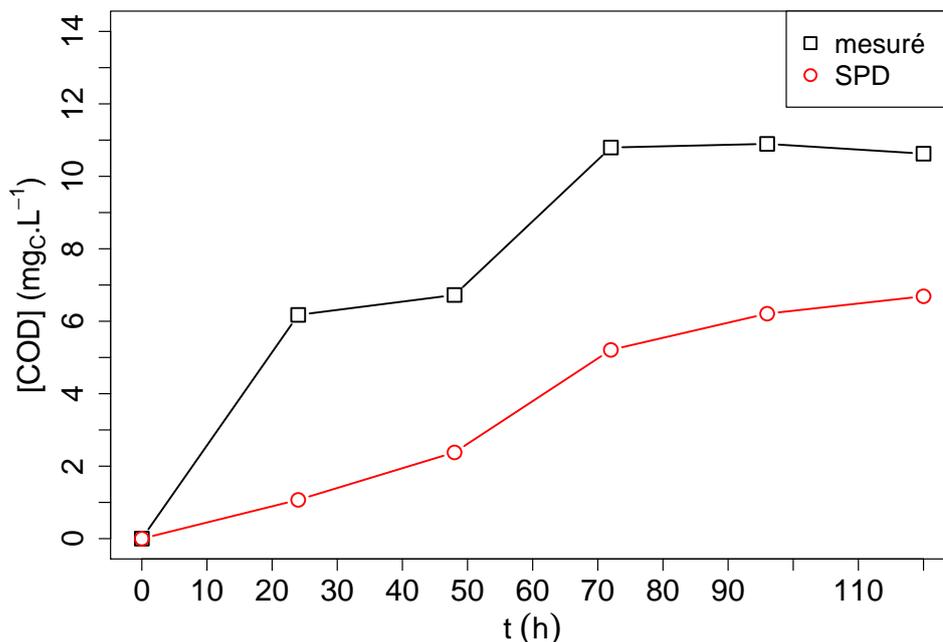


FIGURE 7.14 – Évolution de la concentration en carbone organique dissous durant la phase de régénération mesuré et attribuée aux sous-produits détectés (SPD : acide formique + acide oxalique)

tion dans la phase aqueuse est issue de leur désorption de la surface du monolithe. La polarisation de la surface peut aider, en augmentant les forces de répulsions, à la désorption des molécules de leur site d'adsorption.

7.3.2 Deuxième cycle adsorption/régénération

7.3.2.1 Cinétique d'adsorption du diclofénac

L'expérience a été menée dans les mêmes conditions que celles de l'étape d'adsorption au premier cycle avec un suivi de la concentration du diclofénac ($[DCF]_0 = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$) dans les 20 L de solution. Cette étape d'adsorption n'a pas été menée sur un temps aussi important que lors du premier cycle (25 jours = 600 h) mais sur 10 jours (240 h).

Nous pouvons constater que le monolithe de carbone possède toujours des capacités d'adsorption avec une décroissance de la concentration en solution de 0,0297 à 0,0157 mmol L^{-1} . La cinétique d'adsorption (cf. figure 7.15) suit toujours un modèle de pseudo-second ordre, mais avec une constante cinétique plus faible ($k = 1,22 \times 10^{-2} \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$). La baisse de performance du monolithe régénéré (quantité adsorbée plus faible et ci-

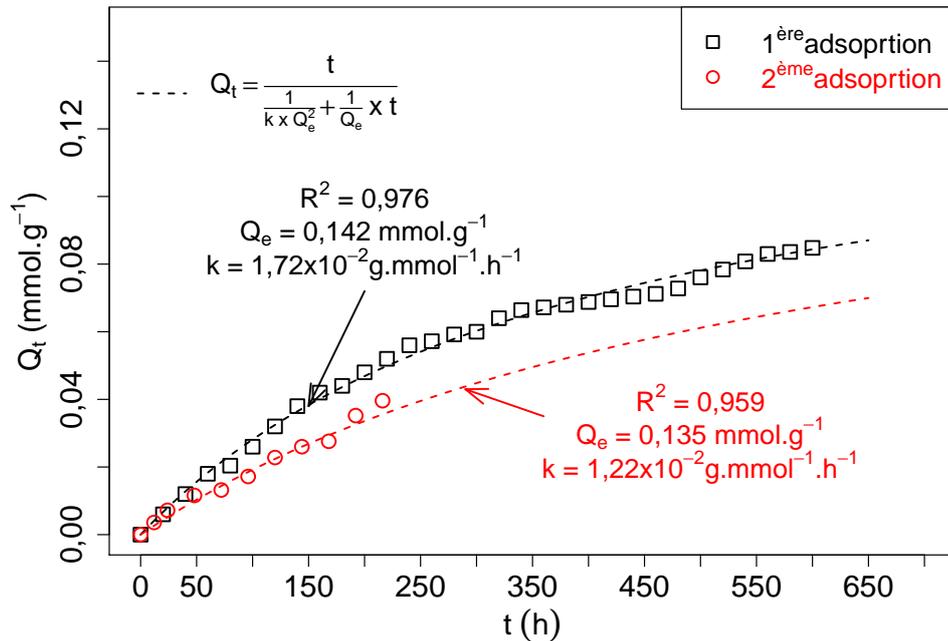


FIGURE 7.15 – Étude de la cinétique d'adsorption de la première phase et la deuxième d'adsorption (avec une étape de régénération) sur le monolithe régénéré avec modélisation de pseudo-second ordre avec $m_{ads} = 5,0 \pm 0,1 \text{ g}$, $[\text{DCF}]_0 = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ L}$, $r = 300 \text{ rpm}$, $pH = 5$ à $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

nétiq ue d'adsorption plus lente) peuvent s'expliquer :

- soit par une régénération qui n'est pas totale avec des sites d'adsorption non régénérés notamment dans la porosité du matériau ;
- soit par une modification d'une partie des sites d'adsorption du monolithe due à des réactions de la surface du matériau avec les espèces oxydantes produites (HO^\bullet , H_2O_2).

La quantité de diclofénac adsorbé en 240 heures est plus faible pour cette phase d'adsorption ($0,0384 \text{ mmol L}^{-1}$) que lors du premier cycle ($0,0527 \text{ mmol g}^{-1}$) et correspond à 27 % de moins. Han et *al.* [70], dans une étude sur la polarisation de charbon actif, avaient observé une accélération de la cinétique d'adsorption notamment à cause de l'augmentation de la surface spécifique de leur matériau. Nos résultats de cinétique d'adsorption ne montrent pas une accélération de la cinétique d'adsorption après l'étape d'électrolyse (polarisation). Par conséquent, il ne semble pas être observé une augmentation de la surface spécifique du matériau. Cependant, il serait nécessaire de déterminer cette surface spécifique après électrolyse pour vérifier cette hypothèse.

7.3.2.2 Régénération du monolithe et suivi par chromatographie ionique et COT-mètre

Après cette phase d'adsorption pour le second cycle, le monolithe de carbone est placé dans la cellule électrochimique de l'unité expérimentale de régénération par électro-Fenton. Cette phase de régénération a été conduite pendant 120 heures dans les mêmes conditions que lors du premier cycle pour l'application du procédé électro-Fenton. Nous pouvons constater qu'il y a dégradation du diclofénac adsorbé avec la mesure d'ions chlorure en solution, la présence d'acide oxalique (figure 7.16) et une augmentation de la valeur du COD (figure 7.17). La concentration en COD issu de la détection des acides (SPD) par chromatographie ionique a été ajoutée à la figure 7.17 pour les phases de régénération. Cette seconde phase de régénération semble

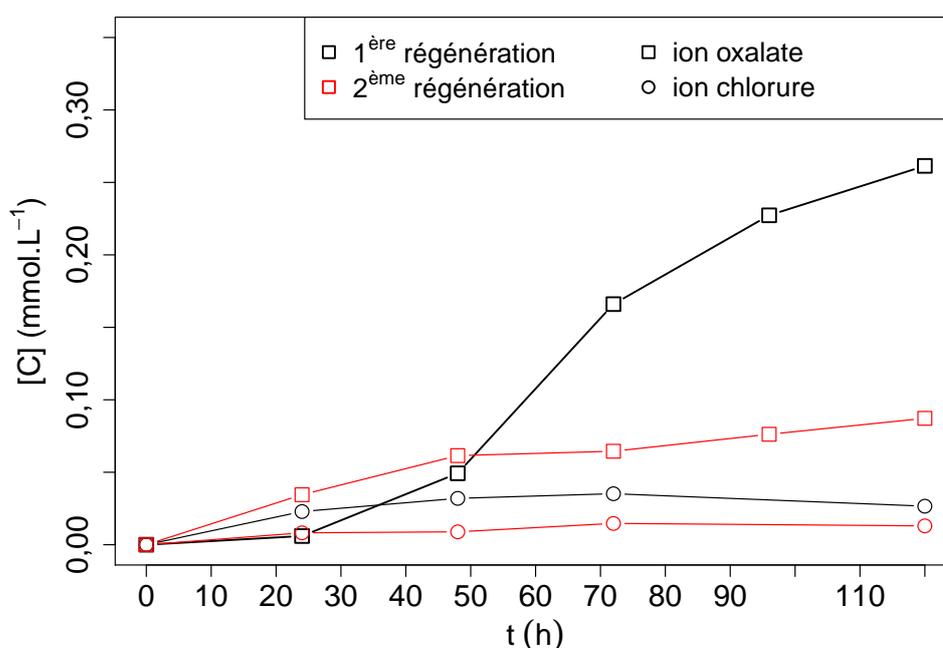


FIGURE 7.16 – Étude de la variation de la concentration (C) des ions chlorure et oxalate lors des deux étapes de régénération : $m_{ads} = 5,0 \pm 0,1$ g, $S_{W\ app} = 71,90$ cm², $V = 2$ L, $[K_2SO_4] = 0,05$ mol L⁻¹, $[Fe^{2+}] = 0,1$ mmol L⁻¹, $I = 100$ mA, $Q = 140$ L h⁻¹, $t = 120$ h, $pH = 3$

conduire à une plus faible dégradation de diclofénac comparée à la phase de régénération au premier cycle. Les valeurs de COD à 120 heures pour le second cycle, ne représentent que 34 % (soit $[COD]_{2\ 120h} = 4,8$ mg_C/L) de la valeur obtenue lors du premier cycle. C'est également le cas pour la concentration d'acide oxalique formé (34 % soit 0,076 mmol L⁻¹) et les ions chlorures (50 % soit 0,013 mmol L⁻¹).

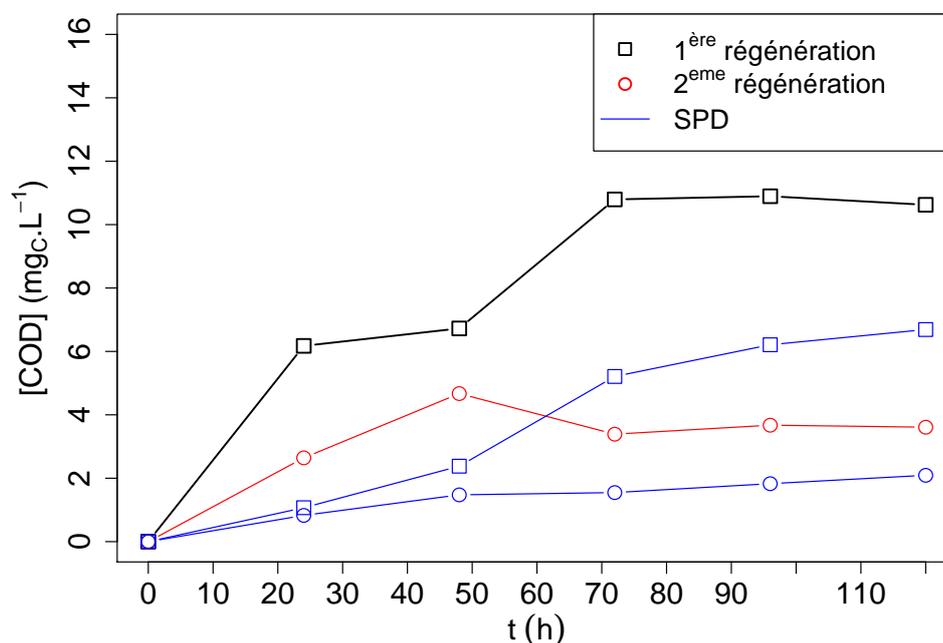


FIGURE 7.17 – Étude de la variation de la concentration en COD lors des deux étapes de régénération du monolithe de carbone : $m_{ads} = 5,0 \pm 0,1$ g, $S_{W\ app} = 71,90$ cm², $V = 2$ L, $[K_2SO_4] = 0,05$ mol L⁻¹, $[Fe^{2+}] = 0,1$ mmol L⁻¹, $I = 100$ mA, $Q = 140$ L h⁻¹, $t = 120$ h, $pH = 3$

De plus, l'écart entre la mesure expérimentale et la part due aux acides détectés du COD, donne un écart de 50 %. Cela signifie que la moitié du COD détecté est sous la forme d'ions oxalate. Le processus de dégradation du diclofénac semble donc être similaire, mais mobilise moins de molécules de polluant adsorbées. La différence de quantité de diclofénac adsorbée entre le 1^{er} et le 2^e cycle ne suffit pas pour expliquer cette plus faible quantité de diclofénac dégradé. Il aurait pu être intéressant d'effectuer un 3^e cycle adsorption/régénération pour vérifier si les performances de la régénération par procédé électro-Fenton au cours du 2^e cycle, affecteront le matériau.

7.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons voulu étudier la régénération du monolithe de carbone pour l'adsorption de diclofénac. Deux procédés ont été utilisés et ont nécessité la mise en place de l'unité expérimentale : procédé Fenton et électro-Fenton. Dans ce dernier procédé, une cellule électrochimique par l'impression 3D a été fabriquée. Dans cette cellule, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres du procédé électro-Fenton

(densité de courant, débit de solution et pH). Cela dans le but de pouvoir produire le plus de radicaux HO• possible à la surface de l'électrode de monolithe de carbone. Par la suite, il a été étudié la régénération du monolithe de carbone par procédé Fenton. Les résultats ont montré un impact significatif du procédé sur les capacités d'adsorption du monolithe de carbone après un cycle d'adsorption/régénération. Cependant, le taux de régénération (Q_m/Q_{m-1}) reste limité et ne parvient pas à rejoindre les capacités d'adsorption initiales du matériau. De plus, en comparant le monolithe de carbone à la zéolithe DAY pour la même méthode de régénération, il semblerait que la chimie de surface du monolithe (facilement oxydable entraînant une perte de radicaux HO• pour l'oxydation du diclofénac adsorbé) et sa forte microporosité (pouvant limiter l'accessibilité des radicaux HO• pour le diclofénac adsorbé) rendent ce matériau moins intéressant pour la régénération par voie Fenton. Il serait intéressant néanmoins de poursuivre l'étude en analysant les propriétés physico-chimiques du matériau avant et après régénération pour obtenir plus d'informations sur les limites du procédé Fenton pour la régénération. Pour la régénération du monolithe par la méthode électro-Fenton, en utilisant le matériau comme électrode de travail, il a été suivi la cinétique d'adsorption du diclofénac. Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption diminuait après régénération en comparaison à la cinétique d'adsorption avant régénération. En analysant par chromatographie ionique la phase aqueuse durant l'étape de régénération, il a été observé un relargage important d'acides oxalique, formique et d'ions chlorure dans la solution. L'analyse par COT-mètre a permis de conclure qu'une importante part du COD quantifié était constitué par les acides oxalique et formique détectés. L'expérience a ainsi permis de démontrer la désorption de sous-produits de dégradation du diclofénac adsorbé de la porosité du monolithe. La désorption des molécules formées peut être favorisée par la polarisation de l'électrode de monolithe de carbone créant une force de répulsion. En effet, la présence de sous-produits de dégradation n'avait pas été relevée lors de la régénération par procédé Fenton. Pour compléter l'étude, il serait nécessaire de pouvoir analyser l'évolution du matériau avant et après l'étape de régénération (physisorption d'azote, titration de Boehm) mais aussi de quantifier les molécules restant dans la porosité (extraction des molécules adsorbées par solvant). Cela pourrait permettre de mieux comprendre, la diminution de la cinétique d'adsorption du diclofénac sur le monolithe de carbone après régénération par électro-Fenton.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier la régénération de matériaux adsorbants (zéolithes hydrophobes et monolithe de carbone activé) par voie radicalaire directe et indirecte. Pour mener à bien ce projet, les propriétés d'adsorption de deux solutés (bisphénol A et diclofénac) et leurs réactivités vis-à-vis des radicaux hydroxyle HO^\bullet et sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ont été étudiées.

Nous avons tout d'abord développé une méthode polarographique impulsionnelle différentielle (DPP) pour permettre la quantification en solution de H_2O_2 . La méthode développée possède une bonne sensibilité et une bonne sélectivité dans les conditions de la réaction de Fenton (pas d'influence du Fe^{3+} dans l'échantillon). L'application de la méthode de dosage DPP dans des conditions de réaction de Fenton et électro-Fenton a été vérifiée. La méthode a pu être utilisée dans les expériences sur la régénération de matériaux adsorbants pour déterminer la concentration en H_2O_2 lors des réactions de Fenton (zéolithes hydrophobes) ou de mise en œuvre du procédé électro-Fenton (monolithe de carbone).

La régénération de la zéolithe ayant préalablement été saturée par du bisphénol A a été envisagée par une approche classique en formant les radicaux (HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$) au cœur de la solution. Bien que cette stratégie permette de dégrader le bisphénol A adsorbé et ses sous-produits, la capacité d'adsorption initiale de la zéolithe n'a pas été retrouvée. La modélisation selon Langmuir des isothermes d'adsorption a montré une diminution des capacités au cours des cycles d'adsorption/régénération. L'analyse infrarouge de la zéolithe a permis de caractériser la présence du bisphénol A à sa surface. L'analyse de la zéolithe après régénération a permis d'observer la désorption et/ou la dégradation du bisphénol A à la surface de l'adsorbant. La présence de sous-produits, de dégradation restant sur des sites d'adsorption de la zéolithe DAY, a également été observée. Durant la phase de régénération par procédés d'oxydation avancée, la présence de sous-produits de dégradation (UPLC-UV, chromatographie ionique) a été suivie en phase aqueuse, ainsi que la minéralisation partielle (COT-mètre) des composés organiques. L'expérience a donc permis de montrer que le BPA adsorbé pouvait réagir avec l'espèce radicalaire HO^\bullet ou $\text{SO}_4^{\bullet-}$ produite en solution. Les résul-

tats obtenus ont cependant mis en évidence une difficulté de travailler avec l'adsorption du bisphénol A sur la zéolithe DAY, car le polluant semble s'adsorber perpétuellement sur la zéolithe, même sans l'utilisation d'étape de régénération.

Pour améliorer nos conditions d'étude, nous avons travaillé sur la régénération de la zéolithe DAY pour le traitement de diclofénac. Sans l'utilisation de procédés de régénération, les capacités d'adsorption de la zéolithe DAY ont diminué rapidement lors de réadsorptions successives du polluant. L'utilisation d'une méthode de régénération a permis de recouvrer des capacités importantes d'adsorption sur la zéolithe DAY. La régénération du matériau est cependant partielle. Une perte lente, mais continue des performances d'adsorption, malgré la régénération, est observée avec le nombre de cycles d'adsorption/régénération. Les deux premiers chapitres ont ainsi montré que malgré un effet avéré des espèces oxydantes sur les solutés, le recouvrement des capacités d'adsorption n'est pas total. Cette régénération imparfaite du matériau pourrait s'expliquer par i) le fait que les sous-produits d'oxydation des solutés s'adsorbent sur les matériaux; ii) une mauvaise diffusion des espèces radicalaires au sein de la porosité du matériau. La comparaison des performances de régénération obtenues avec les radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ montre une meilleure efficacité des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Ce constat pourrait s'expliquer par le fait que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$, formés par activation thermique des ions persulfates, sont produits au sein de la porosité du matériau et atteignent plus facilement les sites d'adsorption. À l'inverse, les radicaux HO^\bullet , formés en solution, n'atteindraient pas le soluté adsorbé, et réagiraient uniquement avec le soluté dans la phase liquide. Le rapprochement de la formation des radicaux HO^\bullet du diclofénac adsorbé, par l'adsorption sur la zéolithe DAY du complexe Fe(II)-EDDS semble confirmer le problème de diffusion des espèces radicalaires. En effet, une meilleure efficacité de la régénération a été observée par cette méthode, sans pouvoir atteindre une régénération complète du matériau. L'inconvénient apporté par l'adsorption du catalyseur Fe(II)-EDDS est l'accumulation d'une quantité supplémentaire de composés organiques dans la porosité de la zéolithe. Le complexe peut présenter un fort encombrement stérique dans la porosité, et même être un piègeur de radicaux HO^\bullet formés par la réaction de Fenton. Cela peut accentuer la mauvaise désorption des molécules oxydées, et/ou diminuer l'efficacité des radicaux HO^\bullet par des réactions parasites.

Pour parvenir à rapprocher, la formation du radical HO^\bullet , sans pour autant encombrer la porosité de l'adsorbant, nous avons choisi de travailler sur l'imprégnation en Fe(III) de zéolithes hydrophobes (DAY, BEA, FAU100 et FAU55). Cette méthode repré-

sente une solution pertinente pour la catalyse des réactions de Fenton et la régénération de zéolithe. En effet, le procédé peut être utilisé à plusieurs pH (3, 5 et 7) et permet de décomposer H_2O_2 pour la formation d'espèce radicalaire HO^\bullet . L'imprégnation en fer dépend fortement du type de zéolithe et particulièrement du rapport Si/Al ainsi que la taille de pore de la zéolithe. En effet, plus le rapport Si/Al est élevé moins la zéolithe sera capable de retenir les ions fer(III), et plus la taille de cage est petite, moins facile sera l'accès du cation ferreux dans la porosité. Par spectrophotométrie de réflexion UV, nous avons montré que le fer présent dans la zéolithe était majoritairement sous la forme de Fe^{3+} isolé ou d'oxyde de Fe_yO_x . Cependant, l'imprégnation en fer de la zéolithe reste peu stable en présence d'acide oxalique en solution. Une grande teneur en fer de la zéolithe sera relarguée en solution. Il restera tout de même une partie du fer imprégnée dans la zéolithe qui permettra la mise en œuvre de la réaction de Fenton. Une étude paramétrique de la réaction de Fenton a permis d'observer une plus grande efficacité du procédé pour un pH de 3 avec un rapport H_2O_2/Fe de 10. L'emploi de cette zéolithe a démontré des capacités de régénération plus intéressantes que sur les autres systèmes étudiés précédemment. La dégradation totale du diclofénac de la porosité des zéolithes a ainsi pu être observée. Cependant, cette méthode ne permet pas de désorber la totalité des composés formés par la dégradation du diclofénac adsorbé. La désorption de ces molécules n'est pas totale et les sous-produits de dégradation occupent toujours des sites d'adsorption de l'adsorbant. Il est donc nécessaire de pouvoir améliorer la diffusion des molécules, en dehors de la porosité, afin d'améliorer la régénération de la zéolithe sur plusieurs cycles d'adsorption/régénération.

La régénération par voie électrochimique a été envisagée en utilisant un matériau conducteur, le monolithe de carbone, directement comme électrode. Après avoir conçu et réalisé une cellule d'électrolyse par impression 3D, des tests d'adsorption-régénération en système ouvert ont été conduits. L'avantage de l'électro-Fenton est de produire *in situ* les radicaux HO^\bullet , à la surface même du matériau carboné. Ainsi, pendant les phases de régénération par électro-Fenton, des sous-produits de dégradation ont été identifiés en solution (ions oxalate, chlorure, composés organiques dissous), issus de l'oxydation du diclofénac par les radicaux HO^\bullet . La régénération reste partielle, mais démontre l'efficacité de la dégradation des molécules adsorbées et l'effet de l'apport d'énergie électrique (polarisation de la surface du monolithe de carbone) qui semble limiter l'obturation des pores et accélérer la désorption des sous-produits formés. L'expérience a ainsi permis de démontrer la désorption de sous-produits de

dégradation du diclofénac adsorbé de la porosité du monolithe. La désorption des molécules formées peut être aidée par la polarisation de l'électrode de monolithe de carbone en faisant intervenir des forces de répulsion. En effet, la présence de sous-produits de dégradation n'avait pas été relevée lors de la régénération par procédé Fenton.

L'objectif de ce projet était de mieux comprendre les mécanismes de régénération des matériaux adsorbants par des procédés d'oxydation avancée. Tout au long de ces travaux, il a été montré que les molécules adsorbées restent « réactives » et demeurent des composés accessibles aux radicaux oxydants. Comme ces espèces radicalaires ont des durées de vie très courtes, il est important de rapprocher leur formation des molécules cibles pour augmenter l'efficacité de la régénération des adsorbants. La dégradation des molécules adsorbées a été démontrée grâce à la désorption de sous-produits de dégradation dans la phase aqueuse. Les matériaux recouvrent ainsi partiellement leurs capacités d'adsorption après régénération, même si celles-ci diminuent avec le nombre de cycles adsorption/régénération. Cela est dû à la diffusion plus complexe des molécules oxydées (réadsorption, ou désorption partielle des groupements chimiques) vers le cœur de la phase aqueuse, en contact du matériau adsorbant.

Pour aller plus loin dans ce projet de thèse, les choix d'étude peuvent prendre plusieurs directions. Nous avons cherché à optimiser la formation de l'espèce radicalaire, en la rapprochant notamment du polluant adsorbé. Or, nous avons vu que l'une des limites possibles de la régénération du matériau par les procédés d'oxydation avancée peut être la désorption partielle des molécules de leur site d'adsorption. La suite du travail pourrait davantage s'intéresser sur l'optimisation de la rétrodiffusion des sous-produits de dégradation formés dans la porosité. Pour ce faire, il pourrait être incorporé dans la méthode de régénération, les méthodes de désorption abordées dans le chapitre bibliographique (section 1.1). C'est-à-dire travailler à des températures plus importantes, par exemple de 30 °C à 50 °C, pour pouvoir accélérer la diffusion des molécules hors de la porosité du matériau. Cela pourrait permettre d'obtenir un fort gain de performance, tout en pouvant travailler à des températures pas trop énergivores. Il pourrait être étudié d'autres compléments à notre méthode de régénération, par exemple l'emploi des ultrasons. L'intérêt serait de faciliter la désorption des sous-produits de la porosité. Nous avons étudié une méthode de régénération relativement efficace pour la libération de sites d'adsorption. La suite serait d'aider le mécanisme de désorption des polluants, pour parvenir à augmenter le taux de régénération du matériau et pouvoir

davantage rallonger sa durée de vie.

Dans ce prolongement, Il serait aussi nécessaire de développer davantage de techniques permettant de caractériser la présence de composés encore présents sur les sites d'adsorption du matériau après sa régénération. Cela pourrait permettre de suivre leur diffusion et de comprendre au mieux les mécanismes pour accélérer leur rétrodiffusion. Dans ce sens, il pourrait être envisagé de se tourner vers des techniques d'imagerie pour caractériser la présence des polluants. L'utilisation d'une molécule marquée, pouvant être suivi par des techniques de résonance magnétique, au cours des phases d'adsorption et de régénération, serait également d'un grand intérêt. Cela permettrait de suivre le chemin de la molécule et son comportement lors de l'étape de régénération. La caractérisation de l'adsorption de molécules dans un charbon actif a été présentée dans un article publié en 2017 [399]. Néanmoins, la mise en place d'un tel protocole peut s'avérer plus compliqué à réaliser concernant le suivi d'une molécule au cours de l'étape de régénération (pouvoir suivre une expérience au cours du temps, résolution de l'appareillage pour détecter de faibles quantités, etc.). L'important est ici d'obtenir un indicateur direct de la présence de polluant à la surface de l'adsorbant, et de sa diffusion dans la porosité pour se désorber, au cours de l'étape de régénération. Le sujet n'est pas simple à mettre en œuvre, mais pouvoir avoir accès aux informations dans la porosité permettrait sans doute de répondre à certaines questions soulevées dans ce projet.

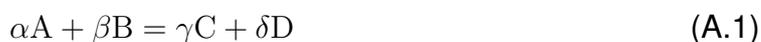
Dans la volonté d'étudier, les mécanismes et les molécules résiduelles dans la porosité, il serait important également de s'intéresser à l'identification des composés encore présents sur l'adsorbant après le procédé d'oxydation avancé. Il serait intéressant de développer les méthodes d'extraction (solvant, sous-vide, etc.) des molécules adsorbées, ainsi que les méthodes analytiques pour les identifier et les quantifier même à l'état de trace (UPLC-MS/MS). Cela a été abordé en partie dans cette thèse, mais mériterait un centrage du sujet sur la question, en utilisant la méthode de régénération déjà développée (Fenton, Fenton-like, électro-Fenton, activation persulfate). En effet, une étude [250] s'est intéressée au devenir du polluant adsorbé, par l'extraction des molécules résiduelles de la porosité et ainsi réaliser des bilans de matières et des cinétiques de désorption des sous-produits de dégradation. Il serait donc intéressant de développer la même démarche à partir de notre méthode de régénération pour pouvoir étudier le devenir des molécules cibles durant la phase d'oxydation (mécanismes de dégradation), et découvrir quelles molécules restent adsorbées fortement

sur la surface, et lesquelles se retrouvent rapidement en phase aqueuse. Cela pourrait permettre de mieux comprendre les raisons de ces limitations de la régénération sur plusieurs cycles d'utilisation.

Une autre voie possible de prolongement de l'étude serait de s'intéresser à l'état d'oxydation du matériau adsorbant au cours de la phase de régénération. En effet, cela n'a pu être réalisé durant ce projet, à part pour le suivi de la zéolithe DAY par analyse infrarouge (DRIFT), mais il serait intéressant de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques après la phase de régénération (par oxydation avancée). Dans le chapitre revue bibliographique de ce manuscrit, il a été présenté que les méthodes de régénération, et notamment d'oxydation, peuvent changer la chimie de surface du matériau adsorbant (développement de groupements oxydés à la surface de l'adsorbant). Le changement des propriétés chimiques du matériau a un impact sur sa capacité d'adsorption (surface plus hydrophile, augmentation de l'acidité, développement de charges répulsives). Une diminution ou, au contraire, une augmentation des capacités d'adsorption pour le polluant, peut être observée rendant ainsi difficile la détermination de la régénération du matériau. C'est donc un paramètre important, qui pourrait être davantage développé dans la suite de ce projet de thèse par titration de Boehm, RMN, BET, etc. Il reste encore bon nombre de suites possibles (application à des milieux plus complexes, changement d'échelle, étude sur un nombre de cycles d'adsorption/régénération plus important), mais ce ne sont ici que quelques pistes pour ce projet de recherche, qui aura occupé trois ans de ma vie, et qui je le souhaite, connaîtra une belle continuité ...

DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTION

D'une façon générale, la vitesse de réaction diminue quand la concentration des réactifs diminue, c'est-à-dire au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La loi de vitesse est la relation entre la vitesse et les quantités de réactifs, produits ou autres corps présents dans le système. Une réaction d'équation



admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

$$v = k \times [A]^p \times [B]^q \quad (\text{A.2})$$

avec k constante de vitesse de la réaction ; p, q : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B ; $p + q = n$ ordre global de la réaction. L'ordre partiel p par rapport au réactif A n'a a priori aucun lien avec le coefficient stœchiométrique de ce réactif. Les ordres partiels sont des nombres quelconques, entiers ou non. L'ordre est une caractéristique expérimentale. Les cas les plus simples sont ceux pour lesquels seuls interviennent les réactifs, et qui correspondent à $n = 0, 1, 2$.

Si dans le mélange initial, un des réactifs est en excès, la concentration de ce réactif au cours du temps est considéré comme constante. Il est alors effectué une dégénérescence d'ordre (avec k' la constante de vitesse apparente).

A.1 Modèle cinétique d'ordre 0

En supposant une réaction du type $A \longrightarrow C$ d'ordre 0 ($p=0$), par rapport au réactif A, la loi de vitesse est écrite comme suit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^0 = k \quad (\text{A.3})$$

Pour exprimer la concentration en réactif A en fonction du temps, on sépare les variables et on intègre entre l'instant $t = 0$ et l'instant t pour obtenir l'équation :

$$[A]_t = [A]_0 - k \times t \quad (\text{A.4})$$

Le tracé de la fonction $f(t) = [A]$ permet d'obtenir une droite de pente k et d'unité $\text{mol L}^{-1} \text{s}$. La loi de vitesse est indépendante de la concentration

A.2 Modèle cinétique d'ordre 1 et de pseudo-ordre 1

En supposant une réaction du type $A \longrightarrow C$ d'ordre 1 ($p=1$), par rapport au réactif A, la loi de vitesse est écrite comme suit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^1 \quad (\text{A.5})$$

Pour exprimer la concentration en réactif A en fonction du temps, on sépare les variables et on intègre entre l'instant $t = 0$ et l'instant t pour obtenir l'équation :

$$\ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -k \times t \text{ ou } [A] = [A]_0 \times \exp^{-kt} \quad (\text{A.6})$$

Le tracé de la fonction $f(t) = \ln([A]_t)$ permet d'obtenir une droite de pente $-k$ et d'unité s^{-1} . Pour une réaction du type $A + B \longrightarrow C$, pour simplifier, les concentrations des réactifs peuvent être considérées en grand excès sauf une (par exemple A). Cela permet d'obtenir une loi cinétique d'ordre 1 par rapport au réactif en excès (dans ce cas B). Nous effectuons alors une dégénérescence d'ordre.

A.3 Modèle cinétique ordre 2

En supposant une réaction du type $A \longrightarrow C$ d'ordre 2 ($p=2$), par rapport au réactif A, la loi de vitesse est écrite comme suit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^2 \quad (\text{A.7})$$

Pour exprimer la concentration en réactif A en fonction du temps, on sépare les variables et on intègre entre l'instant $t = 0$ et l'instant t pour obtenir l'équation :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \times t \text{ ou } \frac{1}{[A]} = k \times t + \frac{1}{[A]_0} \quad (\text{A.8})$$

Le tracé de la fonction $f(t) = \frac{1}{[A]}$ permet d'obtenir une droite de pente k et d'unité $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

MODÉLISATION DU MÉCANISME D'ADSORPTION

B.1 Méthode de calcul des capacités d'adsorption

La capacité d'adsorption Q_t du polluant A sur l'adsorbant C dans l'eau est déterminée par l'équation

$$Q_t = \frac{([A]_0 - [A]) \times V}{m_C} \quad (\text{B.1})$$

avec Q_t la capacité d'adsorption à l'instant t en $\text{mmol}_A \text{g}_C^{-1}$, $[A]_0$ et $[A]_t$ la concentration en polluant A à l'instant $t = 0$ et t en mmol L^{-1} , V le volume de la solution en L et m_C la masse d'adsorbant C en g.

B.2 Modèle cinétique d'adsorption de pseudo-ordre 2

Pour évaluer la cinétique d'adsorption d'un composé sur un matériau adsorbant, il peut être utilisé un modèle cinétique de pseudo-second ordre (équation B.2) avec Q_t la capacité d'adsorption à l'instant t en mmol g^{-1} , Q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol g^{-1}) et k la constante cinétique d'adsorption du composé à l'équilibre ($\text{g mmol}^{-1} \text{h}$) [400].

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \times t \quad (\text{B.2})$$

La fonction $f(t) = \frac{t}{Q_t}$ est tracé et permet d'obtenir une droite dont les paramètres (coefficient directeur et ordonnée à l'origine) vont permettre de déterminer les paramètres k et Q_e du modèle.

B.3 Modèle isotherme d'adsorption selon Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir [401] est un modèle empirique décrit en équation B.3, conduit à tenir compte d'hypothèses sur le mécanisme d'adsorption : l'adsorption doit être monocouche avec une molécule par site à l'équilibre, tous les sites sont équivalents [402], il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées, et la vitesse d'une molécule pour s'adsorber est égale à la vitesse pour se désorber. Les paramètres du modèle impliquent une adsorption homogène, et que chaque molécule possède des enthalpies et une énergie d'activation pour la sorption constante (tous les sites possèdent une affinité égale pour l'adsorbat) [403], sans transmigration de l'adsorbat de la surface [404]. C'est un modèle souvent utilisé dans l'étude d'adsorption de composés notamment sur le charbon actif [354].

$$Q_e = \frac{K_L \times Q_m \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{B.3})$$

Les paramètres de l'équation sont Q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (mmol g^{-1}), C_e la concentration en adsorbat à l'équilibre dans la solution (mmol L^{-1}), Q_m est la capacité maximale d'adsorption monocouche (mmol g^{-1}) et K_L est la constante de Langmuir (L g^{-1}). La valeur K_L indique la nature de l'adsorption qui peut être soit défavorable ($K_L > 1$), linéaire ($K_L = 1$), favorable ($K_L < 1$) ou irréversible ($K_L = 0$). Pour déterminer les variables du modèle (Q_m et K_L), il a été tracé la fonction $f\left(\frac{1}{C_e}\right) = \frac{1}{Q_e}$, qui va permettre d'obtenir une droite dont les paramètres : coefficient directeur (a) et ordonnée à l'origine (b) ; permettront la détermination des paramètres du modèle (équation B.4)

$$\begin{aligned} Q_m &= \frac{1}{a} \\ K_L &= \frac{1}{b \times Q_m} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

B.4 Modèle isotherme d'adsorption selon Freundlich

La formule de Freundlich conçue au départ pour relier l'adsorption des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide, a été transposée aux équilibres liquide-solide en remplaçant la pression partielle des gaz par la concentration [354]. Contrai-

rement au modèle précédent, celui-ci est applicable aux surfaces hétérogènes et ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré, ainsi l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples avec interaction entre molécules adsorbées. Ce modèle dont les constantes ne présentent aucune correspondance physique est purement mathématique. Cependant il est possible de relier l'exposant de l'équation de Freundlich (n) à l'affinité des matériaux adsorbants pour la molécule considérée. Ce modèle décrit par l'équation B.5, avec Q_e capacité d'adsorption à l'équilibre (en mmol g^{-1}), C_e la concentration en adsorbat à l'équilibre dans la solution (en mmol L^{-1}), K_F la constante de Freundlich qui indique la capacité de sorption du matériau (en $\text{mmol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$), comprise entre 0 et 1, est une mesure de l'intensité d'adsorption ou caractérise l'hétérogénéité de l'adsorption. Le paramètre $1/n$ (sans unité) est relié à l'énergie d'adsorption du substrat sur le solide.

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{B.5})$$

Si $1/n$ est égal à l'unité, l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) du point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si la valeur de $1/n$ est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent. Quand la valeur de $1/n$ est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible ; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption [405]. La forme linéaire du modèle présenté en équation B.6 permet d'obtenir une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les variables du modèle K_F et C_e .

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (\text{B.6})$$

MÉTHODES DE CALCUL DE PARAMÈTRES

C.1 Détermination du taux de minéralisation

Le taux de minéralisation (T en %) d'un composé A à l'instant t peut être calculer par l'équation C.1, et représente le traitement du carbone organique de la molécule.

$$T = 100 - \left(\frac{[COD]_t}{[COD]_0} \times 100 \right) \quad (\text{C.1})$$

Les paramètres $[COD]_0$ et $[COD]_t$ sont les concentrations en carbone organique dissous mesuré par le COT-mètre et exprimé en $\text{mg}_C \text{L}^{-1}$.

C.2 Calcul de la concentration en COD

La concentration en carbone organique d'une molécule dissoute dans une solution peut être calculée en déterminant le $[COD]$ (mg_C/L) selon l'équation C.2 avec A concentration molaire du composé A (mmol L^{-1}), M_C masse molaire de l'élément carbone (12 g mol^{-1}), nC_A nombre de carbones dans le composé A .

$$[COD] = [A] \times M_C \times 10^{-3} \times nC_A \quad (\text{C.2})$$

Pour un mélange de composés dans une solution, le $[COD]$ de la solution représente la somme des $[COD]$ de chaque composé ($[COD]_{A+B+C} = [COD]_A + [COD]_B + [COD]_C$).

C.3 Développement de la méthode de déconvolution pour les spectres de réflexion UV

La déconvolution d'un spectre va permettre d'identifier la présence d'un ensemble de bandes ou de pics, caractéristique de la nature d'un composé, et permettant d'identifier son empreinte dans la formation du spectre final. La déconvolution d'un spectre permet d'identifier l'empreinte de chaque pic permettant la formation du spectre final. Dans ce manuscrit, il a été utilisé la déconvolution selon un modèle gaussien (hypothèse simplificatrice). Le modèle utilisé est présenté par l'équation C.3

$$f(\lambda) = I \times \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp^{-\frac{(\lambda-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{C.3})$$

Le modèle est composé des paramètres I intensité ou puissance du pic déconvolué (unité de réflexion $F(R)$), λ la longueur d'onde (en nm), μ la valeur moyenne (en nm) et σ l'écart-type (en nm). Ce modèle a été utilisé pour obtenir les valeurs du tableau présenté en annexe D.1. Dans ce cas, elle a été réalisée selon 4 pics pour représenter les spectres de réflexion UV. Nous aurions pu choisir plus de pics, mais 4 pics représentent le nombre minimum de pics pour représenter assez bien le spectre de réflexion UV-visible expérimentale, en ayant des pics bien définis. Les valeurs des variables de l'équation C.3, ont été obtenues en minimisant l'écart de la somme des pics obtenus (erreur relative) avec le spectre expérimental.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

D.1 Valeurs des paramètres de déconvolution des spectres de réflexion UV et spectres de déconvolution

Les valeurs des paramètres I , μ et σ pour la réalisation de la déconvolution des pics des échantillons de zéolithe au cours des expériences ont été rassemblées dans le tableau D.1. Le domaine spectre étudié est $\lambda = 190$ nm à 600 nm.

Tableau D.1 – Valeurs des paramètres de l'équation de déconvolution pour les différents spectres de réflexion UV-visible (I intensité ou puissance du pic déconvolué (unité de réflexion $F(R)$), λ la longueur d'onde (en nm), μ la valeur moyenne de la gaussienne (en nm) et σ l'écart-type (en nm), cal : calcinée, nc : non calcinée, acide : lavage à l'acide oxalique)

Échantillon	Expérience	I	μ	σ
DAY-Fe	calcinée	0,390	206	6,71
		0,607	255	8,30
		0,545	374	14,9
		0,109	526	6,98
DAY-Fe	non calcinée	0,872	220	6,95
		0,509	275	5,77
		0,735	321	10,69
		0,254	447	14,8
DAY-Fe	acide	0,347	263	8,29
		0,211	228	6,07
		0,420	383	14,49
		0,0933	525	7,16
BEA-Fe	calcinée	1,31	241	9,92
		0,343	281	4,50
		0,368	318	14,9
		0,0301	514	7,78

Échantillon	Expérience	I	μ	σ
BEA-Fe	non calcinée	0,347	263	8,29
		0,211	228	6,07
		0,420	383	14,49
		0,093	480	10,0
BEA-Fe	acide	0,786	240	9,87
		0,223	280	4,74
		0,208	344	9,85
		0,030	461	9,82
FAU55-Fe	calcinée	0,523	210	6,56
		0,566	265	7,04
		0,299	319	14,5
		0,0374	511	9,56
FAU55-Fe	non calcinée	0,598	221	7,33
		0,459	277	5,69
		0,345	306	11,7
		0,0256	468	9,64
FAU55-Fe	acide	0,226	229	5,91
		0,200	275	6,09
		0,136	318	15,48
		0,015	518	7,28
FAU100	calciné	1,30	226	9,16
		0,305	294	7,60
		1,10	361	11,88
		0,225	505	9,23
FAU100	non calciné	1,11	228	9,01
		0,108	293	5,84
		0,949	346	12,4
		0,232	496	9,95
FAU100	acide	0,546	228	6,08
		0,336	267	6,39
		1,11	334	16,2
		0,125	522	7,03
Oxyde de Fer(II,III)	pur	0,472	235	6,73
		0,706	293	13,1
		0,54	363	14,5
		0,232	486	18,7

D.1. Paramètres et spectres de déconvolution des spectres de réflexion

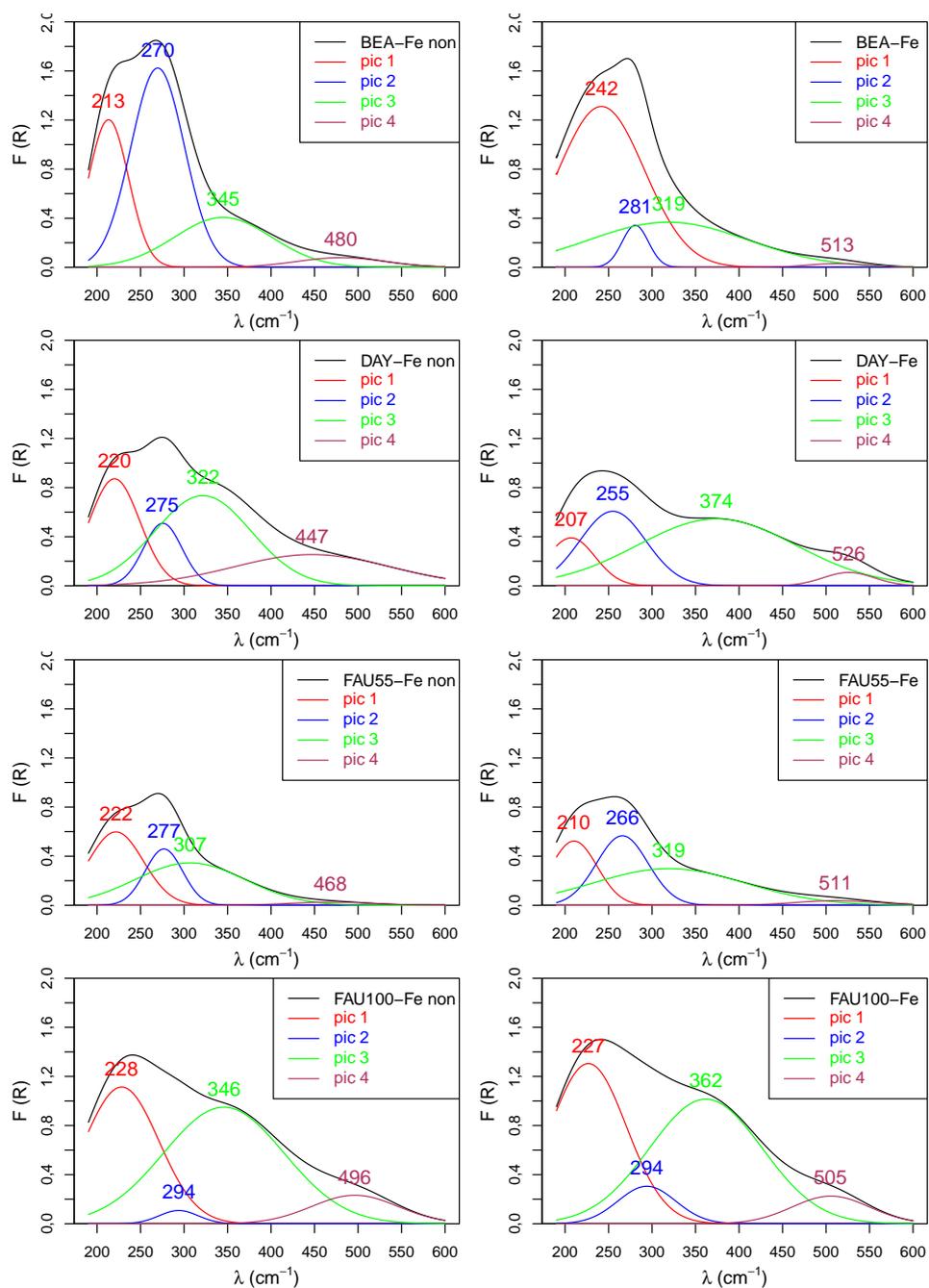


FIGURE D.1 – Déconvolution des spectres de réflexion UV-visible des zéolithes-Fe avec (BEA-Fe) et sans calcination (BEA-Fe non) lors de l'étape de synthèse

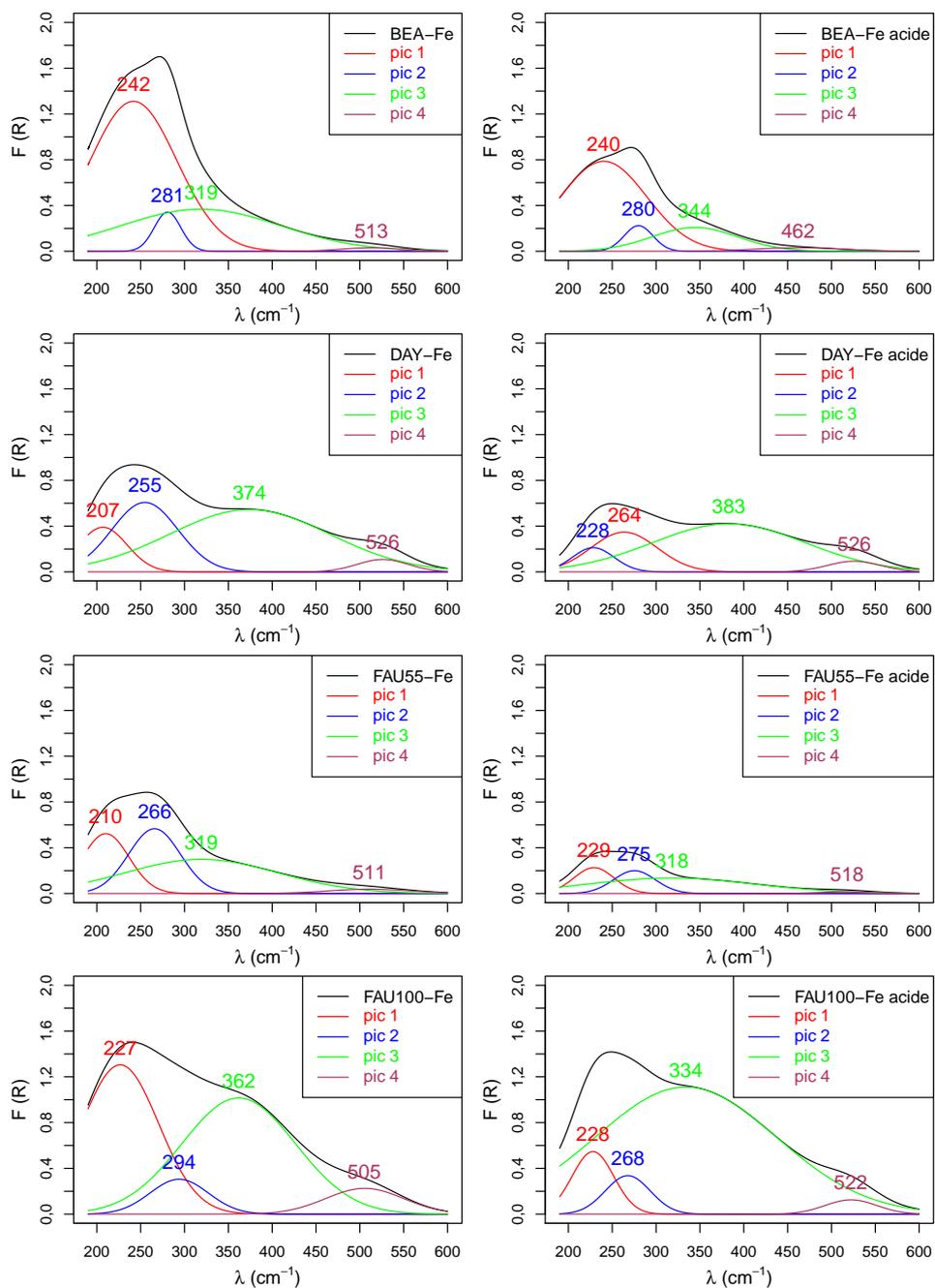


FIGURE D.2 – Déconvolution des spectres de réflexion UV-visible des zéolites avant (BEA-Fe) et après (BEA-Fe acide) lavage par solution d'acide oxalique (10 mmol L^{-1}) à $pH = 3$

D.2 Spectres de réflexion UV-visibles des échantillons de zéolithes-Fe

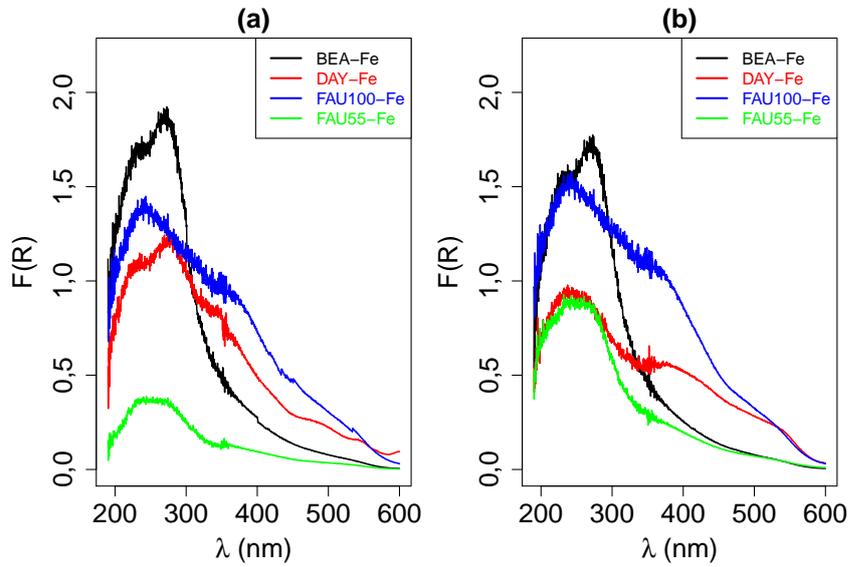


FIGURE D.3 – Spectres de réflexion UV-visible des zéolithes-Fe (a) sans calcination et (b) avec calcination ; lors de l'étape de préparation

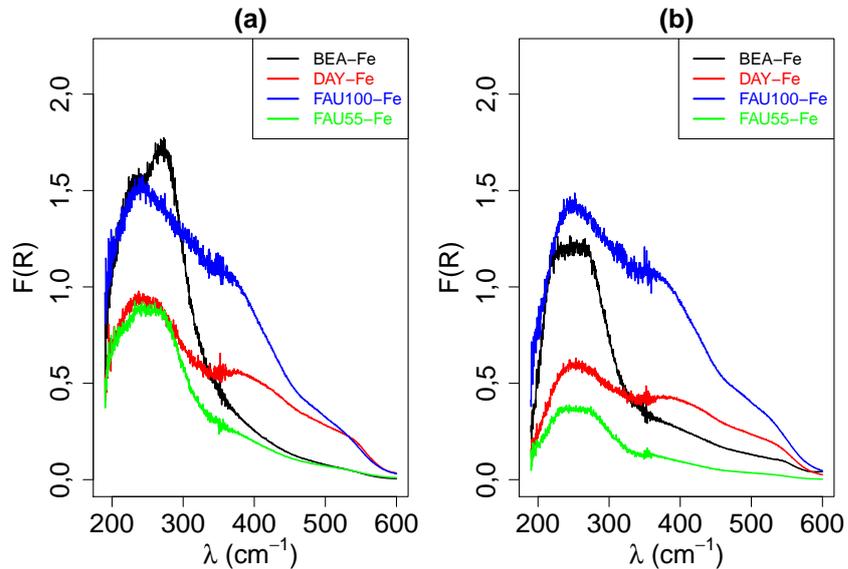


FIGURE D.4 – Analyse par spectrophotométrie UV-visible réflexion des zéolithes avant (a) et après (b) lavage par solution d'acide oxalique (10 mmol L⁻¹) à $pH = 3$

D.3 Échange ionique et complexation du fer dans les zéolithes-Fe

L'expérience porte sur l'étude de la stabilité du fer dans la zéolithe. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau D.2 pour les trois étapes de lavage. Le fer dissous a été dosé dans la solution en contact avec la zéolithe-Fe. Pour l'ex-

Tableau D.2 – Résultats expérimentaux du lavage des zéolithe-Fe dans les trois conditions expérimentales H_2SO_4 , Ca^{2+} et C_2HO_4^- ([Fe] : teneur en fer des zéolithes-Fe, $[\text{Fe}]_Z$: concentration en fer contenu dans la zéolithe-Fe dans une phase liquide méthode de lecture : $[\text{Fe}]_{d\ 1\ \text{H}^+}$ concentration en fer dissous en solution lors du lavage 1 dans l'expérience avec H_2SO_4 à $pH = 3$)

Nom	FAU100-Fe	FAU55-Fe	DAY-Fe	BEA-Fe
[Fe] (mg kg^{-1})	16090	3970	5090	8740
[Fe] (mmol kg^{-1})	287	71	91	156
V (mL)	50	50	50	50
m_Z (mg)	174	704	549	320
$[\text{Fe}]_Z$ (mmol L^{-1})	1	1	1	1
$[\text{Fe}]_{d\ 1\ \text{H}^+}$ (mmol L^{-1})	0,03	0,03	0,03	0,03
$[\text{Fe}]_{d\ 2\ \text{H}^+}$ (mmol L^{-1})	0	0	0	0
$[\text{Fe}]_{d\ 3\ \text{H}^+}$ (mmol L^{-1})	0	0	0	0
$[\text{Fe}]_{d\ 1\ \text{Ca}^{2+}}$ (mmol L^{-1})	0,03	0,04	0,04	0,02
$[\text{Fe}]_{d\ 2\ \text{Ca}^{2+}}$ (mmol L^{-1})	0	0	0	0
$[\text{Fe}]_{d\ 3\ \text{Ca}^{2+}}$ (mmol L^{-1})	0	0	0	0
$[\text{Fe}]_{d\ 1\ \text{C}_2\text{HO}_4^-}$ (mmol L^{-1})	0,20	0,34	0,17	0,22
$[\text{Fe}]_{d\ 2\ \text{C}_2\text{HO}_4^-}$ (mmol L^{-1})	0,10	0,20	0,09	0,16
$[\text{Fe}]_{d\ 3\ \text{C}_2\text{HO}_4^-}$ (mmol L^{-1})	0	0	0	0

périence avec Ca^{2+} sur FAU100-Fe, le relargage en fer est présent pour le premier lavage $[\text{Fe}]_{d\ 1\ \text{H}^+} = 0,03\ \text{mmol L}^{-1}$ mais n'est pas détecté pour les lavages suivants $[\text{Fe}]_{d\ 2\ \text{H}^+} = [\text{Fe}]_{d\ 3\ \text{H}^+} = 0\ \text{mmol L}^{-1}$. La même observation peut être faite pour l'expérience avec H^+ . Pour l'expérience sur C_2HO_4^- avec la zéolithe BEA-Fe, lors du premier lavage, il est quantifié en solution $[\text{Fe}]_{d\ 1\ \text{C}_2\text{HO}_4^-} = 0,26\ \text{mmol L}^{-1}$ tandis que pour le second lavage $[\text{Fe}]_{d\ 2\ \text{C}_2\text{HO}_4^-} = 0,16\ \text{mmol L}^{-1}$. Lors du troisième lavage, le fer n'est pas détecté en solution. Il est observé dans toutes les expériences que le fer n'est pas détecté en solution après deux lavages de la zéolithe-Fe.

D.4 Étude paramétrique pour l'optimisation du procédé Fenton-like sur les zéolithes-Fe

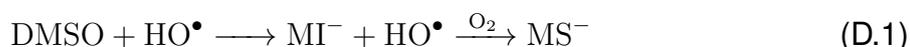
Le tableau D.3 présente les données pour l'étude paramétrique de l'optimisation du procédé Fenton-like sur zéolithe-Fe.

Tableau D.3 – Détermination de la constante cinétique de pseudo-ordre 1 de décomposition de H_2O_2 sur zéolithe-Fe à différents pH (3, 5 et 7) et pour des ratios $[H_2O_2] : [Fe]_Z$ différents (1 et 10)

Nom	pH	$[H_2O_2] : [Fe]_Z$	$k_{H_2O_2}$ (10^{-4} min^{-1})	R^2
FAU100-Fe	3	10	0,29	0,970
FAU100-Fe	3	1	0,24	0,956
FAU100-Fe	5	10	0,20	0,988
FAU100-Fe	5	1	0,20	0,996
FAU100-Fe	7	10	0,18	0,976
FAU100-Fe	7	1	0,18	0,988
FAU55-Fe	3	10	1,49	0,987
FAU55-Fe	3	1	1,22	0,984
FAU55-Fe	5	10	0,83	0,982
FAU55-Fe	5	1	0,99	0,966
FAU55-Fe	7	10	0,75	0,899
FAU55-Fe	7	1	0,89	0,935
DAY-Fe	3	10	1,48	0,967
DAY-Fe	3	1	0,19	0,994
DAY-Fe	5	10	0,76	0,979
DAY-Fe	5	1	0,30	0,986
DAY-Fe	7	10	0,68	0,929
DAY-Fe	7	1	0,45	0,948
BEA-Fe	3	10	1,45	0,994
BEA-Fe	3	1	0,81	0,958
BEA-Fe	5	10	1,35	0,982
BEA-Fe	5	1	0,99	0,994
BEA-Fe	7	10	1,22	0,996
BEA-Fe	7	1	1,09	0,978

D.5 Évaluation de la quantité de radicaux hydroxyle à partir de MS^-

Le DMSO se dégrade par attaque radicalaire en méthanesulfonate (à $pH = 3$ sous sa forme basique anionique MS^-) détectable par chromatographie ionique. L'équation D.1 (MI^- : méthanesulfinate) montre que 2 HO^\bullet permettent de dégrader le DMSO en MS^- .



D'après cette équation, la quantité molaire de MS^- mesurée par chromatographie ionique (n_{MS^-}) est égale à deux fois la quantité molaire de radicaux HO^\bullet (n_{HO^\bullet}) (équation D.2).

$$n_{MS^-} = \frac{n_{HO^\bullet}}{2} \quad (D.2)$$

$$n_{HO^\bullet} = n_{MS^-} \times 2$$

L'exploitation des résultats va se faire ici selon n_{HO^\bullet} . Il est cependant important de dire que cette quantité déterminée n'est pas la quantité de radicaux HO^\bullet présent à l'instant t dans l'échantillon. En effet, les radicaux hydroxyle ont un temps de vie très court, ce qui rend leur présence en solution très brève (cf. section 1.2.2.1). Il est déterminé ici une quantité n_{HO^\bullet} cumulée des radicaux HO^\bullet produit jusqu'au temps t .

D.6 Quantification de la formation de MS^- par procédé Fenton-like

Les mesures chromatographiques du méthanesulfoate (MS^-) au cours de l'expérience décrite sont présentées à la figure D.5.

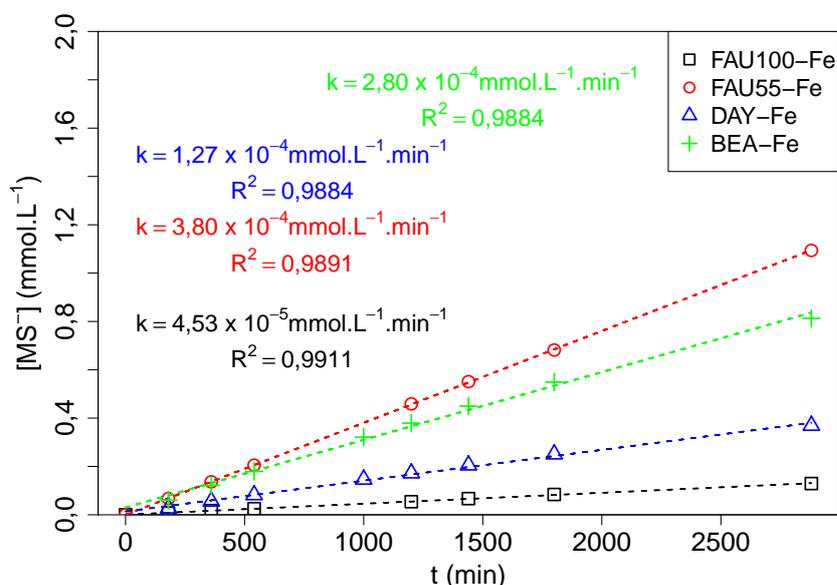


FIGURE D.5 – Production de méthanesulfonate MS^- au cours du temps par procédé de type Fenton sur les zéolithes-Fe : $V = 100 \text{ mL}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}]_Z = 1 \text{ mmol L}^{-1}$: $C_{\text{FAU100-Fe}} = 4,7 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{FAU55-Fe}} = 38,4 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{DAY-Fe}} = 15,6 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{BEA-Fe}} = 12,50 \text{ mg L}^{-1}$; $t = 48 \text{ h}$ à $\text{pH} = 3$

D.7 Extraction du DCF adsorbé sur les zéolithes après une phase de régénération

Le tableau D.4 présente les données brutes de l'extraction du diclofénac (DCF) des échantillons de zéolithes après des étapes de régénération.

Tableau D.4 – Extraction du DCF par MeOH–NaOH après phase de régénération par procédé de type Fenton 1 et 2 (m_Z : masse de zéolithe (g), $n_{\text{DCF ads}}$: quantité molaire de DCF adsorbé sur la zéolithe avant régénération (V : volume réacteur (mL), m_Z : masse de zéolithe (10^{-3} g), $n_{\text{DCF ads}}$: quantité molaire adsorbée sur la zéolithe avant régénération (10^{-3} mmol), $n_{\text{DCF sol}}$: quantité molaire quantifier dans le solvant en contact de la zéolithe (10^{-3} mmol))

Nom	V	m_Z	$n_{\text{DCF ads}}$	$n_{\text{DCF sol}}$	m_Z	$n_{\text{DCF ads}}$	$n_{\text{DCF sol}}$
FAU100	20	2,4	1,35	0,084	3,2	1,35	0
FAU100-Fe	20	2,6	1,35	0,045	3,3	1,35	0,027
FAU55	20	2,2	1,35	0	2,5	1,35	0
FAU55-Fe	20	2,1	1,35	0	2,3	1,35	0
DAY	20	2,1	1,35	0	3,2	1,35	0
DAY-Fe	20	2,2	1,35	0,054	3,3	1,35	0
BEA	20	6,4	1,35	0	3,2	1,35	0
BEA-Fe	20	7,1	1,35	0	3,3	1,35	0

D.8 Quantification du méthanesulfonate dans le procédé électro-Fenton sur électrode de monolithe de carbone dans la cellule électrochimique

Il est présenté ici la quantification du méthanesulfonate (MS^-) dans l'expérience d'optimisation du procédé électro-Fenton, sur l'électrode de monolithe de carbone (cf. section 7.1.2.5). La figure D.6 montre une production de MS^- en deux temps. Dans un

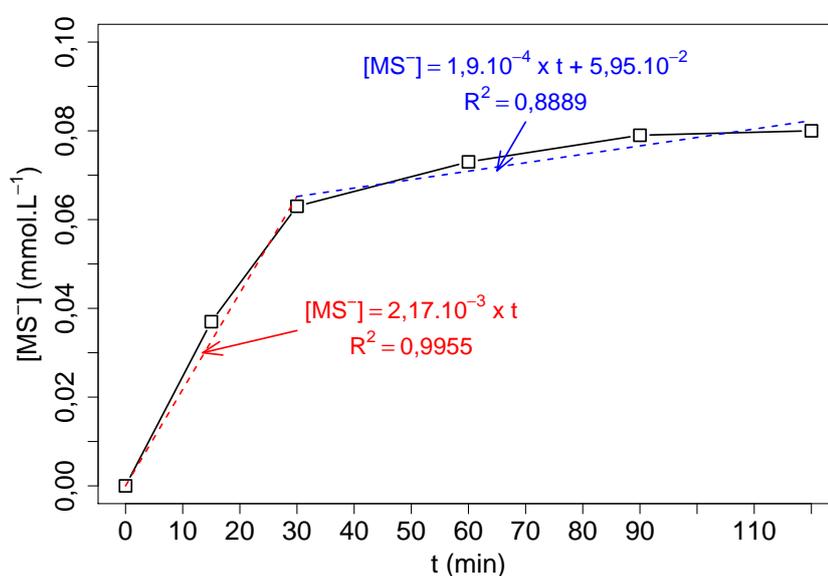


FIGURE D.6 – Production de méthanesulfonate au cours du temps par procédé électro-Fenton sur électrode de monolithe de carbone : $S_{W\ app} = 71,90\text{ cm}^2$, $V = 2\text{ L}$, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{DMSO}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{ mmol L}^{-1}$, $I = 100\text{ mA}$, $Q = 140\text{ L h}^{-1}$, $pH = 3$

premier temps (avant 30 minutes), la cinétique de production de MS^- est importante avec une constante de formation $k_{\text{MS}^-} = 2,1 \times 10^{-3}\text{ mmol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$. Dans un deuxième temps (après 30 minutes), il est observé un fort ralentissement de la cinétique de production de MS^- (facteur de 10). L'explication avancée, est que pour de fortes concentrations en MS^- , et pour des densités de courant importantes ($J = 1,39\text{ mA cm}^{-2}$), une partie peut être oxydée aux anodes ce qui conduit à une production globale moindre [328].

BIBLIOGRAPHIE

- ¹L.-M. SUN, F. MEUNIER et G. BARON, « Adsorption Procédés et applications », Techniques de l'ingénieur Production des médicaments : procédés chimiques et biotechnologiques, fre (2005).
- ²D. M. RUTHVEN, *Principles of adsorption and adsorption processes* (John Wiley & Sons, 1984).
- ³S. WANG, H. LI, S. XIE, S. LIU et L. XU, « Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment », *Chemosphere* **65**, 82-87 (2006).
- ⁴R. V. MCQUILLAN, G. W. STEVENS et K. A. MUMFORD, « The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons : A Review », *Journal of hazardous materials* (2018).
- ⁵Ö. AKTAŞ et F. ÇEÇEN, « Bioregeneration of activated carbon : a review », *International Biodeterioration & Biodegradation* **59**, 257-272 (2007).
- ⁶O. ZANELLA, I. C. TESSARO et L. A. FÉRIS, « Desorption-and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon », *Chemical Engineering & Technology* **37**, 1447-1459 (2014).
- ⁷H. J. H. FENTON, « Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *Journal of the Chemical Society, Transactions* **65**, 899-910 (1894).
- ⁸A. BABUPONNUSAMI et K. MUTHUKUMAR, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment », *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 557-572 (2014).
- ⁹E. NEYENS et J. BAEYENS, « A review of classic Fenton and peroxidation as an advanced oxidation technique », *Journal of Hazardous materials* **98**, 33-50 (2003).
- ¹⁰N. WANG, T. ZHENG, G. ZHANG et P. WANG, « A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment », *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 762-787 (2016).

-
- ¹¹K.-C. HUANG, R. A. COUTTENYE et G. E. HOAG, « Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) », *Chemosphere* **49**, 413-420 (2002).
- ¹²A. HUTSON, S. KO et S. G. HULING, « Persulfate oxidation regeneration of granular activated carbon : reversible impacts on sorption behavior », *Chemosphere* **89**, 1218-1223 (2012).
- ¹³M. A. OTURAN et J.-J. AARON, « Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment : principles and applications. A review », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **44**, 2577-2641 (2014).
- ¹⁴G. V. BUXTON et A. ROSS, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution », *J Phys Chem* **17**, 513-886 (1988).
- ¹⁵E. WORCH, *Adsorption technology in water treatment : fundamentals, processes, and modeling* (Walter de Gruyter, 2012).
- ¹⁶N. Y. CHEN, « Hydrophobic properties of zeolites », *The Journal of Physical Chemistry* **80**, 60-64 (1976).
- ¹⁷R. GONZALEZ-OLMOS, F.-D. KOPINKE, K. MACKENZIE et A. GEORGI, « Hydrophobic Fe-zeolites for removal of MTBE from water by combination of adsorption and oxidation », *Environmental science & technology* **47**, 2353-2360 (2013).
- ¹⁸G. MORENO-FERNANDEZ, S. PEREZ-FERRERAS, L. PASCUAL, I. LLORENTE, J. IBAÑEZ et J. ROJO, « Electrochemical study of tetraalkylammonium tetrafluoroborate electrolytes in combination with microporous and mesoporous carbon monoliths », *Electrochimica Acta* **268**, 121-130 (2018).
- ¹⁹T. VERGUNST, M. J. LINDERS, F. KAPTEIJN et J. A. MOULIJN, « Carbon-based monolithic structures », *Catalysis Reviews* **43**, 291-314 (2001).
- ²⁰N. WATANABE, S. HORIKOSHI, H. KAWABE, Y. SUGIE, J. ZHAO et H. HIDAKA, « Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces », *Chemosphere* **52**, 851-859 (2003).
- ²¹J. SHARMA, I. MISHRA, D. D. DIONYSIOU et V. KUMAR, « Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS) : Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway », *Chemical Engineering Journal* **276**, 193-204 (2015).

-
- ²²S. BAUP, « Elimination of pesticides onto granular activated carbon bed in presence of natural organic matter : Development of a protocol associating experiments and numerical calculations in order to simulate competitive equilibria and kinetics of adsorption. », Theses (Université de Poitiers ; Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers - ESIP, nov. 2000).
- ²³S. MASSON, « Study of adsorption of emergent pollutants onto activated carbon fabrics », Theses (Université Grenoble Alpes, déc. 2015).
- ²⁴M. SHEINTUCH et Y. I. MATATOV-MEYAL, « Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon », *Catalysis Today* **53**, 73-80 (1999).
- ²⁵L.-M. SUN, F. MEUNIER, N. BRODU et M.-H. MANERO, « Adsorption Aspects théoriques », *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide*, fre (2016).
- ²⁶J. ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, P. LLEWELLYN, G. MAURIN et K. S. SING, *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications* (Academic press, 2013).
- ²⁷K. E. NOLL, *Adsorption technology for air and water pollution control* (CRC Press, 1991).
- ²⁸W. J. WEBER et E. H. SMITH, « Simulation and design models for adsorption processes », *Environmental science & technology* **21**, 1040-1050 (1987).
- ²⁹L. R. RADOVIC, C. MORENO-CASTILLA et J. RIVERA-UTRILLA, « Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions », *Chemistry and physics of carbon*, 227-406 (2001).
- ³⁰M. SUZUKI et al., *Adsorption engineering* (Kodansha, 1990).
- ³¹M. LORDGOOEI, M. J. ROOD et M. ROSTAM-ABADI, « Modeling effective diffusivity of volatile organic compounds in activated carbon fiber », *Environmental science & technology* **35**, 613-619 (2001).
- ³²B. BOULINGUIEZ, « Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé-Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique », thèse de doct. (Université Rennes 1, 2010).
- ³³R. KRISHNA, « A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes », *Gas separation & purification* **7**, 91-104 (1993).

-
- ³⁴A. ABBASI et R. ESLAMLOUEYAN, « Determination of binary diffusion coefficients of hydrocarbon mixtures using MLP and ANFIS networks based on QSPR method », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **132**, 39-51 (2014).
- ³⁵K. MIYABE et G. GUIOCHON, « Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography », *Journal of Chromatography A* **1217**, 1713-1734 (2010).
- ³⁶J. KÄRGER, D. M. RUTHVEN et D. N. THEODOROU, *Diffusion in nanoporous materials* (John Wiley & Sons, 2012).
- ³⁷M. BAUDU, P. LE CLOIREC et G. MARTIN, « La regeneration par echauffement intrinseque, de charbons actifs utiuses pour le traitement d'air », *Environmental technology* **13**, 423-435 (1992).
- ³⁸G. S. MIGUEL, S. LAMBERT et N. GRAHAM, « The regeneration of field-spent granular-activated carbons », *Water Research* **35**, 2740-2748 (2001).
- ³⁹J.-M. CHERN et C.-Y. WU, « Desorption of dye from activated carbon beds : effects of temperature, pH, and alcohol », *Water Research* **35**, 4159-4165 (2001).
- ⁴⁰P. LE CLOIREC, « L'adsorption dans le traitement de l'air », *Techniques de l'ingénieur Traitements de l'air*, fre (2017).
- ⁴¹M. SUZUKI, D. M. MISIC, O. KOYAMA et K. KAWAZOE, « Study of thermal regeneration of spent activated carbons : thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons », *Chemical Engineering Science* **33**, 271-279 (1978).
- ⁴²J. VAN DEVENTER et B. CAMBY, « Kinetics of the thermal regeneration of spent activated carbon in a fluidized bed », *Thermochimica acta* **136**, 179-189 (1988).
- ⁴³P. HARRIOTT et A. T.-Y. CHENG, « Kinetics of spent activated carbon regeneration », *AIChE journal* **34**, 1656-1662 (1988).
- ⁴⁴K. CHIHARA, J. SMITH et M. SUZUKI, « Regeneration of powdered activated carbon. Part I. Thermal decomposition kinetics », *AIChE Journal* **27**, 213-220 (1981).
- ⁴⁵F. SALVADOR, N. MARTIN-SANCHEZ, R. SANCHEZ-HERNANDEZ, M. J. SANCHEZ-MONTERO et C. IZQUIERDO, « Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I : thermal regeneration », *Microporous and Mesoporous Materials* **202**, 259-276 (2015).

-
- ⁴⁶E. SABIO, E. GONZÁLEZ, J. GONZÁLEZ, C. GONZÁLEZ-GARCIA, A. RAMIRO et J. GANAN, « Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol », *Carbon* **42**, 2285-2293 (2004).
- ⁴⁷D. A. JONES, T. LELYVELD, S. MAVROFIDIS, S. KINGMAN et N. MILES, « Microwave heating applications in environmental engineering—a review », *Resources, conservation and recycling* **34**, 75-90 (2002).
- ⁴⁸K. YANG, J. PENG, C. SRINIVASAKANNAN, L. ZHANG, H. XIA et X. DUAN, « Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating », *Bioresource technology* **101**, 6163-6169 (2010).
- ⁴⁹G. ROUSSY et P. CHENOT, « Selective energy supply to adsorbed water and non-classical thermal process during microwave dehydration of zeolite », *The Journal of Physical Chemistry* **85**, 2199-2203 (1981).
- ⁵⁰G. ROUSSY, A. ZOULALIAN, M. CHARREYRE et J. M. THIEBAUT, « How microwaves dehydrate zeolites », *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 5702-5708 (1984).
- ⁵¹J.-M. THIEBAUT, C. AKYEL, G. ROUSSY et R. BOSISIO, « Dehydration and dielectric permittivity measurements of a porous, inorganic material (13X zeolite) heated with microwave power », *IEEE transactions on instrumentation and measurement* **37**, 114-120 (1988).
- ⁵²Z. HASHISHO, M. ROOD et L. BOTICH, « Microwave-swing adsorption to capture and recover vapors from air streams with activated carbon fiber cloth », *Environmental science & technology* **39**, 6851-6859 (2005).
- ⁵³K. FOO et B. HAMEED, « A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating », *Journal of analytical and applied pyrolysis* **98**, 123-128 (2012).
- ⁵⁴X. LIU, X. QUAN, L. BO, S. CHEN et Y. ZHAO, « Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation », *Carbon* **42**, 415-422 (2004).
- ⁵⁵C. Y. CHA et Y. KONG, « Enhancement of NO_x adsorption capacity and rate of char by microwaves », *Carbon* **33**, 1141-1146 (1995).
- ⁵⁶D. O. COONEY, A. NAGERL et A. L. HINES, « Solvent regeneration of activated carbon », *Water Research* **17**, 403-410 (1983).

-
- ⁵⁷H. S. McLAUGHLIN, « Regenerate activated carbon using organic solvents », *Chemical engineering progress* **91** (1995).
- ⁵⁸D. CHINN et C. J. KING, « Adsorption of glycols, sugars, and related multiple- OH compounds onto activated carbons. 2. Solvent regeneration », *Industrial & engineering chemistry research* **38**, 3746-3753 (1999).
- ⁵⁹H.-m. LI et B.-j. DENG, « Several Regeneration Methods of Activated Carbon [J] », *Technology & Development of Chemical Industry* **11**, 004 (2006).
- ⁶⁰A. HEIDARI, M. N. LOTFOLLAHI et H. BASERI, « Regeneration of activated carbon loaded with cyclohexane using supercritical carbon dioxide : Experimental results and modeling », *Chemical Engineering & Technology* **36**, 315-322 (2013).
- ⁶¹S. LIM et S. RIZVI, « Adsorption and desorption of cholesterol in continuous supercritical fluid processing of anhydrous milk fat », *Journal of food science* **61**, 817-820 (1996).
- ⁶²A. KARIMI-JASHNI et R. M. NARBAITZ, « Electrochemical reactivation of granular activated carbon : pH dependence », *Journal of Environmental Engineering and Science* **4**, 187-194 (2005).
- ⁶³A. KARIMI-JASHNI et R. M. NARBAITZ, « Electrochemical reactivation of granular activated carbon : effect of electrolyte mixing », *Journal of environmental engineering* **131**, 443-449 (2005).
- ⁶⁴M. J. SEMMENS, G. E. NORGAARD, G. HOHENSTEIN et A. B. STAPLES, « Influence of pH on the Removal of Organics by Granular Activated Carbon », *Journal - American Water Works Association* **78**, 89-93.
- ⁶⁵R. BERENQUER, J. MARCO-LOZAR, C. QUIJADA, D. CAZORLA-AMORÓS et E. MORALLÓN, « Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium », *Carbon* **48**, 2734-2745 (2010).
- ⁶⁶C.-H. WENG et M.-C. HSU, « Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process », *Separation and Purification Technology* **64**, 227-236 (2008).
- ⁶⁷H. ZHANG, « Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method », *Chemical Engineering Journal* **85**, 81-85 (2002).
- ⁶⁸H. ZHANG, L. YE et H. ZHONG, « Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **77**, 1246-1250.

-
- ⁶⁹M. GARCÍA-OTÓN, F. MONTILLA, M. A. LILLO-RÓDENAS, E. MORALLON et J. L. VÁZQUEZ, « Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene », *Journal of Applied Electrochemistry* **35**, 319-325 (2005).
- ⁷⁰Y. HAN, X. QUAN, S. CHEN, S. WANG et Y. ZHANG, « Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations », *Electrochimica Acta* **52**, 3075-3081 (2007).
- ⁷¹S. ROMÁN, B. LEDESMA, J. GONZÁLEZ, A. AL-KASSIR, G. ENGO et A. ÁLVAREZ-MURILLO, « Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents », *Journal of analytical and applied pyrolysis* **103**, 201-206 (2013).
- ⁷²S. SÜHNHOLZ, F.-D. KOPINKE et B. WEINER, « Hydrothermal treatment for regeneration of activated carbon loaded with organic micropollutants », *Science of The Total Environment* **644**, 854-861 (2018).
- ⁷³P. ALVAREZ, F. BELTRAN, V. GOMEZ-SERRANO, J. JARAMILLO et E. RODRIGUEZ, « Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol », *Water research* **38**, 2155-2165 (2004).
- ⁷⁴E. ÇALIŞKAN, J. BERMÚDEZ, J. PARRA, J. MENÉNDEZ, M. MAHRAMANLIOĞLU et C. ANIA, « Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves : Revising conventional wisdom », *Journal of environmental management* **102**, 134-140 (2012).
- ⁷⁵C. ANIA, J. PARRA, J. MENENDEZ et J. PIS, « Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals », *Water research* **41**, 3299-3306 (2007).
- ⁷⁶C.-S. TAN et D.-C. LIOU, « Regeneration of activated carbon loaded with toluene by supercritical carbon dioxide », *Separation Science and Technology* **24**, 111-127 (1989).
- ⁷⁷S. DELPEUX-OULDRIANE, M. GINEYS, N. COHAUT, F. BEGUIN, S. MASSON, L. REINERT et L. DUCLAUX, « Adsorption and Desorption of Emerging Water Contaminants on Activated Carbon Fabrics », *International Journal of Environmental Pollution and Remediation* **3** (2016).

-
- ⁷⁸K. NATH et M. S. BHAKHAR, « Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants : mechanism, efficiency, and kinetic models », *Environmental Science and Pollution Research* **18**, 534-546 (2011).
- ⁷⁹K. L. SUBLETTE, E. H. SNIDER et N. SYLVESTER, « A review of the mechanism of powdered activated carbon enhancement of activated sludge treatment », *Water Research* **16**, 1075-1082 (1982).
- ⁸⁰Ö. AKTAŞ et F. ÇEÇEN, « Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology : International Research in Process, Environmental & Clean Technology* **81**, 1081-1092 (2006).
- ⁸¹W. A. AL-AMRANI, P.-E. LIM, C.-E. SENG et W. S. W. NGAH, « Bioregeneration of mono-amine modified silica and granular activated carbon loaded with Acid Orange 7 in batch system », *Bioresource technology* **118**, 633-637 (2012).
- ⁸²F. ORSHANSKY et N. NARKIS, « Characteristics of organics removal by PACT simultaneous adsorption and biodegradation », *Water Research* **31**, 391-398 (1997).
- ⁸³Z. XIAOJIAN, W. ZHANSHENG et G. XIASHENG, « Simple combination of biodegradation and carbon adsorption—the mechanism of the biological activated carbon process », *Water research* **25**, 165-172 (1991).
- ⁸⁴K. NATH, M. S. BHAKHAR et S. PANCHANI, « Bioregeneration of spent activated carbon : effect of physico-chemical parameters », (2011).
- ⁸⁵C. RODMAN, « Factors involved with biological regeneration of activated carbon adsorbers », *J Water Pollut Control Fed* **55**, 1168 (1973).
- ⁸⁶K. LEE et P. LIM, « Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl-substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation processes », *Chemosphere* **58**, 407-416 (2005).
- ⁸⁷F. SALVADOR, N. MARTIN-SANCHEZ, R. SANCHEZ-HERNANDEZ, M. J. SANCHEZ-MONTERO et C. IZQUIERDO, « Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II : chemical, microbiological and vacuum regeneration », *Microporous and Mesoporous Materials* **202**, 277-296 (2015).
- ⁸⁸J.-L. LIM et M. OKADA, « Regeneration of granular activated carbon using ultrasound », *Ultrasonics sonochemistry* **12**, 277-282 (2005).

-
- ⁸⁹H. HAO, M. WU, Y. CHEN, Y. YIN et Z. LÜ, « Cavitation-induced pyrolysis of toxic chlorophenol by high-frequency ultrasonic irradiation », *Environmental Toxicology : An International Journal* **18**, 413-417 (2003).
- ⁹⁰K. C. TEO, Y. XU et C. YANG, « Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds », *Ultrasonics sonochemistry* **8**, 241-246 (2001).
- ⁹¹R. KIDAK et N. INCE, « Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol », *Journal of hazardous materials* **137**, 1453-1457 (2006).
- ⁹²R.-S. JUANG, S.-H. LIN et C.-H. CHENG, « Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound », *Ultrasonics sonochemistry* **13**, 251-260 (2006).
- ⁹³D. R. L.-T. J. BRUNO et al., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2014 : CRC Handbook of Chemistry and Physics*, t. 1 (Bukupedia, 2014).
- ⁹⁴A. KESRAOUI-ABDESSALEM, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », thèse de doct. (Université Paris-Est ; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie), 2008).
- ⁹⁵P. ALVÁREZ', F. BELTRÁN, F. MASA et J. POCOSTALES, « A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment », *Applied Catalysis B: Environmental* **92**, 393-400 (2009).
- ⁹⁶K. YAGHMAEIAN, G. MOUSSAVI et A. ALAHABADI, « Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon : Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration », *Chemical Engineering Journal* **236**, 538-544 (2014).
- ⁹⁷U. JANS et J. HOIGNÉ, « Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals », (1998).
- ⁹⁸J. DUSENBURY et F. CANNON, « Advanced oxidant reactivity pertaining to granular activated carbon beds for air pollution control », *Carbon* **34**, 1577-1589 (1996).
- ⁹⁹H. VALDÉS, M. SÁNCHEZ-POLO, J. RIVERA-UTRILLA et C. ZAROR, « Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon », *Langmuir* **18**, 2111-2116 (2002).
- ¹⁰⁰A. R. PUTZ, D. E. LOSH et G. E. SPEITEL JR, « Removal of nonbiodegradable chemicals from mixtures during granular activated carbon bioregeneration », *Journal of environmental engineering* **131**, 196-205 (2005).

-
- ¹⁰¹M. A. OTURAN, J. PINSON, J. BIZOT, D. DEPRez et B. TERLAIN, « Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals », *Journal of Electroanalytical Chemistry* **334**, 103-109 (1992).
- ¹⁰²M. A. OTURAN, N. OTURAN, C. LAHITTE et S. TREVIN, « Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent : Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol », *Journal of Electroanalytical Chemistry* **507**, 96-102 (2001).
- ¹⁰³D. B. MIKLOS, C. REMY, M. JEKEL, K. G. LINDEN, J. E. DREWES et U. HÜBNER, « Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review », *Water research* (2018).
- ¹⁰⁴R. ANDREOZZI, V. CAPRIO, A. INSOLA et R. MAROTTA, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catalysis today* **53**, 51-59 (1999).
- ¹⁰⁵E. BRILLAS, I. SIRÉS et M. A. OTURAN, « Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry », *Chemical reviews* **109**, 6570-6631 (2009).
- ¹⁰⁶G. DUPONT, A. MCCALL, F. PRIEUR, G. P. MILLET et S. BERTHOIN, « Faster oxygen uptake kinetics during recovery is related to better repeated sprinting ability », *European Journal of Applied Physiology* **110**, 627-634 (2010).
- ¹⁰⁷S. H. BOSSMANN, E. OLIVEROS, S. GÖB, S. SIEGWART, E. P. DAHLEN, L. PAYAWAN, M. STRAUB, M. WÖRNER et A. M. BRAUN, « New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions », *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 5542-5550 (1998).
- ¹⁰⁸P. MAESTRE, « Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France (1991).
- ¹⁰⁹C. PULGARIN, N. ADLER, P. PERINGER et C. COMNINELLIS, « Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment », *Water Research* **28**, 887-893 (1994).
- ¹¹⁰E. G. JANZEN, Y. KOTAKE et al., « Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps », *Free Radical Biology and Medicine* **12**, 169-173 (1992).
- ¹¹¹L. M. DORFMAN et G. E. ADAMS, *Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions*. Rapp. tech. (National Standard Reference Data System, 1973).

-
- ¹¹²K. P. VOLLHARDT, « Traité de chimie organique », (1990).
- ¹¹³R. MUNTER, « Advanced oxidation processes—current status and prospects », Proc. Estonian Acad. Sci. Chem **50**, 59-80 (2001).
- ¹¹⁴P. BALDONI-ANDREY, « Étude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photo-Fenton », thèse de doct. (Poitiers, 2001).
- ¹¹⁵W. R. HAAG et C. D. YAO, « Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants », Environmental Science & Technology **26**, 1005-1013 (1992).
- ¹¹⁶F. ZAVISKA, P. DROGUI, G. MERCIER et J.-F. BLAIS, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science **22**, 535-564 (2009).
- ¹¹⁷V. SCHALLER, « Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur », (1996).
- ¹¹⁸J. D. LAAT, G. T. LE et B. LEGUBE, « A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ », Chemosphere **55**, 715-723 (2004).
- ¹¹⁹S. CHIRON, A. FERNANDEZ-ALBA, A. RODRIGUEZ et E. GARCIA-CALVO, « Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art », Water Research **34**, 366-377 (2000).
- ¹²⁰C. C. WINTERBOURN, « Toxicity of iron and hydrogen peroxide : the Fenton reaction », Toxicology letters **82**, 969-974 (1995).
- ¹²¹R. JUNG, D. STEINLE et R. ANLIKER, « A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids », Food and Chemical Toxicology **30**, 635-660 (1992).
- ¹²²W. BARB, J. BAXENDALE, P. GEORGE et K. HARGRAVE, « Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction », Transactions of the Faraday Society **47**, 462-500 (1951).
- ¹²³J. W. FRITZ HARBER, « The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts », Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **147**, 332-351 (1934).

-
- ¹²⁴C. WALLING et A. GOOSEN, « Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates », *Journal of the American Chemical Society* **95**, 2987-2991 (1973).
- ¹²⁵G. LOPEZ-CUETO, M. OSTRÁ, C. UBIDE et J. ZURIARRAIN, « Fenton's reagent for kinetic determinations », *Analytica Chimica Acta* **515**, Papers presented at the 5th COLLOQUIUM CHEMIOMETRICUM MEDITERRANEUM, 109-116 (2004).
- ¹²⁶M. A. OTURAN, N. OTURAN et J.-J. AARON, « Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée », *Actualité Chimique* **277**, 57-64 (2004).
- ¹²⁷S. M. ARNOLD, W. J. HICKEY et R. F. HARRIS, « Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent : Condition Optimization and Product Quantification », *Environmental Science & Technology* **29**, PMID: 22191359, 2083-2089 (1995).
- ¹²⁸B. BOYE, M. M. DIENG et E. BRILLAS, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *Journal of Electroanalytical Chemistry* **557**, 135-146 (2003).
- ¹²⁹J.-H. SUN, S.-P. SUN, M.-H. FAN, H.-Q. GUO, L.-P. QIAO et R.-X. SUN, « A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process », *Journal of Hazardous Materials* **148**, 172-177 (2007).
- ¹³⁰M. BEHNAJADY, N. MODIRSHAHLA et F. GHANBARY, « A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process », *Journal of Hazardous Materials* **148**, 98-102 (2007).
- ¹³¹T. KRUTZLER et R. BAUER, « Optimization of a photo-fenton prototype reactor », *Chemosphere* **38**, 2517-2532 (1999).
- ¹³²A. SANTOS, P. YUSTOS, S. RODRIGUEZ, E. SIMON et F. GARCIA-OCHOA, « Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment : Effect of H₂O₂ dosage and temperature », *Journal of Hazardous Materials* **146**, *Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes*, 595-601 (2007).
- ¹³³P. BAUTISTA, A. MOHEDANO, M. GILARRANZ, J. CASAS et J. RODRIGUEZ, « Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment », *Journal of Hazardous Materials* **143**, 128-134 (2007).

-
- ¹³⁴G. RUPPERT, R. BAUER et G. HEISLER, « The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **73**, 75-78 (1993).
- ¹³⁵J. GULKAYA, G. A. SURUCU et F. B. DILEK, « Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater », *Journal of Hazardous Materials* **136**, 763-769 (2006).
- ¹³⁶M. RODRIGUEZ, N. ABDERRAZIK, S. CONTRERAS, E. CHAMARRO, J. GIMENEZ et S. ESPUGAS, « Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions », *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, 131-137 (2002).
- ¹³⁷H.-J. FAN, S.-T. HUANG, W.-H. CHUNG, J.-L. JAN, W.-Y. LIN et C.-C. CHEN, « Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems : Condition optimization and intermediate separation and identification », *Journal of Hazardous Materials* **171**, 1032-1044 (2009).
- ¹³⁸J. FENG, X. HU et P. L. YUE, « Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst », *Water Research* **40**, 641-646 (2006).
- ¹³⁹M. DIAGNE, N. OTURAN et M. A. OTURAN, « Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent », *Chemosphere* **66**, 841-848 (2007).
- ¹⁴⁰A. SAFARZADEH-AMIRI, J. R. BOLTON et S. R. CATER, « Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water », *Solar Energy* **56**, Solar Detoxification, 439-443 (1996).
- ¹⁴¹M. PEREZ, F. TORRADES, X. DOMENECH et J. PERAL, « Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents », *Water research* **36**, 2703-2710 (2002).
- ¹⁴²J. HERNEY-RAMIREZ, M. A. VICENTE et L. M. MADEIRA, « Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment : A review », *Applied Catalysis B: Environmental* **98**, 10-26 (2010).
- ¹⁴³M. C. EDELAHI, « Contribution to the study of in situ degradation of pesticides by advanced oxidation processes involving the use of iron. Application to phenylureas herbicides », Theses (Université de Marne la Vallée, sept. 2004).

-
- ¹⁴⁴S.-S. LIN et M. D. GUROL, « Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide : kinetics, mechanism, and implications », *Environmental Science & Technology* **32**, 1417-1423 (1998).
- ¹⁴⁵W. P. KWAN et B. M. VOELKER, « Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems », *Environmental Science & Technology* **37**, PMID: 12680668, 1150-1158 (2003).
- ¹⁴⁶R. ANDREOZZI, A. D'APUZZO et R. MAROTTA, « Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide », *Water Research* **36**, 4691-4698 (2002).
- ¹⁴⁷E. PETRUCCI, A. DA POZZO et L. DI PALMA, « On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes », *Chemical Engineering Journal* **283**, 750-758 (2016).
- ¹⁴⁸C.-T. WANG, W.-L. CHOU, M.-H. CHUNG et Y.-M. KUO, « COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode », *Desalination* **253**, 129-134 (2010).
- ¹⁴⁹A. ÖZCAN, Y. ŞAHİN, A. S. KOPARAL et M. A. OTURAN, « Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process : comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium », *Journal of Electroanalytical Chemistry* **616**, 71-78 (2008).
- ¹⁵⁰Z. QIANG, J.-H. CHANG et C.-P. HUANG, « Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes », *Water Research* **37**, 1308-1319 (2003).
- ¹⁵¹M. UMAR, H. A. AZIZ et M. S. YUSOFF, « Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate », *Waste Management* **30**, 2113-2121 (2010).
- ¹⁵²H. ZHANG, C. FEI, D. ZHANG et F. TANG, « Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method », *Journal of hazardous materials* **145**, 227-232 (2007).
- ¹⁵³A. ABOUDALLE, F. FOURCADE, A. A. ASSADI, L. DOMERGUE, H. DJELAL, T. LENDORMI, S. TAHA et A. AMRANE, « Reactive oxygen and iron species monitoring to investigate the electro-Fenton performances. Impact of the electrochemical process on the bio-

-
- degradability of metronidazole and its by-products », *Chemosphere* **199**, 486-494 (2018).
- ¹⁵⁴L. C. TOLEDO, A. C. B. SILVA, R. AUGUSTI et R. M. LAGO, « Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds », *Chemosphere* **50**, 1049-1054 (2003).
- ¹⁵⁵J. ZAWADZKI, « Infrared-spectroscopy in surface-chemistry of carbons », *Chemistry and physics of carbon* **21**, 147-380 (1989).
- ¹⁵⁶S. G. HULING, P. K. JONES, W. P. ELA et R. G. ARNOLD, « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC », *Water research* **39**, 2145-2153 (2005).
- ¹⁵⁷Y. ZHANG, S. ZUO, M. ZHOU, L. LIANG et G. REN, « Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ regenerative active carbon felt adsorption », *Chemical Engineering Journal* **335**, 685-692 (2018).
- ¹⁵⁸Y. QIN, M. LONG, B. TAN et B. ZHOU, « RhB Adsorption Performance of Magnetic Adsorbent Fe₃O₄/RGO Composite and Its Regeneration through A Fenton-like Reaction », *Nano-Micro Letters* **6**, 125-135 (2014).
- ¹⁵⁹J. A. BAÑUELOS, F. J. RODRÍGUEZ, J. MANRÍQUEZ ROCHA, E. BUSTOS, A. RODRÍGUEZ, J. C. CRUZ, L. G. ARRIAGA et L. A. GODÍNEZ, « Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon », *Environ. Sci. Technol.* **47**, 7927-7933 (2013).
- ¹⁶⁰R. J. WATTS et A. L. TEEL, « Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO », *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **10**, 2-9 (2006).
- ¹⁶¹C. LIANG, Z.-S. WANG et C. J. BRUELL, « Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures », *Chemosphere* **66**, 106-113 (2007).
- ¹⁶²G. P. ANIPSITAKIS et D. D. DIONYSIOU, « Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants », *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3705-3712 (2004).
- ¹⁶³R. H. WALDEMER, P. G. TRATNYEK, R. L. JOHNSON et J. T. NURMI, « Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate : kinetics and products », *Environmental Science & Technology* **41**, 1010-1015 (2007).

-
- ¹⁶⁴R. YUAN, S. N. RAMJAUN, Z. WANG et J. LIU, « Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process : implications for formation of chlorinated aromatic compounds », *Journal of hazardous materials* **196**, 173-179 (2011).
- ¹⁶⁵T. OLMEZ-HANCI et I. ARSLAN-ALATON, « Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol », *Chemical Engineering Journal* **224**, 10-16 (2013).
- ¹⁶⁶M. SÁNCHEZ-POLO, R. OCAMPO-PÉREZ, J. RIVERA-UTRILLA, A. J. MOTA et al., « Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by HO, SO₄⁻ and CO₃⁻/HCO₃ radicals in aqueous phase », *Science of the Total Environment* **463**, 423-431 (2013).
- ¹⁶⁷G. PRIETO, S. BEIJER, M. L. SMITH, M. HE, Y. AU, Z. WANG, D. A. BRUCE, K. P. DE JONG, J. J. SPIVEY et P. E. DE JONGH, « Design and synthesis of copper–cobalt catalysts for the selective conversion of synthesis gas to ethanol and higher alcohols », *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 6397-6401 (2014).
- ¹⁶⁸J. WENK et S. CANONICA, « Phenolic antioxidants inhibit the triplet-induced transformation of anilines and sulfonamide antibiotics in aqueous solution », *Environmental science & technology* **46**, 5455-5462 (2012).
- ¹⁶⁹H. LEE, H.-i. KIM, S. WEON, W. CHOI, Y. S. HWANG, J. SEO, C. LEE et J.-H. KIM, « Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds », *Environmental science & technology* **50**, 10134-10142 (2016).
- ¹⁷⁰Y. FAN, Y. JI, D. KONG, J. LU et Q. ZHOU, « Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process », *Journal of hazardous materials* **300**, 39-47 (2015).
- ¹⁷¹L. ZHOU, C. FERRONATO, J.-M. CHOVELON, M. SLEIMAN et C. RICHARD, « Investigations of diatrizoate degradation by photo-activated persulfate », *Chemical Engineering Journal* **311**, 28-36 (2017).
- ¹⁷²C. CAI, H. ZHANG, X. ZHONG et L. HOU, « Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe–Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water », *Journal of hazardous materials* **283**, 70-79 (2015).

-
- ¹⁷³Y.-F. HUANG et Y.-H. HUANG, « Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in Bisphenol A degradation using an efficient Co²⁺/PMS oxidation process », *Journal of hazardous materials* **167**, 418-426 (2009).
- ¹⁷⁴K. SERRANO, P. MICHAUD, C. COMNINELLIS et A. SAVALL, « Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes », *Electrochimica Acta* **48**, 431-436 (2002).
- ¹⁷⁵D. E. PENNINGTON et A. HAIM, « Stoichiometry and mechanism of the chromium (II)-peroxydisulfate reaction », *Journal of the American Chemical Society* **90**, 3700-3704 (1968).
- ¹⁷⁶R. NORMAN, P. STOREY et P. WEST, « Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of the sulphate radical anion with organic compounds », *Journal of the Chemical Society B : Physical Organic*, 1087-1095 (1970).
- ¹⁷⁷E. HAYON, A. TREININ et J. WILF, « Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, and SO₅-radicals », *Journal of the American Chemical Society* **94**, 47-57 (1972).
- ¹⁷⁸F. MINISCI, A. CITTERIO et C. GIORDANO, « Electron-transfer processes : peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry », *Acc. Chem. Res.* **16**, 27-32 (1983).
- ¹⁷⁹G. R. PEYTON, « The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers », *Marine Chemistry* **41**, Measurement of Dissolved Organic Carbon and Nitrogen in Natural Waters, 91-103 (1993).
- ¹⁸⁰C. LIANG et M.-C. LAI, « Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation », *Environmental Engineering Science* **25**, 1071-1078 (2008).
- ¹⁸¹M. A. DAHMANI, K. HUANG et G. E. HOAG, « Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation program) », *Water, Air, & Soil Pollution : Focus* **6**, 127-141 (2006).
- ¹⁸²D. A. HOUSE, « Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. », *Chemical reviews* **62**, 185-203 (1962).
- ¹⁸³S. YANG, X. YANG, X. SHAO, R. NIU et L. WANG, « Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature », *Journal of hazardous materials* **186**, 659-666 (2011).

-
- ¹⁸⁴I. KOLTHOFF et I. MILLER, « The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium¹ », *Journal of the American Chemical Society* **73**, 3055-3059 (1951).
- ¹⁸⁵S.-Y. OH, H.-W. KIM, J.-M. PARK, H.-S. PARK et C. YOON, « Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron », *Journal of Hazardous Materials* **168**, 346-351 (2009).
- ¹⁸⁶C. LIANG et H.-W. SU, « Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate », *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**, 5558-5562 (2009).
- ¹⁸⁷P. D. GOULDEN et D. H. J. ANTHONY, « Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water », *Analytical Chemistry* **50**, 953-958 (1978).
- ¹⁸⁸A. SYOUFIAN et K. NAKASHIMA, « Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst : optimization of reaction by peroxydisulfate electron scavenger », *Journal of colloid and interface science* **313**, 213-218 (2007).
- ¹⁸⁹B. C. GILBERT, J. R. L. SMITH, P. TAYLOR, S. WARD et A. C. WHITWOOD, « The interplay of electronic, steric and stereoelectronic effects in hydrogen-atom abstraction reactions of radical sulfate, revealed by EPR spectroscopy », *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1631-1638 (1999).
- ¹⁹⁰M. L. DELL'ARCIPRETE, C. J. COBOS, D. O. MÁRTIRE, J. P. FURLONG et M. C. GONZALEZ, « Reaction kinetics and mechanisms of neonicotinoid pesticides with sulfate radicals », *New Journal of Chemistry* **35**, 672-680 (2011).
- ¹⁹¹K.-C. HUANG, Z. ZHAO, G. E. HOAG, A. DAHMANI et P. A. BLOCK, « Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation », *Chemosphere* **61**, 551-560 (2005).
- ¹⁹²D. DENG, L. PENG, M. GUAN et Y. KANG, « Impact of activation methods on persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether », *Journal of Hazardous Materials* **264**, 521-528 (2014).
- ¹⁹³C. TAN, N. GAO, Y. DENG, N. AN et J. DENG, « Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water », *Chemical Engineering Journal* **203**, 294-300 (2012).
- ¹⁹⁴A. GHAUCH, A. M. TUQAN, N. KIBBI et S. GERYES, « Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution », *Chemical Engineering Journal* **213**, 259-271 (2012).

-
- ¹⁹⁵A. RASTOGI, S. R. AL-ABED et D. D. DIONYSIOU, « Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems », *Applied Catalysis B : Environmental* **85**, 171-179 (2009).
- ¹⁹⁶G.-D. FANG, D. D. DIONYSIOU, Y. WANG, S. R. AL-ABED et D.-M. ZHOU, « Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls : Effects of chloride ion and reaction kinetics », *Journal of Hazardous Materials* **227-228**, 394-401 (2012).
- ¹⁹⁷P. NETA, V. MADHAVAN, H. ZEMEL et R. W. FESSENDEN, « Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds », *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 163-164 (1977).
- ¹⁹⁸G. A. EPLING et C. LIN, « Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system », *Chemosphere* **46**, 937-944 (2002).
- ¹⁹⁹A. TSITONAKI, B. PETRI, M. CRIMI, H. MOSBÆK, R. L. SIEGRIST et P. L. BJERG, « In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate : a review », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **40**, 55-91 (2010).
- ²⁰⁰W.-D. OH, S.-K. LUA, Z. DONG et T.-T. LIM, « Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes », *Journal of hazardous materials* **284**, 1-9 (2015).
- ²⁰¹Y. WANG, H. SUN, H. M. ANG, M. O. TADÉ et S. WANG, « Magnetic Fe₃O₄/carbon sphere/cobalt composites for catalytic oxidation of phenol solutions with sulfate radicals », *Chemical Engineering Journal* **245**, 1-9 (2014).
- ²⁰²C. LIANG, Y.-T. LIN et W.-H. SHIN, « Persulfate regeneration of trichloroethylene spent activated carbon », *Journal of Hazardous Materials* **168**, 187-192 (2009).
- ²⁰³C. LIANG et Y.-J. CHEN, « Evaluation of activated carbon for remediating benzene contamination : Adsorption and oxidative regeneration », *Journal of Hazardous Materials* **182**, 544-551 (2010).
- ²⁰⁴X. HUANG, D. AN, J. SONG, W. GAO et Y. SHEN, « Persulfate/electrochemical/FeCl₂ system for the degradation of phenol adsorbed on granular activated carbon and adsorbent regeneration », *Journal of Cleaner Production* **165**, 637-644 (2017).

-
- ²⁰⁵D. AN, P. WESTERHOFF, M. ZHENG, M. WU, Y. YANG et C.-A. CHIU, « UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-Saturated granular activated carbon », *Water Research* **73**, 304-310 (2015).
- ²⁰⁶F. R. RIBEIRO et M. GUISET, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse : un nanomonde au service de la catalyse* (EDP Sciences, 2012).
- ²⁰⁷C. S. CUNDY et P. A. COX, « The hydrothermal synthesis of zeolites : history and development from the earliest days to the present time », *Chemical Reviews* **103**, 663-702 (2003).
- ²⁰⁸A. CORMA et M. E. DAVIS, « Issues in the Synthesis of Crystalline Molecular Sieves : Towards the Crystallization of Low Framework-Density Structures », *ChemPhysChem* **5**, 304-313 (2004).
- ²⁰⁹C. BAERLOCHER, L. B. MCCUSKER et D. H. OLSON, *Atlas of zeolite framework types* (Elsevier, 2007).
- ²¹⁰T. MAESEN, « Chapter 1 - The Zeolite Scene – An Overview », in *Introduction to Zeolite Science and Practice*, t. 168, sous la dir. de J. ČEJKA, H. van BEKKUM, A. CORMA et F. SCHÜTH, *Studies in Surface Science and Catalysis* (Elsevier, 2007), p. 1-12.
- ²¹¹B. ABDELKADER, « Synthèse et caractérisation des zéolithes à large pores », thèse de doct. (Université d'Oran, 2009).
- ²¹²V. BERNARDET, « Influence of the symmetry and the size of adsorbate on the adsorption process of the ethylene compounds on a MFI zeolite », Theses (Université de Bourgogne, déc. 2005).
- ²¹³R. BURGESS, M. PERRON, M. CANTWELL, K. HO, J. SERBST et M. PELLETIER, « Use of zeolite for removing ammonia and ammonia-caused toxicity in marine toxicity identification evaluations », *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **47**, 440-447 (2004).
- ²¹⁴Š. C. STEFANOVIĆ, N. Z. LOGAR, K. MARGETA, N. N. TUŠAR, I. ARČON, K. MAVER, J. KOVAČ et V. KAUČIČ, « Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia », *Microporous and Mesoporous Materials* **105**, Zeolite '06 (Proceedings of the 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites), 251-259 (2007).

-
- ²¹⁵O. URSINI, E. LILLA et R. MONTANARI, « The investigation on cationic exchange capacity of zeolites : The use as selective ion trappers in the electrokinetic soil technique », *Journal of Hazardous Materials* **137**, 1079-1088 (2006).
- ²¹⁶A. BURTON, « Recent trends in the synthesis of high-silica zeolites », *Catalysis Reviews* **60**, 132-175 (2018).
- ²¹⁷A. W. BURTON, S. I. ZONES et S. ELOMARI, « The chemistry of phase selectivity in the synthesis of high-silica zeolites », *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10**, 211-219 (2005).
- ²¹⁸S. LU, Y. MA, C. ZHU, S. SHEN et Q. HE, « The Effect of Hydrophobic Modification of Zeolites on CO₂ Absorption Enhancement », *Chinese Journal of Chemical Engineering* **17**, 36-41 (2009).
- ²¹⁹G. V. TSITSISHVILI, « Physicochemical Properties of High Silica L and Clinoptilolite Zeolites », in *Molecular Sieves* () chap. 26, p. 291-298.
- ²²⁰R. SZOSTAK, *Handbook of molecular sieves : Structures* (Springer Science & Business Media, 1992).
- ²²¹C. J. RHODES, « Properties and applications of zeolites », *Science progress* **93**, 223-284 (2010).
- ²²²E. L. FIRST, C. E. GOUNARIS, J. WEI et C. A. FLOUDAS, « Computational characterization of zeolite porous networks : an automated approach », *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 17339-17358 (2011).
- ²²³R. C. BANSAL et M. GOYAL, *Activated carbon adsorption* (CRC press, 2005).
- ²²⁴J. YU, X. SUN, T. JIN, N. ZHAO, H. GUAN et Z. HU, « Effect of Re on deformation and slip systems of a Ni base single-crystal superalloy », *Materials Science and Engineering: A* **458**, 39-43 (2007).
- ²²⁵Y. MA, Q. WANG, H. YAN, X. JI et Q. QIU, « Zeolite-catalyzed esterification I. Synthesis of acetates, benzoates and phthalates », *Applied Catalysis A : General* **139**, 51-57 (1996).
- ²²⁶F. R. RIBEIRO et M. GUINET, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse : un nanomonde au service de la catalyse*, fr, Google-Books-ID : 4hl3jictju0C (EDP Sciences, déc. 2012).

-
- ²²⁷J. LYNCH, F. RAATZ et P. DUFRESNE, « Characterization of the textural properties of dealuminated HY forms », *Zeolites* **7**, 333-340 (1987).
- ²²⁸Q. WANG, G. GIANNETTO, M. TORREALBA, G. PEROT, C. KAPPENSTEIN et M. GUISET, « Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH₄NaY zeolite », *Journal of Catalysis* **130**, 459-470 (1991).
- ²²⁹J. P. MARQUES, I. GENER, P. AYRAULT, J. C. BORDADO, J. M. LOPES, F. R. RIBEIRO et M. GUISET, « Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching : distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups », *Comptes Rendus Chimie* **8**, 399-410 (2005).
- ²³⁰A. ASTAFAN, « Synthèses, caractérisations et performances catalytiques des zéolithes nanoéponge de type structurale* BEA », thèse de doct. (Poitiers, 2016).
- ²³¹C. S. TRIANTAFILLIDIS, A. G. VLESSIDIS et N. P. EVMIRIDIS, « Dealuminated H- Y zeolites : influence of the degree and the type of dealumination method on the structural and acidic characteristics of H- Y zeolites », *Industrial & engineering chemistry research* **39**, 307-319 (2000).
- ²³²D. OLSON, W. HAAG et W. BORGHARD, « Use of water as a probe of zeolitic properties : interaction of water with HZSM-5 », *Microporous and Mesoporous Materials* **35-36**, 435-446 (2000).
- ²³³V. BOLIS, C. BUSCO et P. UGLIENGO, « Thermodynamic Study of Water Adsorption in High-Silica Zeolites », *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, PMID: 16869595, 14849-14859 (2006).
- ²³⁴D. de RIDDER, J. VERBERK, S. HEIJMAN, G. AMY et J. van DIJK, « Zeolites for nitrosamine and pharmaceutical removal from demineralised and surface water : Mechanisms and efficacy », *Separation and Purification Technology* **89**, 71-77 (2012).
- ²³⁵J. REUNGOAT, J.-S. PIC, M.-H. MANERO et H. DEBELLEFONTAINE, « Adsorption of nitrobenzene from water onto high silica zeolites and regeneration by ozone », *Separation Science and Technology* **42**, 1447-1463 (2007).
- ²³⁶L. DAMJANOVIĆ, V. RAKIĆ, V. RAC, D. STOŠIĆ et A. AUROUX, « The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents », *Journal of Hazardous Materials* **184**, 477-484 (2010).

-
- ²³⁷H.-T. SHU, D. LI, A. A. SCALA et Y. H. MA, « Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials », *Separation and Purification Technology* **11**, 27-36 (1997).
- ²³⁸J. KÄRGER et H. PFEIFER, « N.m.r. self-diffusion studies in zeolite science and technology », *Zeolites* **7**, 90-107 (1987).
- ²³⁹M.-O. COPPENS, A. T. BELL et A. K. CHAKRABORTY, « Effect of topology and molecular occupancy on self-diffusion in lattice models of zeolites—Monte-Carlo simulations », *Chemical Engineering Science* **53**, 2053-2061 (1998).
- ²⁴⁰T. MASUDA, « Diffusion Mechanisms of Zeolite Catalysts », *Catalysis Surveys from Asia* **7**, 133-144 (2003).
- ²⁴¹S. BLASIOLI, A. MARTUCCI, G. PAUL, L. GIGLI, M. COSSI, C. T. JOHNSTON, L. MARCHESI et I. BRASCHI, « Removal of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic from water by high silica zeolites : a study of the involved host–guest interactions by a combined structural, spectroscopic, and computational approach », *Journal of colloid and interface science* **419**, 148-159 (2014).
- ²⁴²I. BATONNEAU-GENER, A. YONLI, A. TROUVÉ, S. MIGNARD, M. GUIDOTTI et M. SGOBBA, « Tailoring the hydrophobic character of mesoporous silica by silylation for VOC removal », *Separation Science and Technology* **45**, 768-775 (2010).
- ²⁴³A. de LUCAS, P. CANIZARES, M. A. GARCIA, J. GOMEZ et J. F. RODRIGUEZ, « Recovery of nicotine from aqueous extracts of tobacco wastes by an H⁺-form strong-acid ion exchanger », *Industrial & engineering chemistry research* **37**, 4783-4791 (1998).
- ²⁴⁴W.-T. TSAI, H.-C. HSU, T.-Y. SU, K.-Y. LIN et C.-M. LIN, « Adsorption characteristics of bisphenol-A in aqueous solutions onto hydrophobic zeolite », *Journal of colloid and interface science* **299**, 513-519 (2006).
- ²⁴⁵V. RAKIC, L. DAMJANOVIC, V. RAC, D. STOSIC, V. DONDUR et A. AUROUX, « The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures », *Water Research* **44**, 2047-2057 (2010).
- ²⁴⁶Q. WU, H. SHI, Y. MA, C. ADAMS, H. JIANG, J. WANG, T. EICHHOLZ et T. TIMMONS, « Removal of N-nitrosamine precursors in drinking water system using adsorption methods », *Separation and Purification Technology* **156**, *Environmental Nanotechnology and Sustainability in Water Treatment in honor of Professor Chin-Pao Huang*,

-
- Ph.D, Harvard University, Donald C. Philips, Professor Civil and Environmental Engineering, University of Delaware, USA, 972-979 (2015).
- ²⁴⁷N. CHAOUATI, A. SOUALAH et M. CHATER, « Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation », *Comptes Rendus Chimie* **16**, 222-228 (2013).
- ²⁴⁸Y. ZHANG, B. PRIGENT et S.-U. GEISSEN, « Adsorption and regenerative oxidation of trichlorophenol with synthetic zeolite : Ozone dosage and its influence on adsorption performance », *Chemosphere* **154**, 132-137 (2016).
- ²⁴⁹N. KORYABKINA, J. BERGENDAHL, R. THOMPSON et A. GIAYA, « Adsorption of disinfection byproducts on hydrophobic zeolites with regeneration by advanced oxidation », *Microporous and Mesoporous Materials* **104**, Special Issue: Dedicated to the Late Lovat Rees in Appreciation of His Outstanding Contribution to Zeolite Science, 77-82 (2007).
- ²⁵⁰R. GONZALEZ-OLMOS, U. ROLAND, H. TOUFAR, F.-D. KOPINKE et A. GEORGI, « Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H₂O₂ », *Applied Catalysis B: Environmental* **89**, 356-364 (2009).
- ²⁵¹W. J. WEBER JR, « Evolution of a technology », *Journal of environmental engineering* **110**, 899-917 (1984).
- ²⁵²J. PALLARÉS, A. GONZÁLEZ-CENCERRADO et I. ARAUZO, « Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam », *Biomass and Bioenergy* **115**, 64-73 (2018).
- ²⁵³M. SUZUKI, « Activated carbon fiber : fundamentals and applications », *Carbon* **32**, 577-586 (1994).
- ²⁵⁴V. RUIZ, C. BLANCO, R. SANTAMARIA, J. M. RAMOS-FERNÁNDEZ, M. MARTINEZ-ESCANDELL, A. SEPULVEDA-ESCRIBANO et F. RODRIGUEZ-REINOSO, « An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors », *Carbon* **47**, 195-200 (2009).
- ²⁵⁵S. D. CHAMBERS, F. SVEC et J. M. FRECHET, « Incorporation of carbon nanotubes in porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules », *Journal of Chromatography A* **1218**, 2546-2552 (2011).

-
- ²⁵⁶G.-P. HAO, W.-C. LI, D. QIAN et A.-H. LU, « Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO₂ capture », *Advanced Materials* **22**, 853-857 (2010).
- ²⁵⁷M. DUBININ, « Porous structure and adsorption properties of active carbons », *Chemistry and physics of carbon* **9**, 51-119 (1966).
- ²⁵⁸J. HAYASHI, A. KAZEHAHA, K. MUROYAMA et A. P. WATKINSON, « Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation », *Carbon* **38**, 1873-1878 (2000).
- ²⁵⁹H. GUEDIDI, « Preparation and modification of activated carbons for adsorption of organic pollutants emerging : pharmaceutical molecules and ionic liquids », Theses (Université Grenoble Alpes, fév. 2015).
- ²⁶⁰C. MORLAY, I. LAIDIN, M. CHESNEAU et J. JOLY, « Charbons actifs et traitement des eaux », *ACTUALITE CHIMIQUE* **295**, 95 (2006).
- ²⁶¹H.-P. BOEHM, « Functional groups on the surfaces of solids », *Angewandte Chemie International Edition in English* **5**, 533-544 (1966).
- ²⁶²V. GARTEN, D. WEISS et J. WILLIS, « A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons. II. The chromene-carbonium ion couple in carbon », *Australian Journal of chemistry* **10**, 309-328 (1957).
- ²⁶³H. BOEHM et M. VOLL, « Basic surface oxides on carbon. 1. adsorption of acids », *Carbon* **8**, 227 (1970).
- ²⁶⁴L. LI, P. A. QUINLIVAN et D. R. KNAPPE, « Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution », *Carbon* **40**, 2085-2100 (2002).
- ²⁶⁵J. L. WILLIAMS, « Monolith structures, materials, properties and uses », *Catalysis Today* **69**, 3-9 (2001).
- ²⁶⁶E. LOX et B. ENGLER, « Environmental catalysis—Mobile sources », *Environmental Catalysis*, 1-117 (1999).
- ²⁶⁷P. AVILA, M. MONTES et E. E. MIRÓ, « Monolithic reactors for environmental applications : A review on preparation technologies », *Chemical Engineering Journal* **109**, 11-36 (2005).
- ²⁶⁸A. CYBULSKI et J. A. MOULIJN, *Structured catalysts and reactors* (CRC press, 2005).
- ²⁶⁹P. BARDHAN, « Ceramic honeycomb filters and catalysts », *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2**, 577-583 (1997).

-
- ²⁷⁰A. F. PÉREZ-CADENAS, M. M. ZIEVERINK, F. KAPTEIJN et J. A. MOULIJN, « High performance monolithic catalysts for hydrogenation reactions », *Catalysis today* **105**, 623-628 (2005).
- ²⁷¹K. GADKAREE, « Carbon honeycomb structures for adsorption applications », *Carbon* **36**, 981-989 (1998).
- ²⁷²K. M. de LATHOUDER, J. BAKKER, M. T. KREUTZER, F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN et S. A. WALLIN, « Structured reactors for enzyme immobilization : advantages of tuning the wall morphology », *Chemical engineering science* **59**, 5027-5033 (2004).
- ²⁷³T. VALDÉS-SOLIS, G. MARBÁN et A. FUERTES, « Preparation of microporous carbon-ceramic cellular monoliths », *Microporous and Mesoporous Materials* **43**, 113-126 (2001).
- ²⁷⁴T. VERGUNST, F. KAPTEIJN et J. MOULIJN, « Preparation of carbon-coated monolithic supports », *Carbon* **40**, 1891-1902 (2002).
- ²⁷⁵E. GARCIA-BORDEJÉ, F. KAPTEIJN et J. MOULIJN, « Preparation and characterisation aspects of carbon-coated monoliths », *Catalysis Today* **69**, Structured Catalysts and Reactors, 357-363 (2001).
- ²⁷⁶X. XU et J. MOULIJN, « Chapter 21 Transformation of a Structured Carrier into a Structured Catalyst », *CHEMICAL INDUSTRIES-NEW YORK-MARCEL DEKKER-110*, 751 (2006).
- ²⁷⁷N. JARRAH, J. VAN OMMEN et L. LEFFERTS, « Development of monolith with a carbon-nanofiber-washcoat as a structured catalyst support in liquid phase », *Catalysis today* **79**, 29-33 (2003).
- ²⁷⁸N. A. JARRAH, J. G. van OMMEN et L. LEFFERTS, « Growing a carbon nano-fiber layer on a monolith support ; effect of nickel loading and growth conditions », *Journal of materials chemistry* **14**, 1590-1597 (2004).
- ²⁷⁹K. DE LATHOUDER, D. LOZANO-CASTELLÓ, A. LINARES-SOLANO, F. KAPTEIJN et J. MOULIJN, « Carbon coated monoliths as support material for a lactase from *Aspergillus oryzae* : Characterization and design of the carbon carriers », *Carbon* **44**, 3053-3063 (2006).
- ²⁸⁰E. GARCIA-BORDEJE, I. KVANDE, D. CHEN et M. RONNING, « Carbon Nanofibers Uniformly Grown on γ -Alumina Washcoated Cordierite Monoliths », *Advanced materials* **18**, 1589-1592 (2006).

-
- ²⁸¹E. GARCIA-BORDEJE, I. KVANDE, D. CHEN et M. RONNING, « Synthesis of composite materials of carbon nanofibres and ceramic monoliths with uniform and tuneable nanofibre layer thickness », *Carbon* **45**, 1828-1838 (2007).
- ²⁸²S. MORALES-TORRES, A. PÉREZ-CADENAS, F. KAPTEIJN, F. CARRASCO-MARIN, F. MALDONADO-HODAR et J. MOULIJN, « Palladium and platinum catalysts supported on carbon nanofiber coated monoliths for low-temperature combustion of BTX », *Applied Catalysis B : Environmental* **89**, 411-419 (2009).
- ²⁸³M. YATES, J. BLANCO, P. AVILA et M. MARTIN, « Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification », *Microporous and Mesoporous Materials* **37**, 201-208 (2000).
- ²⁸⁴K. GADKAREE et M. JARONIEC, « Pore structure development in activated carbon honeycombs », *Carbon* **38**, 983-993 (2000).
- ²⁸⁵J. M. GATICA, J. M. RODRIGUEZ IZQUIERDO, D. SANCHEZ, M. C. OVIN ANIA, J. B. PARRA SOTO et H. VIDAL, « Extension of preparation methods employed with ceramic materials to carbon honeycomb monoliths », (2004).
- ²⁸⁶J. M. GATICA, J. M. RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, D. SÁNCHEZ, T. CHAFIK, S. HARTI, H. ZAITAN et H. VIDAL, « Originally prepared carbon-based honeycomb monoliths with potential application as VOCs adsorbents », *Comptes Rendus Chimie* **9**, 1215-1220 (2006).
- ²⁸⁷R. THIRUVENKATACHARI, S. SU, H. AN et X. X. YU, « Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents », *Progress in Energy and Combustion Science* **35**, 438-455 (2009).
- ²⁸⁸J. M. GATICA, D. M. GÓMEZ, S. HARTI et H. VIDAL, « Clay honeycomb monoliths for water purification : modulating methylene blue adsorption through controlled activation via natural coal templating », *Applied Surface Science* **277**, 242-248 (2013).
- ²⁸⁹M. A. KHAN, T. S. CHOONG, T. CHUAH, R. YUNUS, Y. T. YAP et al., « Desorption of β -carotene from mesoporous carbon coated monolith : Isotherm, kinetics and regeneration studies », *Chemical engineering journal* **173**, 474-479 (2011).
- ²⁹⁰M. R. MALEKBALA, M. A. KHAN, S. HOSSEINI, L. C. ABDULLAH et T. S. CHOONG, « Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith : Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21**, 369-377 (2015).

-
- ²⁹¹Y. YAO, F. XU, M. CHEN, Z. XU et Z. ZHU, « Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes », *Bioresource technology* **101**, 3040-3046 (2010).
- ²⁹²D. CHEN, C. CHEN, W. SHEN, H. QUAN, S. CHEN, S. XIE, X. LUO et L. GUO, « MOF-derived magnetic porous carbon-based sorbent : Synthesis, characterization, and adsorption behavior of organic micropollutants », *Advanced Powder Technology* **28**, 1769-1779 (2017).
- ²⁹³W. CHEAH, S. HOSSEINI, M. A. KHAN, T. CHUAH et T. S. CHOONG, « Acid modified carbon coated monolith for methyl orange adsorption », *Chemical engineering journal* **215**, 747-754 (2013).
- ²⁹⁴Z. FANG, Y. HU, X. WU, Y. QIN, J. CHENG, Y. CHEN, P. TAN et H. LI, « A novel magnesium ascorbyl phosphate graphene-based monolith and its superior adsorption capability for bisphenol A », *Chemical Engineering Journal* **334**, 948-956 (2018).
- ²⁹⁵S. HOSSEINI, M. A. KHAN, M. R. MALEKBALA, W. CHEAH et T. S. CHOONG, « Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase : Adsorption and desorption studies », *Chemical engineering journal* **171**, 1124-1131 (2011).
- ²⁹⁶G. FAGERLUND, « Determination of specific surface by the BET method », *Matériaux et Construction* **6**, 239-245 (1973).
- ²⁹⁷J. LANDERS, G. Y. GOR et A. V. NEIMARK, « Density functional theory methods for characterization of porous materials », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **437**, 3-32 (2013).
- ²⁹⁸J. B. CONDON, *Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory* (Elsevier, 2006).
- ²⁹⁹L. G. JOYNER, E. P. BARRETT et R. SKOLD, « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. II. Comparison between nitrogen isotherm and mercury porosimeter methods », *Journal of the American Chemical Society* **73**, 3155-3158 (1951).
- ³⁰⁰E. P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA, « The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms », *Journal of the American Chemical society* **73**, 373-380 (1951).
- ³⁰¹J. REYMOND et F. KOLENDA, « Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration », *Powder Technology* **103**, 30-36 (1999).

-
- ³⁰²J. ÓRFÃO, A. SILVA, J. PEREIRA, S. BARATA, I. FONSECA, P. FARIA et M. PEREIRA, « Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH », *Journal of Colloid and Interface Science* **296**, 480-489 (2006).
- ³⁰³H. BOEHM, « Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons », *Carbon* **32**, 759-769 (1994).
- ³⁰⁴H. BOEHM, « Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment », *Carbon* **40**, Third International Conference on Carbon Black, 145-149 (2002).
- ³⁰⁵J. S. NOH et J. A. SCHWARZ, « Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons », *Carbon* **28**, 675-682 (1990).
- ³⁰⁶É. CHEVEREAU, L. LIMOUSY, P. DUTOURNIÉ et P. BOURSEAU, « Réalisation et modification des propriétés de sélectivité d'une membrane minérale d'ultrafiltration : étude de la rétention de solutions salines », *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **25**, 21-30 (2012).
- ³⁰⁷P. CHINGOMBE, B. SAHA et R. WAKEMAN, « Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon », *Carbon* **43**, 3132-3143 (2005).
- ³⁰⁸P. CASTALDI, L. SANTONA, S. ENZO et P. MELIS, « Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations », *Journal of Hazardous Materials* **156**, 428-434 (2008).
- ³⁰⁹M. M. TREACY et J. B. HIGGINS, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition* (Elsevier, 2007).
- ³¹⁰F.-X. COUDERT, R. VUILLEUMIER et A. BOUTIN, « Dipole moment, hydrogen bonding and IR spectrum of confined water », *ChemPhysChem* **7**, 2464-2467 (2006).
- ³¹¹G. MIRTH, J. A. LERCHER, M. W. ANDERSON et J. KLINOWSKI, « Adsorption complexes of methanol on zeolite ZSM-5 », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **86**, 3039-3044 (1990).
- ³¹²M. KRAUS, U. TROMMLER, F. HOLZER, F.-D. KOPINKE et U. ROLAND, « Competing adsorption of toluene and water on various zeolites », *Chemical Engineering Journal* **351**, 356-363 (2018).
- ³¹³M. KHALID, G. JOLY, A. RENAUD et P. MAGNOUX, « Removal of phenol from water by adsorption using zeolites », *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 5275-5280 (2004).

-
- ³¹⁴N. QUEREJETA, M. PLAZA, F. RUBIERA, C. PEVIDA, T. AVERY et S. TENNISSON, « Carbon Monoliths in Adsorption-based Post-combustion CO₂ Capture », *Energy Procedia* **114**, 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland, 2341-2352 (2017).
- ³¹⁵R. MAILLER, J. GASPERI, Y. COQUET, C. DEROME, A. BULETÉ, E. VULLIET, A. BRESSY, G. VARRAULT, G. CHEBBO et V. ROCHER, « Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption : Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater », *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 1102-1109 (2016).
- ³¹⁶T. LANEZ et M. KHALED BECHKI, *Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes*, juil. 2012.
- ³¹⁷G. LIU, J. MA, X. LI et Q. QIN, « Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments », *Journal of hazardous materials* **164**, 1275-1280 (2009).
- ³¹⁸J. L. SOTELO, G. OVEJERO, A. RODRIGUEZ, S. ALVAREZ, J. GALAN et J. GARCIA, « Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon », *Chemical engineering journal* **240**, 443-453 (2014).
- ³¹⁹A. CHMAYSSEM, S. TAHA et D. HAUCHARD, « Scaled-up electrochemical reactor with a fixed bed three-dimensional cathode for electro-Fenton process : Application to the treatment of bisphenol A », *Electrochimica Acta* **225**, 435-442 (2017).
- ³²⁰S. BAE, D. KIM et W. LEE, « Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation », *Applied Catalysis B : Environmental* **134**, 93-102 (2013).
- ³²¹M. ASHFAQ, Q. SUN, H. ZHANG, Y. LI, Y. WANG, M. LI, M. LV, X. LIAO et C.-P. YU, « Occurrence and fate of bisphenol A transformation products, bisphenol A mono-methyl ether and bisphenol A dimethyl ether, in wastewater treatment plants and surface water », *Journal of hazardous materials* **357**, 401-407 (2018).
- ³²²A. SHAREEF, M. J. ANGOVE, J. D. WELLS et B. B. JOHNSON, « Aqueous Solubilities of Estrone, Estradiol, Ethynylestradiol, and Bisphenol A », *Journal of Chemical & Engineering Data* **51**, 879-881 (2006).
- ³²³S. BORRIRUKWISITSAK, H. E. KEENAN et C. GAUCHOTTE-LINDSAY, « Effects of salinity, pH and temperature on the octanol-water partition coefficient of bisphenol A », *International Journal of Environmental Science and Development* **3**, 460 (2012).

-
- ³²⁴T. DE OLIVEIRA, R. GUÉGAN, T. THIEBAULT, C. LE MILBEAU, F. MULLER, V. TEIXEIRA, M. GIOVANELA et M. BOUSSAFIR, « Adsorption of diclofenac onto organoclays : Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions », *Journal of Hazardous Materials* **323**, Accepted Manuscript, 558-566 (2017).
- ³²⁵A. LLINAS, J. C. BURLEY, K. J. BOX, R. C. GLEN et J. M. GOODMAN, « Diclofenac solubility : independent determination of the intrinsic solubility of three crystal forms », *Journal of medicinal chemistry* **50**, 979-983 (2007).
- ³²⁶T. SCHEYTT, P. MERSMANN, R. LINDSTÄDT et T. HEBERER, « Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments », *Chemosphere* **60**, 245-253 (2005).
- ³²⁷M. FEINBERG, *Labo-Stat : Guide de validation des méthodes d'analyse* (Éd. Tec & doc, 2012).
- ³²⁸A. A. DALLE, L. DOMERGUE, F. FOURCADE, A. A. ASSADI, H. DJELAL, T. LENDORMI, I. SOUTREL, S. TAHA et A. AMRANE, « Efficiency of DMSO as hydroxyl radical probe in an Electrochemical Advanced Oxidation Process- Reactive oxygen species monitoring and impact of the current density », *Electrochimica Acta* **246**, 1-8 (2017).
- ³²⁹Y. LEE, C. LEE et J. YOON, « Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H₂O₂ process », *Water Research* **38**, 2579-2588 (2004).
- ³³⁰J. RODIER et B. LEGUBE, *L'analyse de l'eau* (Dunod, 2009).
- ³³¹A. N. BAGA, G. A. JOHNSON, N. B. NAZHAT et R. A. SAADALLA-NAZHAT, « A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution », *Analytica chimica acta* **204**, 349-353 (1988).
- ³³²K. KOSAKA, H. YAMADA, S. MATSUI, S. ECHIGO et K. SHISHIDA, « Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes : application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline », *Environmental Science & Technology* **32**, 3821-3824 (1998).
- ³³³T. BRENNAN et C. FRENKEL, « Involvement of hydrogen peroxide in the regulation of senescence in pear », *Plant Physiology* **59**, 411-416 (1977).
- ³³⁴G. EISENBERG, « Colorimetric determination of hydrogen peroxide », *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **15**, 327-328 (1943).

-
- ³³⁵R. F. BEERS et I. W. SIZER, « A spectrophotometric method for measuring the breakdown of hydrogen peroxide by catalase », *J Biol chem* **195**, 133-140 (1952).
- ³³⁶E. ILLÉS, A. TEGZE, K. KOVÁCS, G. SÁGI, Z. PAPP, E. TAKÁCS et L. WOJNÁROVITS, « Hydrogen peroxide formation during radiolysis of aerated aqueous solutions of organic molecules », *Radiation Physics and Chemistry* **134**, 8-13 (2017).
- ³³⁷U. E. P. AGENCY, « Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants », *Fed. Reg.* **44** (2000).
- ³³⁸D. HAUCHARD, « Polarographie-Principes d'application et mise en oeuvre des techniques polarographiques », *Tech. l'Ingénieur* **2136**, 1-5 (2011).
- ³³⁹I. S. COMMITTEE et al., « Validation of analytical procedures : Text and Methodology Q2 (R1) », *Harmonized Tripartite Guideline* (2005).
- ³⁴⁰M. FEINBERG, « Guide de validation des méthodes d'analyse », *Labo-Stat*, Editions TEC&DOC, Lavoisier (2009).
- ³⁴¹VIM, « (Norme NF X 07-001) Vocabulaire international des termes fondamentaux et generaux de metrologie », ISO, Geneve **3eme edition** (2006).
- ³⁴²A. G. GONZÁLEZ et M. Á. HERRADOR, « A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles », *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **26**, 227-238 (2007).
- ³⁴³A. BRESTOVISKY, E. KIROWAEISNER et J. OSTERYOUNG, « Direct and titrimetric determination of hydrogen peroxide by reverse pulse polarography », *Analytical Chemistry* **55**, 2063-2066 (1983).
- ³⁴⁴A. FISCHBACHER, C. von SONNTAG et T. C. SCHMIDT, « Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe (II) ratios », *Chemosphere* **182**, 738-744 (2017).
- ³⁴⁵I. IOAN, S. WILSON, E. LUNDANES et A. NECULAI, « Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation », *Journal of Hazardous Materials* **142**, 559-563 (2007).
- ³⁴⁶X. ZHANG, Y. DING, H. TANG, X. HAN, L. ZHU et N. WANG, « Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst : Efficiency, stability and mechanism », *Chemical Engineering Journal* **236**, 251-262 (2014).

-
- ³⁴⁷B. GÖZMEN, M. A. OTURAN, N. OTURAN et O. ERBATUR, « Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent », *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3716-3723 (2003).
- ³⁴⁸S. YUAN, N. GOU, A. N. ALSHAWABKEH et A. Z. GU, « Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode », *Chemosphere* **93**, 2796-2804 (2013).
- ³⁴⁹N. POTAKIS, Z. FRONTISTIS, M. ANTONOPOULOU, I. KONSTANTINOU et D. MANTZAVINOS, « Oxidation of bisphenol A in water by heat-activated persulfate », *Journal of Environmental Management* **195**, 125-132 (2017).
- ³⁵⁰R. A. RAKOCZY et Y. TRAA, « Nanocrystalline zeolite A : synthesis, ion exchange and dealumination », *Microporous and Mesoporous Materials* **60**, 69-78 (2003).
- ³⁵¹Y.-S. HO et G. MCKAY, « Pseudo-second order model for sorption processes », *Process biochemistry* **34**, 451-465 (1999).
- ³⁵²W.-T. TSAI, C.-W. LAI et T.-Y. SU, « Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents », *Journal of Hazardous Materials* **134**, 169-175 (2006).
- ³⁵³P. WU, Z. CAI, H. JIN et Y. TANG, « Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics », *Science of The Total Environment* **650**, 671-678 (2019).
- ³⁵⁴K. Y. FOO et B. H. HAMEED, « Insights into the modeling of adsorption isotherm systems », *Chemical Engineering Journal* **156**, 2-10 (2010).
- ³⁵⁵R. ACOSTA, D. NABARLATZ, A. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, J. JAGIELLO, P. GADONNEIX, A. CELZARD et V. FIERRO, « Adsorption of Bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char », *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 823-833 (2018).
- ³⁵⁶H. KURAMITZ, M. MATSUSHITA et S. TANAKA, « Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode », *Water Research* **38**, 2331-2338 (2004).
- ³⁵⁷A. FINI, G. FAZIO et G. FEROCI, « Solubility and solubilization properties of non-steroidal anti-inflammatory drugs », *International journal of pharmaceuticals* **126**, 95-102 (1995).

-
- ³⁵⁸S. SALAEH, D. J. PERISIC, M. BIOSIC, H. KUSIC, S. BABIC, U. L. STANGAR, D. D. DIONYSIOU et A. L. BOZIC, « Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects », *Chemical Engineering Journal* **304**, 289-302 (2016).
- ³⁵⁹J. CHEN, Y. QIAN, H. LIU et T. HUANG, « Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate : implication for ISCO », *Environmental Science and Pollution Research* **23**, 3824-3833 (2016).
- ³⁶⁰Y. RAO, Y. ZHANG, F. HAN, H. GUO, Y. HUANG, R. LI, F. QI et J. MA, « Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaFeO₃ for diclofenac degradation : DFT-assisted mechanistic study and degradation pathways », *Chemical Engineering Journal* **352**, 601-611 (2018).
- ³⁶¹W. HUANG, M. BRIGANTE, F. WU, C. MOUSTY, K. HANNA et G. MAILHOT, « Assessment of the Fe (III)–EDDS complex in Fenton-like processes : from the radical formation to the degradation of bisphenol A », *Environmental science & technology* **47**, 1952-1959 (2013).
- ³⁶²A. FINI, M. LAUS, I. ORIENTI et V. ZECCHI, « Dissolution and partition thermodynamic functions of some nonsteroidal anti-inflammatory drugs », *Journal of pharmaceutical sciences* **75**, 23-25 (1986).
- ³⁶³S. METSÄRINNE, T. TUHKANEN et R. AKSELA, « Photodegradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) within natural UV radiation range », *Chemosphere* **45**, 949-955 (2001).
- ³⁶⁴S. TANDY, A. AMMANN, R. SCHULIN et B. NOWACK, « Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing », *Environmental Pollution* **142**, 191-199 (2006).
- ³⁶⁵H. ZHANG, D. CHEN, X. LV, Y. WANG, H. CHANG et J. LI, « Energy-efficient photodegradation of azo dyes with TiO₂ nanoparticles based on photoisomerization and alternate UV- visible light », *Environmental science & technology* **44**, 1107-1111 (2009).
- ³⁶⁶M. ORAMA, H. HYVONEN, H. SAARINEN et R. AKSELA, « Complexation of S,S and mixed stereoisomers of N, N-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) with Fe (III), Cu (II), Zn (II) and Mn (II) ions in aqueous solution », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 4644-4648 (2002).

-
- ³⁶⁷J. LI, G. MAILHOT, F. WU et N. DENG, « Photochemical efficiency of Fe (III)-EDDS complex : OH radical production and 17 β -estradiol degradation », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **212**, 1-7 (2010).
- ³⁶⁸Y. WU, « Application of Fe (III)-EDDS complex in advanced oxidation processes : 4-ter-butylphenol degradation », thèse de doct. (Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2014).
- ³⁶⁹L. Y. ZHOU, S. CHEN, H. LI, S. GUO, Y. DI LIU et J. YANG, « EDDS enhanced *Shewanella putrefaciens* CN32 and α -FeOOH reductive dechlorination of carbon tetrachloride », *Chemosphere* **198**, 556-564 (2018).
- ³⁷⁰D. J. PERISIC, V. GILJA, M. N. STANKOV, Z. KATANCIC, H. KUSIC, U. L. STANGAR, D. D. DIONYSIOU et A. L. BOZIC, « Removal of diclofenac from water by zeolite-assisted advanced oxidation processes », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **321**, 238-247 (2016).
- ³⁷¹L. ZHOU, « Sulfate-radical Induced Removal of Organic Micro-pollutants from Aqueous Solution-Influence of Natural Water Constituents », thèse de doct. (Université de Lyon, 2017).
- ³⁷²M. O'NEIL, P. HECKELMAN, C. KOCH et K. ROMAN, « An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals », Merck & Co, Whitehouse Station, NJ (2006).
- ³⁷³L. F. ŽILNIK, A. JAZBINŠEK, A. HVALA, F. VREČER et A. KLAMT, « Solubility of sodium diclofenac in different solvents », *Fluid Phase Equilibria* **261**, 140-145 (2007).
- ³⁷⁴G. GILLIES, R. RAJ, F.-D. KOPINKE et A. GEORGI, « Suspension stability and mobility of Trap-Ox Fe-zeolites for in-situ nanoremediation », *Journal of colloid and interface science* **501**, 311-320 (2017).
- ³⁷⁵V. J. INGLEZAKIS, « The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems », *Journal of Colloid and Interface Science* **281**, 68-79 (2005).
- ³⁷⁶A. WACŁAW, K. NOWIŃSKA et W. SCHWIEGER, « Benzene to phenol oxidation over iron exchanged zeolite ZSM-5 », *Applied Catalysis A : General* **270**, 151-156 (2004).
- ³⁷⁷R. GONZALEZ-OLMOS, M. J. MARTIN, A. GEORGI, F.-D. KOPINKE, I. OLLER et S. MALATO, « Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH », *Applied Catalysis B : Environmental* **125**, 51-58 (2012).

-
- ³⁷⁸Y. MAEDA, N. KATO, S. KAWASAKI, Y. TAKASHIMA, S. HIDAKA et K. NITA, « Characterization of iron species in Y-type zeolite and modified form of the zeolite », *Zeolites* **10**, 21-27 (1990).
- ³⁷⁹K. DUBKOV, N. OVANESYAN, A. SHTEINMAN, E. STAROKON et G. PANOV, « Evolution of iron states and formation of α -sites upon activation of FeZSM-5 zeolites », *Journal of Catalysis* **207**, 341-352 (2002).
- ³⁸⁰G. CALLEJA, J. MELERO, F. MARTINEZ et R. MOLINA, « Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol », *Water Research* **39**, 1741-1750 (2005).
- ³⁸¹D. DOOCEY, P. SHARRATT, C. CUNDY et R. PLAISTED, « Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste : Part 2 : Solid phase catalysis », *Process Safety and Environmental Protection* **82**, 359-364 (2004).
- ³⁸²D. DOOCEY et P. SHARRATT, « Zeolite-mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste : Part 1 : Aqueous phase Fenton catalysis », *Process Safety and Environmental Protection* **82**, 352-358 (2004).
- ³⁸³M. S. KUMAR, M. SCHWIDDER, W. GRÜNERT et A. BRÜCKNER, « On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts : new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach », *Journal of catalysis* **227**, 384-397 (2004).
- ³⁸⁴S. BORDIGA, R. BUZZONI, F. GEOBALDO, C. LAMBERTI, E. GIAMELLO, A. ZECCHINA, G. LEOFANTI, G. PETRINI, G. TOZZOLA et G. VLAIC, « Structure and reactivity of framework and extraframework iron in Fe-silicalite as investigated by spectroscopic and physicochemical methods », *Journal of Catalysis* **158**, 486-501 (1996).
- ³⁸⁵F. HEINRICH, C. SCHMIDT, E. LÖFFLER et W. GRÜNERT, « A highly active intra-zeolite iron site for the selective catalytic reduction of NO by isobutane », *Catalysis Communications* **2**, 317-321 (2001).
- ³⁸⁶M. JEFFROY, « Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales », thèse de doct. (Université Paris Sud-Paris XI, 2010).
- ³⁸⁷Y. ZUO et J. HOIGNE, « Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes », *Environmental Science & Technology* **26**, 1014-1022 (1992).

-
- ³⁸⁸M. MENDES, « Complexation du protactinium(V) par les acides oxaliques et diéthylène-triamine-penta-acétique », (2010).
- ³⁸⁹J. H. RAMIREZ, C. A. COSTA, L. M. MADEIRA, G. MATA, M. A. VICENTE, M. L. ROJAS-CERVANTES, A. J. LOPEZ-PEINADO et R. M. MARTIN-ARANDA, « Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay », *Applied Catalysis B : Environmental* **71**, 44-56 (2007).
- ³⁹⁰R. GONZALEZ-OLMOS, U. ROLAND, H. TOUFAR, F.-D. KOPINKE et A. GEORGI, « Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H₂O₂ », *Applied Catalysis B : Environmental* **89**, 356-364 (2009).
- ³⁹¹M. H. KIM, U.-C. HWANG, I.-S. NAM et Y. G. KIM, « The characteristics of a copper-exchanged natural zeolite for NO reduction by NH₃ and C₃H₆ », *Catalysis today* **44**, 57-65 (1998).
- ³⁹²H. HASSAN et B. HAMEED, « Oxidative decolorization of Acid Red 1 solutions by Fe-zeolite Y type catalyst », *Desalination* **276**, 45-52 (2011).
- ³⁹³M. KASIRI, H. ALEBOYEH et A. ALEBOYEH, « Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst », *Applied Catalysis B: Environmental* **84**, 9-15 (2008).
- ³⁹⁴M. TEKBAŞ, H. C. YATMAZ et N. BEKTAŞ, « Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst », *Microporous and Mesoporous Materials* **115**, 594-602 (2008).
- ³⁹⁵S. B. HALL, E. A. KHUDAISH et A. L. HART, « Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II : effect of potential », *Electrochimica Acta* **43**, 2015-2024 (1998).
- ³⁹⁶N. MASOMBOON, C. RATANATAMSKUL et M.-C. LU, « Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent », *Journal of hazardous Materials* **176**, 92-98 (2010).
- ³⁹⁷M. SAHEL et O. FERRANDON-DUSART, « Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles », *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **6**, 63-80 (1993).
- ³⁹⁸H. WENDT et G. KREYSA, *Electrochemical engineering : science and technology in chemical and other industries* (Springer Science & Business Media, 2013).

-
- ³⁹⁹G. LE BOZEC, S. GIRAUDET, L. LE POLLES et P. LE CLOIREC, « ¹H NMR Investigations of Activated Carbon Loaded with Volatile Organic Compounds : Quantification, Mechanisms, and Diffusivity Determination », *Langmuir* **33**, 1605-1613 (2017).
- ⁴⁰⁰Y.-S. HO, « Review of second-order models for adsorption systems », *Journal of hazardous materials* **136**, 681-689 (2006).
- ⁴⁰¹I. LANGMUIR, « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. », *Journal of the American Chemical society* **40**, 1361-1403 (1918).
- ⁴⁰²K. VIJAYARAGHAVAN, T. V. N. PADMESH, K. PALANIVELU et M. VELAN, « Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii* : Application of two-parameter and three-parameter isotherm models », *Journal of Hazardous Materials* **133**, 304-308 (2006).
- ⁴⁰³S. KUNDU et A. K. GUPTA, « Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC) : Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization », *Chemical Engineering Journal* **122**, 93-106 (2006).
- ⁴⁰⁴A. B. PÉREZ-MARÍN, V. M. ZAPATA, J. F. ORTUÑO, M. AGUILAR, J. SÁEZ et M. LLORÉNS, « Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste », *Journal of Hazardous Materials* **139**, 122-131 (2007).
- ⁴⁰⁵C. KIM, Y. LEE et S. K. ONG, « Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils », *Chemosphere* **51**, 845-853 (2003).

Titre : Étude de la régénération d'adsorbants par oxydation indirecte

Sous-titre : Régénération de zéolithes et de monolithes de carbone par procédés d'oxydation avancée

Mot clés : zéolithes, monolithes de carbone, polluants organiques, régénération, procédés d'oxydation avancée

Résumé : Du fait du coût élevé de certains matériaux adsorbants d'intérêt pour le traitement de la micropollution organique, l'étude a porté sur la régénération de matériaux adsorbants de type zéolithes hydrophobes et monolithe de carbone dans le cas de l'adsorption du bisphénol A et du diclofénac comme micropolluants réfractaires. Des procédés d'oxydation avancée impliquant des espèces radicalaires HO^\bullet (réaction de Fenton, électro-Fenton) et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (activation de persulfate par voie thermique) ont été utilisés pour assurer la régénération des matériaux par désorption et dégradation oxydative des polluants fixés. La production de radicaux HO^\bullet au sein de la phase aqueuse circulant au niveau de l'adsorbant n'est pas suffisamment efficace pour sa régénération. Il a donc été envisagé de générer les radicaux au plus près des molécules adsorbées. Au cours de ce travail, une méthode sensible d'analyse par polarographie de H_2O_2 a été développée et validée pour le suivi des expériences avec les procédés mettant en jeu la réaction de Fenton. Pour différentes zéolithes, le catalyseur de la réaction de Fenton à base de fer a été incorporé préalablement dans la zéolithe. Pour le monolithe de carbone, les propriétés de conduction du matériau ont été mises à profit en l'utilisant comme cathode pour l'application du procédé électro-Fenton permettant de produire les radicaux HO^\bullet directement au sein du matériau. Cela a conduit à améliorer les performances de la régénération avec toutefois une diminution de son efficacité au cours de cycles successifs adsorption/régénération.

Title : Study of the regeneration of adsorbents by indirect oxidation

Subtitle : Regeneration of zeolites and carbon monoliths using advanced oxidation processes

Keywords : zeolites, carbon monoliths, organic contaminants, regeneration, advanced oxidation processes

Abstract : The elimination of organic micropollutants often requires the use of adsorption processes among the water treatments. The aim of our study is to regenerate two expensive materials (hydrophobic zeolites and carbon monoliths) to increase their life expectancy and decrease their investing cost. Two organic contaminants were targeted : diclofenac and bisphenol A, which are refractory pollutants. Advanced oxidation processes involve radical species, HO^\bullet (Fenton and electro-Fenton reactions) and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (thermal activation of persulfate ion). These oxidants were used to decompose the adsorbed pollutants and thus regenerate the adsorbents. The HO^\bullet production, within the core of aqueous phase, did not reach satisfactory regeneration, and a loss of adsorption capacity was observed. Furthermore, during this study, a sensitive polarographic analytical method was developed and validated for the quantification of H_2O_2 in the aqueous phase. This method was used to follow in situ the Fenton reaction. The location of the catalyst in a closer vicinity of the adsorbed species was then optimized and the iron catalyst was impregnated in the host, prior to the adsorption, on different types of hydrophobic zeolites. Concerning carbon monolith, the electro-Fenton process was carried out using the material as the cathode thanks to its electrical conductivity. Consequently, HO^\bullet are produced in the porosity of monolith. This latter property enhanced the degradation of adsorbed solutes. The overall performances were increased compared to the homogeneous Fenton process. Nonetheless, a decrease of the adsorption capacities with adsorption-regeneration cycles was observed.