

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 Août 1955 - Skikda

Faculté de Technologie

Département de Pétrochimie et Génie des Procédés

Ref : D012119016D



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

كلية التكنولوجيا

قسم البتروكيمياة وهندسة الطرائق

Thèse

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

En Génie Chimique

Option: Matériaux et Environnement

Elaboration d'un nanomatériau et son application dans la dépollution d'un effluent industriel

Présentée par :

Ibtissam BOUSSOUF

Devant le jury composé de :

Fayçal DJAZI	Professeur à Université de Skikda	Président
M. S. MEDJRAM	Professeur à Université de Skikda	Directeur de thèse
Abdelhak GHEID	Professeur à Université de Souk-Ahrass	Examineur
Ferial KRID	M.C.A à Université de Skikda	Examinatrice
Zoubida MARSA	M.C.A à Université de Skikda	Examinatrice
Sébastien ABRAMSON	Maître de Conférence (HDR) à Sorbonne Université	Invité

Année universitaire : 2018-2019

Résumé

Les microsphères nanocomposites maghémite/silice (MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) ont été synthétisées puis testées en tant que catalyseur de Fenton hétérogène magnétiquement séparable dans des suspensions d'argile beidellitique en présence de méthylorange (MO) en tant que polluant modèle. Le catalyseur a été entièrement caractérisé par microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB et MET), magnétométrie, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Vis-NIR et volumétrie d'adsorption. L'argile a été également caractérisé par DRX, par MET et par analyse élémentaire EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie). En raison de sa forte susceptibilité magnétique, le catalyseur est facilement récupéré des suspensions d'argile par un tri magnétique sélectif, même dans des suspensions fortement concentrées en argile. L'oxydation du MO par le procédé Fenton était fortement accrue dans les suspensions d'argile par rapport à la réaction en phase aqueuse, mettant en évidence un effet catalytique synergique. L'influence de différents paramètres expérimentaux, tels que la présence de piègeurs spécifiques d'espèces réactives de l'oxygène (Reactive Oxygen Species ROS), le pH, le catalyseur H_2O_2 et l'argile, sur l'activité catalytique, a également été évaluée. Contrairement à ce qui a été observé en phase aqueuse, la génération de radicaux hydroxyles via le mécanisme de Haber-Weiss n'était pas la voie unique à l'origine de la dégradation de MO dans les suspensions de beidellite. Nous avons également observé que l'effet synergique est plus marqué au pH proche de la neutralité et aux faibles quantités de H_2O_2 et d'argile. En outre, l'activité inaltérée du catalyseur pendant cinq cycles successifs ainsi que le faible taux de lixiviation du fer en font un candidat idéal pour une application en tant que catalyseur magnétique hétérogène de Fenton dans le traitement des eaux usées, en particulier pour les eaux de surface, les eaux souterraines ou les boues contenant naturellement de fines particules d'argile.

Mots clés: Fenton hétérogène; microsphères nanocomposites magnétiques; argile beidellitique; tri sélectif magnétique; traitement de l'eau.

Abstract

Maghemite/silica nanocomposite microspheres (γ -Fe₂O₃/SiO₂ MS) have been tested as magnetically separable heterogeneous Fenton catalyst in beidellite clay slurries in the presence of methyloange (MO) as a model pollutant. The catalyst and clay were fully characterized by electronic microscopies, magnetometry, XRD, UV–vis–NIR spectroscopy, and sorption volumetry. Due to its strong magnetic susceptibility, the catalyst was easily recovered from the clay slurries by a selective magnetic sorting, even in highly concentrated slurries. The Fenton oxidation of MO was strongly enhanced in the clay slurries in comparison to the reaction in aqueous phase, highlighting a synergistic catalytic effect. The influence of different experimental parameters such as the presence of specific Reactive Oxygen Species (ROS) scavengers, pH, H₂O₂ catalyst and clay concentrations, on the catalytic activity was also evaluated. Contrary to what was observed in aqueous phase, generation of hydroxyl radicals via the Haber-Weiss mechanism was not the unique pathway that caused MO degradation in the beidellite slurries. We also observed that the synergistic effect is more marked at pH near neutrality and low amounts of H₂O₂ and clay. Furthermore, the unchanged activity of the catalyst during five successive cycles together with the low level of iron leaching, makes it suitable candidate for an application as a magnetic heterogeneous Fenton catalyst in wastewater treatment, especially for surface waters or sludges naturally containing fine clay particles.

Keywords: Heterogeneous Fenton; magnetic nanocomposite microspheres; beidellite clay; magnetic selective sorting; water-treatment

ملخص

تم تركيب الميكروكريات المغناطيسية المركبة من نانوجزيئات الماغيمت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) مكبسلة داخل السيليس ($\text{MS de } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) ومن ثم تم اختبارها كمحفز غير متجانس لتفاعل « Fenton » قابل للفصل مغناطيسيًا في معلقات البيديليت (la beidellite) في وجود الميثيل البرتقالي كملوث نموذجي. تمت دراسة خصائص المحفز بشكل كامل عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح و المجهر الإلكتروني النافذ (MEB و TEM)، القياس المغناطيسي، حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي UV-Vis-NIR وحجم ادمصاص N_2 و CO_2 . كما تمت دراسة الطين بالتحليل العنصري EDX (التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة من الطاقة)، XRD و TEM. بسبب القابلية المغناطيسية العالية، يتم استرداد المحفز بسهولة من معلقات الطين عن طريق فرز مغناطيسي انتقائي، حتى في المعلقات التي تحتوي على تركيز جد عالي من الطين. ازدادت سرعة أكسدة الميثيل البرتقالي بواسطة تفاعل « Fenton » بشدة في معلقات الطين مقارنة بالوسط المائي، مما يدل على وجود تأثير تحفيز تآزري (Effet catalytique synergique) بين المحفز و الطين. تمت دراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة على التفاعل، مثل وجود مثبطات لبعض الأنواع من عناصر الأكسجين التفاعلية (Reactive Oxygen Species ROS)، حموضة الوسط، تركيز المحفز، تركيز H_2O_2 و كمية الطين في الوسط. على عكس ما لوحظ في الوسط المائي، لم يكن توليد جذور الهيدروكسيل $\text{OH}^\bullet$ عبر آلية Haber-Weiss هو المسار الوحيد المسؤول عن أكسدة الميثيل البرتقالي في معلقات البيديليت. لاحظنا أيضًا أن التأثير التآزري أكثر وضوحًا عند قيم الحموضة القريبة من الحياد والكميات المنخفضة من H_2O_2 والطين. بالإضافة إلى ذلك، فإن النشاط الثابت للمحفز لمدة خمس دورات متتالية بالإضافة إلى معدل رشح الحديد المنخفض يجعله مرشحًا مثاليًا للتطبيق كمحفز مغناطيسي غير متجانس لتفاعل « Fenton » لمعالجة المياه الملوثة، خاصة بالنسبة للمياه السطحية، المياه الجوفية أو الأرواحال التي تحتوي بشكل طبيعي على جزيئات دقيقة من الطين.

الكلمات المفتاحية: تفاعل « Fenton » غير المتجانس، الميكروكريات المغناطيسية المركبة من نانوجزيئات ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)، طين البيديليت، الفرز الانتقائي المغناطيسي، معالجة المياه.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de recherche en Génie Chimique et Environnement (LGCES), de l'université 20 Août 1955-Skikda, en collaboration avec le Laboratoire de Physico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), du Campus Pierre et Marie Curie - Sorbonne université.

J'exprime mes sincères remerciements à mon directeur de thèse le Professeur **Mohamed Salah MEDJRAM**, directeur du Laboratoire (LGCES) et responsable de la formation Doctoral en Génie chimique, option matériaux et environnement, pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et critiques. Merci Monsieur pour toutes nos discussions scientifiques fructueuses et pour la confiance totale que vous m'avez accordée durant ces années de thèse. A mon nom et aux noms de tous les doctorants du laboratoire, veuillez bien recevoir ici l'expression de notre plus vive reconnaissance pour la bienveillance, la gentillesse et le respect avec lesquels vous nous avez traités pendant notre parcours doctoral.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Sébastien ABRAMSON**, Maître de Conférences (HDR) à Sorbonne Université. Pour son encadrement de mes stages de recherche au laboratoire PHENIX et pour son temps précieux qu'il a sacrifié pour assurer le bon déroulement de mes manipulations. Merci Monsieur de me faire découvrir le monde des nanoparticules magnétiques et pour l'aide précieuse que vous m'avez apporté pour la rédaction et la publication de mon article. J'exprime ma profonde reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour faciliter ma venue à Paris et m'aider à passer mes séjours dans de bonnes conditions, sachez que vous avez contribué indirectement à me faire vivre la meilleure expérience scientifique et humaine de ma vie.

Je tiens à remercier monsieur le Professeur **Fayçal DJAZI** de l'université de Skikda, pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de ma soutenance de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Monsieur **Abdelhak GHEID**, Professeur à Université de Souk-Ahrass, Madame **Ferial KRID**, MCA à l'université de Skikda et Madame **Zoubida MARSA**, MCA à l'université de Skikda pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire de recherche (LGCES), aux ingénieurs et techniciens des laboratoires pédagogiques et du hall technologique leur aide et leur gentillesse et aux enseignants du département de Pétrochimie et Génie des Procédés pour tout le savoir qu'ils m'ont transmis.

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe CIN (Colloïdes INorganiques) du laboratoire PHENIX, pour leur aide et pour tous les bons moments que j'ai pu passer durant mes trois stages à Paris.

Et en fin, un grand merci à Monsieur **Essaïd BOUSSOUF** pour sa contribution directe dans la préparation de cette thèse, merci pour toutes nos longues discussions et pour vos critiques objectives, merci encore pour votre aide dans la rédaction de tous mes rapports. C'est grâce à vous que j'ai appris à travailler avec efficacité et rigueur, non seulement par vos conseils (et instructions) mais principalement par le fait que vous étiez le bon exemple à suivre.

Dédicace

« Celui qui mène un chemin pour le savoir, Dieu lui facilite un chemin pour le Paradis ».....Le Prophète Mohamed

A tous ceux qui m'ont accompagné et soutenue sur ce chemin, je dédie cette thèse,

A toi Papa ! (Essaïd BOUSSOUF)

Pour ce que tu es pour moi

(le verbe au présent, car tu es là et tu ne sera jamais un souvenir pour moi)

Pour ton dernier regard plein de fierté, pour ton dernier bisou sur ma joue....

Pour ton dernier sourire.....

Je l'ai fait papa ! je l'ai fait....

A toi maman ! (Massika HAMDELLOU)

(et le mot devrait être suffisant en soi)

Pour tout ce que tu as fait et tu fait pour nous

Pour voir la fierté dans tes beaux yeux

Je continuerai encore et encore à te faire rire..... promis

A vous : Walida, Isma, Raouf, Imène et Wassila !

Merci l'équipe d'être toujours là quand il faut

Je ne doute même pas que je sois rien sans vous

Aux petits schtroumpfs de la famille : Adam, Jana, Rana, Med Siradj, Sama et Lina.

Qui ont, depuis l'an 2009, donné un goût nouveau à ma vie

A Riadh, Rima et Reda

A tous mes amis

Et à toute personne qui a essayé, un jour, de dessiner un sourire sur mon visage....merci

Ibtissam

Listes des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1.	Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1	6
Figure I.2.	(A) Mouvement orbital d'un électron de moment angulaire ($L = m v R$), qui produit un moment magnétique μ_l ; (B) Mouvement de spin d'un électron de moment angulaire S qui produit un moment magnétique μ_s	8
Figure I.3.	Structure d'une maille cristalline de la magnétite	13
Figure I.4.	Stabilité colloïdale des ferrofluides : (A) Ferrofluide ionique non citaté. (B) Ferrofluide ionique citaté	14
Figure I.5.	Stabilité colloïdale d'un ferrofluide surfacté	15
Figure I.6.	(A) nanocomposites magnétiques (a) = « coeur-coquille » (b) = « multicoeurs » ; (B) différentes répartitions des NP magnétiques dans la matrice continue (a) Isotrope et bien dispersées, (b) Isotrope avec petits agrégats, (c) Chaînes avec orientation particulière (d) Démixée	16
Figure I.7.	Schéma du procédé de séparation magnétiquement assistée.....	31
Figure I.8.	Schéma du procédé de séparation par tri magnétique sélectif	32
Figure I.9.	Schémas de (A) La filtration magnétique de type HGMS (High Gradient Magnetic Separation) ; (B) La filtration magnétique de type LGMS (Low Gradient Magnetic Separation)	33
Figure I.10.	Schémas d'un Lit fluidisé magnétiquement assistée	33
Figure I.11.	Schéma du procédé d'ensemencement-séparation magnétique (floculation magnétique)	34

Chapitre II

Figure II.1.	Schématisation de la structure de la couche tétraédrique. (1) O^{2-} apical ; (2) Cavité tétraédrique ; (3) O^{2-} basal.....	51
Figure II.2.	Schématisation de la structure de la couche octaédrique. (1) O^{2-} ou OH^- ; (2) Cavité octaédrique	51
Figure II.3.	Structure cristallographique des smectites.....	53

Chapitre III

Figure III.1. Schéma des étapes de la synthèse des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) stabilisées en milieu acide	66
Figure III.2. Structure tribloc de type A-B-A de l'Arlacel P135	68
Figure III.3. Dépendance des vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH	70
Figure III.4. Les étapes principales de la synthèse des microsphères de silice magnétiques ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)	71
Figure III.5. Protocole de purification et de tri en tailles des smectites.....	72
Figure III.6. Spectre EDX et résultats de l'analyse élémentaire (en insert) des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	74
Figure III.7. Courbes d'analyse thermique ATG-ATD pour les MS $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	75
Figure III.8. Courbes d'aimantation: (1) NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et (2) MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ En insert : (A) photographie montrant la dispersion aqueuse des NP en présence d'un gradient de champ magnétique obtenu avec un aimant en ferrite; (B) photographie montrant la suspension aqueuse des MS après une minute en présence d'un aimant Nd-Fe-B.....	76
Figure III.9. (A) Image en MET des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (B) Histogramme de répartition en taille des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	77
Figure III.10. (A) Image MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ par MEB (B) Image MET des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (C) Histogramme de répartition en taille des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	78
Figure III.11. Diffractogrammes des rayons X (1) NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et (2) MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	79
Figure III.12. Spectres UV-Vis-NIR de (a) NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et (b) MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	80
Figure III.13. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K pour (a) les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les MS $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) après calcination et (c) avant calcination.....	81
Figure III.14. Isotherme d'adsorption du CO_2 à 273K des MS $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	82
Figure III.15. Spectre EDX et résultats de l'analyse élémentaire de la beidellite	83
Figure III.16. (A) Image en MET des plaquettes de la beidellite, (B) Histogramme de répartition en taille des particules de la beidellite	84
Figure III.17. Diffractogramme des rayons X de la beidellite.....	85
Figure III.18. Spectres de diffusion des différentes suspensions étalons de la beidellite	87
Figure III.19. Courbe d'étalonnage de la beidellite à 650 nm	87
Figure III.20. Clichés MET de : (A) la nontronite, (B) la kaolinite et (C) l'illite.....	89

Chapitre IV

Figure IV.1. (A) Photographie des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sans aimant: dispersées dans de l'eau (à gauche), dispersée dans une suspension de beidellite à 5 g de L^{-1} (à droite) ; (B) photographie des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ après cinq minutes près d'un aimant Nd-Fe-B (tri magnétique): dispersé dans de l'eau (gauche), dispersé dans une suspension de beidellite à 5 g L^{-1} (droite).....	95
Figure IV.2. (A) MS dispersées dans de l'eau observées au microscope optique; (B) MS dispersées dans de l'eau observées au microscope optique en présence d'un champ magnétique de 500 Gauss; (C) MS dispersées dans une suspension de beidellite observées au microscope optique; (D) MS dispersées dans une suspension de beidellite observées au microscope optique en présence d'un champ magnétique de 500 Gauss.....	97
Figure IV.3. Concentration des MS restantes dans le surnageant après la séparation magnétique en fonction de la concentration en argile	99
Figure IV.4. Images MEB de: (A) mélange de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS et de l'argile avant la séparation; (B) suspension d'argile après la séparation magnétique; (C) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS après la séparation magnétique; (D) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS après séparation magnétique et lavage à l'eau.....	101
Figure IV.5. (A) Observation au MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pures et les cartes EDX associées : (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer	102
Figure IV.6. (A) Observation au MEB du mélange MS-d'argile avant la séparation et cartes EDX associées : (B) d'oxygène, (C) d'aluminium, (D) de silicium et de fer (E).....	102
Figure IV.7. (A) Observation au MEB du surnageant d'argile récupéré après la séparation magnétique et les cartes EDX associées de (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer	103
Figure IV.8. (A) Observation au MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ récupérées après la séparation magnétique et les cartes EDX associées: (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer	103
Figure IV.9. (A) Observation au MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ récupérées et lavées après la séparation magnétique et les cartes EDX associées : (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer	104

Chapitre V

Figure V.1. Cinétique d'adsorption du MO sur l'argile, sur les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et sur l'argile et les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en même temps	111
--	-----

Figure V.2. Influence de la concentration de l'argile sur (A) les cinétiques, (B) les vitesses initiales de dégradation du MO par réaction de Fenton en présence de MS.....	112
Figure V.3. (A) Courbes cinétiques pour la dégradation du MO par réaction de Fenton (1) sans le catalyseur et sans l'argile; (2) argile; (3) catalyseur; (4) catalyseur et argile (B) vitesses initiales correspondantes.....	113
Figure V.4. Reproductibilité des cinétiques de décoloration du MO par les MS de γ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (A) en phase aqueuse (B) en suspension d'argile.....	115
Figure V.5. Reproductibilité des paramètres cinétiques de dégradations (DY et v_0) du MO par les MS de γ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ (A) en phase aqueuse (B) en suspension d'argile.....	116
Figure V.6. Evolution spectrale UV-Vis de la dégradation du MO au cours de la réaction Fenton en présence des MS dans une suspension de beidellite à 15 g L ⁻¹ (A) MO restant en solution (facteur de dilution = 13) (B) MO adsorbé sur l'argile (facteur de dilution = 33) et (C) courbes cinétiques correspondantes	117
Figure V.7. (A) Courbes cinétiques de la minéralisation du MO et (B) rendements de minéralisations correspondants à 24 h	119
Figure V.8. Courbes cinétiques de la décomposition du H ₂ O ₂	120
Figure V.9. Influence de la présence de 2-propanol sur : (A) les cinétiques, (B) les vitesses initiales de dégradation du MO, et influence de la présence du chloroforme sur : (C) les cinétiques, (D) les vitesses initiales de dégradation du MO par réaction de Fenton en présence de MS	124
Figure V.10. Influence du pH initial sur les cinétiques de dégradation du MO, (A) MS; (B) MS et argile; (C) argile. (D) Les vitesses initiales correspondantes	126
Figure V.11. Influence de la concentration initiale du H ₂ O ₂ sur les cinétiques de dégradation du MO par la réaction Fenton (A) en phase aqueuse ; (B) en suspension d'argile. (C) Les vitesses initiales correspondantes	127
Figure V.12. Influence de la concentration du catalyseur sur les cinétiques de dégradation du MO par la réaction Fenton (A) en phase aqueuse ; (B) en suspension d'argile. (C) les vitesses initiales correspondantes	129
Figure V.13. Influence de la nature d'argile sur les cinétiques de dégradation du MO par la réaction Fenton (A) en suspension d'argile (B) en suspension d'argile et de catalyseur. (C) Les vitesses initiales correspondantes.....	131
Figure V.14. Comparaison des paramètres de réutilisation pour cinq tests consécutifs du catalyseur MS. Courbes cinétiques : (A) en phase aqueuse et (B) en suspension d'argile. (C)	

Rendements de décoloration (DY) (pris à $t = 4$ h et $t = 3$ h, pour la suspension aqueuse et la suspension d'argile, respectivement). (D) Taux de décoloration initiaux (v_0).....	133
Figure V.15. Images MEB du catalyseur MS après les cinq tests consécutifs (A) dans de l'eau; (B) dans la suspension d'argile	135
Figure V.16. Réutilisation MS dans une suspension d'argile à 30 g L^{-1} (A) courbes cinétiques) (B) Rendements de décoloration (DY) pris à $t = 3$ h et taux de décoloration initiaux (v_0).....	135

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Différentes valeurs de la susceptibilité magnétique (χ) en fonction de type du matériau magnétique	10
Tableau I.2. Réactions principales de Fenton.....	20
Tableau I.3. Différentes variantes de la réaction de Fenton	21
Tableau I.4. Aperçu sur l'application de catalyseurs magnétiques pour l'élimination des polluants organiques	24
Tableau I.5. Aperçu sur l'application du procédé Fenton pour l'élimination des polluants organiques dans les boues et les sols	25
Tableau I.6. Exemples de nanoparticules magnétiques employées dans la littérature pour le traitement des eaux turbides et des sols	29

Chapitre II

Tableau II.1. Classification des phyllosilicates	52
Tableau II.2. La capacité d'échange cationique CEC de certaines argiles	55
Tableau II.3. Exemples d'argiles pontées par le fer utilisées comme catalyseurs hétérogènes pour la décomposition de divers composés organiques via des réactions de type Fenton	57
Tableau II.4. Exemples d'argiles modifiées par imprégnation du fer utilisées comme catalyseurs hétérogènes de type Fenton	59

Chapitre III

Tableau III.1. Les formules brutes, les tailles ainsi que les capacités d'échange cationique de la nontronite, de la kaolinite et de l'illite	88
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1. Nature des échantillons préparés pour l'analyse MEB-EDX.....	100
---	-----

Chapitre V

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques du méthylorange	108
Tableau V.2. Taux initiaux de décoloration (v_0), rendements de décoloration (DY) à 1 h 30, rendements de minéralisation (MY) à 24 h et pourcentages de fer lixivié (Fe_L) à 4 h pour les tests standard	114

Liste des tableaux

Tableau V.3. Influence du type d'argile sur les taux initiaux de décoloration (v_0) et de rendement de décoloration (DY) à 1 h 30	132
Tableau V.4. Taux de lixiviation des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pour chaque cycle d'essais de réutilisation	134

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques et procédés magnétiquement assistés pour le traitement des milieux aqueux turbides et des boues contaminés

I.1. Introduction.....	5
I.2. Les nanomatériaux magnétiques	5
I.2.1. Définitions	5
I.2.1.1. Généralités sur les nanomatériaux	5
I.2.1.2. Nanomatériaux magnétiques	7
I.2.1.3. Bases simplifiées du magnétisme et de la séparation magnétique des matériaux	7
I.2.2. Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer pour la catalyse	10
I.2.2.1. Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer	11
I.2.2.2. Structure des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer	12
I.2.2.3. Techniques de stabilisation de la surface des nanoparticules magnétiques	13
I.2.3. Les matériaux nanocomposites magnétiques	15
I.2.3.1. Types de nanocomposites magnétiques	15
I.2.3.2. Méthodes de synthèse des nanocomposites magnétiques.....	17
I.2.3.3. Applications des nanocomposites magnétiques dans les technologies de l'environnement.....	18
I.3. Nanomatériaux magnétiques en procédé Fenton	18
I.3.1. Généralités sur le procédé Fenton	18
I.3.1.1. Historique de la réaction Fenton	18
I.3.1.2. Différents types du procédé Fenton	21
I.3.1.3. Limites du procédé Fenton homogène classique et avantages des systèmes hétérogènes	22
I.3.2. Catalyseurs hétérogènes magnétiques en procédé Fenton.....	23

I.3.2.1. Catalyseurs hétérogènes magnétiques pour le traitement des eaux polluées ...	23
I.3.2.2. Catalyseurs Fenton pour la dépollution des boues et des milieux turbides	25
I.3.2.3. Nanocatalyseurs magnétiques pour le traitement des boues et des milieux turbides.....	28
I.4. L'utilisation de champs magnétiques dans le traitement de l'eau et des boues	30
I.4.1. Les procédés de séparation solide-liquide magnétiquement assistés.....	30
I.4.1.1. Séparation magnétiquement assistée	31
I.4.1.2. Tri magnétique sélectif.....	32
I.4.1.3. Filtration magnétique	32
I.4.1.4. Lit fluidisé magnétiquement assisté	33
I.4.1.5. Ensemencement-séparation magnétique (floculation magnétique)	34
I.4.2. Procédés de traitement de l'eau activés par champ magnétique.....	35
I.4.2.1. Activation de la précipitation par champ magnétique	35
I.4.2.2. Activation de l'adsorption par champ magnétique.....	35
I.4.2.3. Activation de l'activité catalytique par champ magnétique	35
I.5. Conclusion.....	36
I.6. Références	37

Chapitre II : Généralités sur les argiles

II.1. Introduction	50
II.2. Rappels sur la structure des argiles	50
II.2.1. Structure de base	50
II.2.1.1. La couche tétraédrique.....	51
II.2.1.2. La couche octaédrique	51
II.2.2. Classification des Phyllosilicates	52
II.2.3. Les Phyllosilicates 2:1 (TOT)	53
II.2.4. Capacité d'échange cationique (CEC)	54
II.2.5. Hydratation et gonflement des smectites.....	55
II.3. Application des argiles dans le procédé Fenton.....	55

II.3.1. Les argile naturelles brutes comme catalyseurs Fenton	56
II.3.2. Les argile modifiées comme supports catalytiques en procédé Fenton	56
<i>II.3.2.1. Argiles modifiées par pontage.....</i>	<i>56</i>
<i>II.3.2.1. Argiles modifiées par imprégnation</i>	<i>58</i>
II.4. Conclusion.....	60
II.5. Références	91

Deuxième partie : Préparation et application du nanomatériau

Chapitre III : Procédures de préparation et caractérisations du catalyseur et des suspensions d'argile

III.1. Introduction	64
III.2. Partie expérimentale.....	64
III.2.1. Réactifs de départ.....	64
III.2.2. Synthèse du nanomatériau magnétique	64
<i>III.2.2.1. Synthèse des nanoparticules de maghémite (γ-Fe₂O₃)</i>	<i>64</i>
<i>III.2.2.2. Synthèse des microsphères de silice magnétiques nanocomposites MS de γ-Fe₂O₃/SiO₂</i>	<i>66</i>
III.2.3. Purification et tri en taille de la beidellite	71
<i>III.2.3.1. Purification de la beidellite.....</i>	<i>71</i>
<i>III.2.3.1. Tri en taille de la beidellite</i>	<i>72</i>
III.3. Caractérisation des matériaux.....	73
III.3.1. Caractérisation du catalyseur (microsphères de γ-Fe₂O₃/SiO₂)	73
<i>III.3.1.1. Dosage du fer par EDX</i>	<i>73</i>
<i>III.3.1.2. Thermogravimétrie ATG-ATD.....</i>	<i>74</i>
<i>III.3.1.3. Magnétométrie</i>	<i>75</i>
<i>III.3.1.4. Morphologie</i>	<i>77</i>
<i>III.3.1.5. Diffraction des rayons X.....</i>	<i>79</i>
<i>III.3.1.6. Spectroscopie UV-Vis-NIR.....</i>	<i>80</i>
<i>III.3.1.7. Surface spécifique et porosité</i>	<i>81</i>
III.3.2. Caractérisation de l'argile.....	83

III.3.2.1. Analyse élémentaire EDX de la beidellite	83
III.3.2.2. Morphologie (TEM) de la beidellite	84
III.3.2.3. Diffraction des rayons X de la beidellite	84
III.3.2.4. Capacité d'échange cationique (CEC) de la beidellite	85
III.3.2.5. Analyse quantitative de l'argile par spectroscopie UV-Vis de la beidellite ..	86
III.3.2.6. Caractérisation concise de la nontronite, de la kaolinite et de l'illite	88
III.4. Conclusion	89
III.5. Références.....	91
 Chapitre IV : Efficacité de la séparation magnétique sélective des MS de γ-$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans les suspensions d'argile	
IV.1. Introduction	94
IV.2. Observation de la séparation magnétique par microscopie optique	94
IV.2. 1. Procédure expérimentale.....	95
IV.2. 2. Résultats et discussions	95
IV.3. Etude de l'influence de la concentration de l'argile sur la séparation magnétique	97
IV.3. 1. Procédure expérimentale	98
IV.3. 2. Résultats et discussions	98
IV.4. Observation de la séparation magnétique par MEB et MEB-EDX	99
IV.4. 1. Procédure expérimentale	99
IV.4. 2. Résultats et discussions	100
IV.5. Conclusion	105
IV.6. Références.....	106

**Chapitre V : Activité catalytique des MS de γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans la
dégradation du méthylorange**

V.1. Introduction	107
V.2. Tests d'activité catalytique.....	107
V.2.1. Polluant modèle	107
V.2.2. Protocole expérimental	108
V.2.3. Cinétiques d'adsorption.....	110
V.2.4. Effet de la présence d'argile sur l'oxydation catalytique du MO.....	111
V.2.5. Tests de reproductibilité des mesures de la cinétique de dégradation du MO	114
V.2.6. Etude de la contribution de l'adsorption dans l'élimination du MO	116
V.2.7. Effet de la présence d'argile sur la cinétique de minéralisation du MO	118
V.2.8. Suivi de la décomposition catalytique du H ₂ O ₂ au cours de la réaction	120
V.2.9. Effet de la présence des inhibiteurs de ROS sur la dégradation du MO	123
V.2.10. Effet du pH initial	125
V.2.11. Effet de la concentration initiale du H ₂ O ₂	127
V.2.12. Effet de la quantité de catalyseur	128
V.2.13. Effet de la composition de l'argile.....	130
V.2.14. Stabilité et réutilisation du catalyseur MS	132
V.2.15. Discussion sur un mécanisme possible pour l'effet synergique.....	136
V.3. Conclusion	138
V.4. Références.....	138
Conclusion générale	141
Annexes.....	143
Annexe I	143
Annexe II	145
Annexe III	147

Introduction générale

Introduction générale

Les ressources en eau douce de qualité sont en diminution dans de nombreuses régions du monde, non seulement en raison de l'augmentation des prélèvements et de la pollution croissante provoqués par la croissance démographique et économique, mais également du fait des changements climatiques dues au réchauffement climatique ("global warming"). La mise au point de nouvelles méthodes de traitements de l'eau efficaces et peu coûteuses est donc devenu un enjeu important, car elle peut contribuer à la préservation des ressources en eau.

Dans les domaines de l'eau potable et du traitement des eaux usées, les solides sous forme de particules fines ayant au moins une dimension nanométrique (comprise entre 1 et 100 nm) sont fréquemment employés dans les divers procédés unitaires du traitement de l'eau, qu'il s'agisse de potabilisation ou du traitement des effluents. Ils sont particulièrement utilisés en tant qu'adsorbants, agents flocculants, ou bien catalyseurs d'oxydation ou de réduction. Ils présentent l'avantage d'avoir une grande surface active accessible ce qui permet des procédés efficaces et rapides. Toutefois leur utilisation est limitée par la difficulté de leur récupération après traitement en vue de leur élimination ou de leur recyclage. Les méthodes traditionnelles de séparation, telles que la filtration, la décantation ou la centrifugation sont coûteuses, lentes et peuvent se révéler inefficaces. La difficulté à récupérer un solide ajouté est fortement amplifiée lorsqu'il est nécessaire de traiter des effluents contenant déjà de particules fines. Dans ce cas il est en effet très difficile d'obtenir une récupération sélective des particules ajoutées pour le traitement. Cette situation peut se retrouver par exemple lors du traitement des eaux souterraines, des boues, des sédiments ou des échantillons de sol contaminés [1–3].

Dans certains sites tels que les friches industrielles, les décharges ou les lieux d'épandage agricole, les sols peuvent être contaminés par des concentrations élevées de polluants organiques divers comme des pesticides, des solvants chlorés ou des hydrocarbures. Pour éviter la pollution des nappes phréatiques et des cultures environnantes, Il est souvent nécessaire de décontaminer ces sols [4]. Les techniques de traitement de sol les plus connues consistent à extraire des le sol, à y ajouter de l'eau afin d'obtenir une suspension solide-liquide, puis à additionner un catalyseur ou un adsorbant qui permettra la dégradation ou la récupération des polluants [1,5]. Des composés très toxiques et très stables comme les polychlorobiphényles (PCB) peuvent également être trouvés dans les sédiments des fonds des lacs ou des rivières. Il est possible de les éliminer en ajoutant un catalyseur ou un adsorbant sur le sédiment après l'avoir extrait [3,6]. Certains effluents industriels se présentant sous

forme de boues très chargées en polluants organiques toxiques et non biodégradables doivent aussi être traités de la même manière [2,7]. Dans tous les cas, le catalyseur ou l'adsorbant hétérogène étant additionné à une suspension solide-liquide, son recyclage et son éventuelle réutilisation peuvent être empêchés par la difficulté de le séparer du reste de la phase solide.

Pour résoudre ce problème, une solution efficace peut consister à ajouter des solides à forte susceptibilité magnétique car ils sont facilement récupérables grâce à l'utilisation d'un gradient de champ magnétique obtenu avec un aimant ou un électro-aimant. Ces solides peuvent donc être récupérés sélectivement par décantation ou filtration assistée magnétiquement. Le tri magnétique est une technique très ancienne qui, en raison de sa simplicité a pu être utilisée dans de nombreux domaines pour séparer les particules magnétiques des particules non magnétiques dans des suspensions colloïdales.

Dans ce travail de thèse, nous envisageons de surmonter le problème de récupération du solides ajouté grâce à l'utilisation de microsphères nanocomposites de maghémite/silice (MS de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en tant que catalyseur de Fenton hétérogène magnétiquement séparable dans des suspensions colloïdales contenant des particules fines qu'on retrouve largement dans les eaux de surfaces ou dans les boues de traitement provenant des sols. L'oxydation par la réaction Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancés (POA) les plus efficaces pour le traitement des rejets chargés en matières organiques, il se base sur la formation des espèces oxydantes très réactives suite à l'activation du peroxyde d'hydrogène par du fer ferreux [8]. Les microsphères de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ présentaient déjà une bonne activité catalytique sur divers polluants modèles en phase aqueuse simple [9]. Ici, nous étudierons d'abord comment la récupération du catalyseur par décantation magnétiquement assistée est influencée par la présence de l'argile, nous chercherons donc à montrer dans quelle condition il est possible de récupérer sélectivement le catalyseur par décantation magnétiquement assistée. Ensuite, nous comparerons son activité catalytique dans des suspensions aqueuses et dans des suspensions d'argile beidellitique sur un colorant modèle, le méthylorange (MO), et nous montrerons comment cette activité catalytique est modifiée dans cet environnement complexe.

Cette thèse est divisée en deux parties : la première partie est une revue de la littérature, elle contient deux chapitres. La deuxième partie est la partie expérimentale et elle contient trois chapitres.

➤ Dans le premier chapitre, nous effectuerons quelques rappels bibliographiques sur les nanomatériaux magnétiques, les méthodes de synthèse, l'utilisation des nanomatériaux et des procédés magnétiquement assistés dans la dépollution de l'eau et des milieux turbides et enfin l'utilisation de champs magnétiques dans l'amélioration des procédés de traitement.

➤ Dans le deuxième chapitre nous donnerons des généralités sur les argiles, leur structure, leur classification et leurs applications dans le procédé Fenton.

➤ Le troisième chapitre portera sur les méthodes expérimentales de la synthèse du catalyseur (MS de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la procédure de préparation des suspensions de l'argile utilisée (la beidellite). Les résultats des différentes caractérisations effectuées sur le catalyseur et l'argile seront également présentées.

➤ Dans le quatrième chapitre, une étude détaillée sur la séparation magnétique sélective du nanomatériau magnétique synthétisé dans des suspensions d'argile sera présenté. Des techniques d'analyse qualitatives et quantitatives seront utilisées afin d'étudier la faisabilité des expériences catalytiques en présence des particules d'argile et d'évaluer l'efficacité de la récupération du matériau catalytique magnétique ajouté.

➤ Quant au dernier chapitre, il sera consacré à l'application MS de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la dégradation du MO dans des suspensions d'argile. Nous comparerons leur activité catalytique dans des suspensions aqueuses pures et dans des suspensions aqueuses contenant des particules d'argile. Nous décrirons l'influence de l'argile sur la séparation magnétique et l'activité catalytique dans différentes conditions expérimentales (présence d'un inhibiteur de ROS, pH, concentration en H_2O_2 et catalyseur, concentration en argile...), ce qui nous permettra de proposer quelques pistes pour expliquer provisoirement les effets observés dus à la présence de l'argile.

Références

- [1] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, Eng. Geol. 60 (2001) 193–207.
- [2] S. V. Egazar'yants, V.A. Vinokurov, A. V. Vutolkina, M.Y. Talanova, V.I. Frolov, E.A. Karakhanov, Oil Sludge Treatment Processes, Chem. Technol. Fuels Oils. 51 (2015) 506–515.
- [3] U. Ghosh, R.G. Luthy, G. Cornelissen, D. Werner, C.A. Menzie, In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 1163–1168.

- [4] S. Abramson, Préparation de nanomatériaux magnétiques pour l'environnement. Synthèses éco-compatibles et application à des procédés de traitement de l'eau, thèse HDR, Sorbonne Université, (2018) 1-261
- [5] B. Floris, P. Galloni, F. Sabuzi, V. Conte, Metal systems as tools for soil remediation, *Inorganica Chim. Acta.* 455 (2017) 429–445.
- [6] A. Mercier, C. Joulain, C. Michel, P. Auger, S. Coulon, L. Amalric, C. Morlay, F. Battaglia-Brunet, Evaluation of three activated carbons for combined adsorption and biodegradation of PCBs in aquatic sediment, *Water Res.* 59 (2014) 304–315.
- [7] O. Sahu, Catalytic thermal pre-treatments of sugar industry wastewater with metal oxides: Thermal treatment, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 85 (2017) 379–387.
- [8] S. Parsons, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Water Intell. Online.* 4 (2015) 9781780403076–9781780403076.
- [9] N. Ferroudj, J. Nzimoto, A. Davidson, D. Talbot, E. Briot, V. Dupuis, A. Bée, M.S. Medjram, S. Abramson, Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 136–137 (2013) 9–18.

Première partie :
Synthèse bibliographique

**Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques
et procédés magnétiquement assistés pour
le traitement des milieux aqueux turbides
et des boues contaminés**

Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques et procédés magnétiquement assistés pour le traitement des milieux aqueux turbides et des boues contaminés

I.1. Introduction

L'eau, claire ou turbide, est une source majeure de survie sur cette planète. Sa conservation est donc une priorité. Avec l'augmentation de la demande, l'offre doit répondre à des normes spécifiques. Plusieurs techniques de purification ont été adoptées pour respecter ces normes. L'emploi de nanomatériaux magnétiques permet de dépolluer des eaux contaminées par différents polluants organiques et offre la possibilité de récupérer facilement le catalyseur ajouté même si l'eau traitée avait une grande turbidité. Le présent chapitre présente une série d'informations sur les nanomatériaux magnétiques, il explique les différents aspects du magnétisme des ces matériaux, leurs types, leur structure et leurs méthodes de synthèse. L'application des nanomatériaux magnétiques en tant que catalyseurs pour la décontamination des boues et des milieux aqueux turbides sera aussi présentée tout en introduisant la notion du « Tri magnétique sélectif ».

I.2. Les nanomatériaux magnétiques

I.2.1. Définitions

I.2.1.1. Généralités sur les nanomatériaux

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux (Figure I.1):

a. Les nano-objets: sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

- les nanoparticules: qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex [1], d'oxyde de zinc [2], de

fer [3] et de cérium [4], d'alumine [5], de dioxyde de titane [6], de carbonate de calcium [7], etc ;

- les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets: qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone [8], nanofibres de polyester [9], nanotubes de bore [10], etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm ;
- les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes: qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile [11], nano-plaquettes de sélénure de cadmium [12], etc.).

Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.

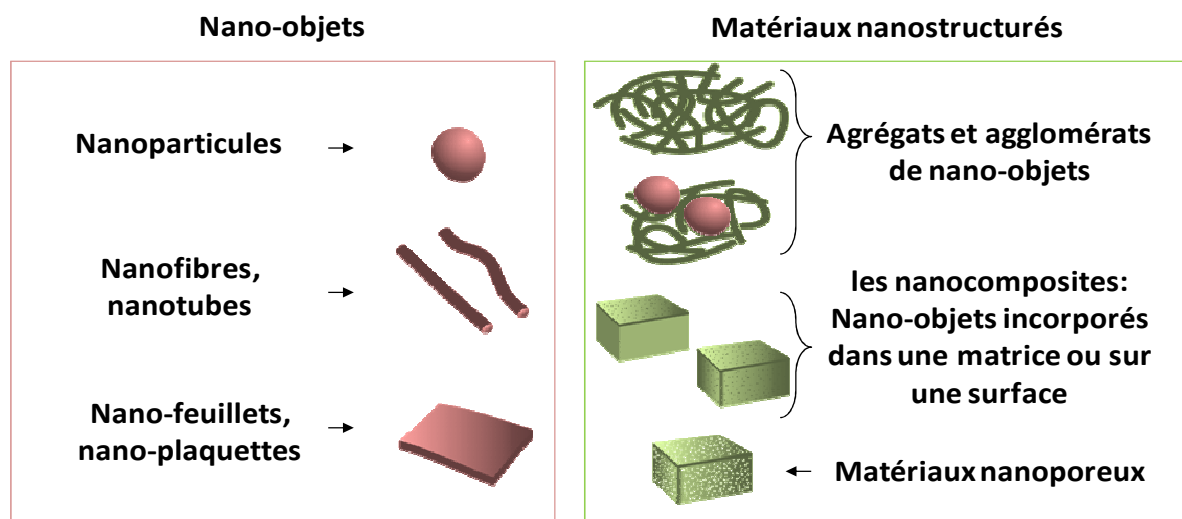


Figure I.1. Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1.

b. Les matériaux nanostructurés: qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles :

- Les agrégats et agglomérats de nano-objets: Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.

- Les nanocomposites: Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques [13], magnétiques [14,15], thermiques [16], etc.
- Les matériaux nanoporeux. Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique [17,18].

1.2.1.2. Nanomatériaux magnétiques

Un nanomatériau magnétique est un matériau constitué au moins partiellement d'une phase solide à forte susceptibilité magnétique, et qui possède au moins une phase, dont la continuité dans l'espace est comprise entre 1 et 100 nm sur au moins une dimension [19]. Les nanomatériaux magnétiques sont une classe de nanomatériaux très importante en raison des différentes applications de ses propriétés magnétiques uniques et réglables par rapport aux autres matériaux.

Ils ont l'avantage de posséder un moment magnétique et de pouvoir ainsi être stimulés à distance par des champs magnétiques. Ceci multiplie le nombre de leurs applications. Il existe de nombreuses voies de synthèse (par co-précipitation, décomposition thermique, en microémulsion ou par synthèse hydrothermale) pour produire des particules magnétiques aux formes variées (sphérique, cubique, cylindrique, en étoile ...) avec différentes compositions et enrobages possibles [20]:

- Les oxydes métalliques, tels que Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ou CoFe_2O_4 sont couramment utilisés.
- Les métaux purs (état d'oxydation 0) comme le fer, le cobalt et le nickel forment des particules possédant une forte aimantation. Elles sont cependant facilement oxydées ce qui provoque la perte ou diminution de leurs propriétés magnétiques.
- Des alliages tels que CoPt_3 et FePt .

1.2.1.3. Bases simplifiées du magnétisme et de la séparation magnétique des matériaux

Le magnétisme est l'une des interactions fondamentales de la physique, il est utilisé pour caractériser la phase magnétique des matériaux. Dans les solides, le magnétisme découle principalement des mouvements des électrons au niveau atomique. En effet, le moment

dipolaire magnétique total d'un atome provient du mouvement de rotation orbitale et de spin (rotation sur lui-même) de chacun des électrons. Le premier type de mouvement, de rotation orbitale, est facilement expliqué par la mécanique classique. Un électron de charge "-e" en orbite sur un cercle de rayon "R" autour d'un noyau d'atome engendre un moment magnétique orbital μ_l (Eq. I.1) égal à:

$$\mu_l = -eL/(2m) \quad (\text{J T}^{-1} \text{ ou A m}^2) \quad (\text{Eq. I.1})$$

Avec $L = m v R \quad (\text{J s}) \quad (\text{Eq. I.2})$

où:

-e : Charge de l'électron en rotation.

L : Moment cinétique orbital (moment angulaire)

m : Masse de l'électron en rotation

v : Vitesse de rotation.

R: rayon de la trajectoire circulaire de l'électron autour d'un noyau d'atome.

On constate donc que le rapport du moment magnétique sur le moment angulaire est une constante et que les deux moments sont de sens opposé (Figure I.2.A).

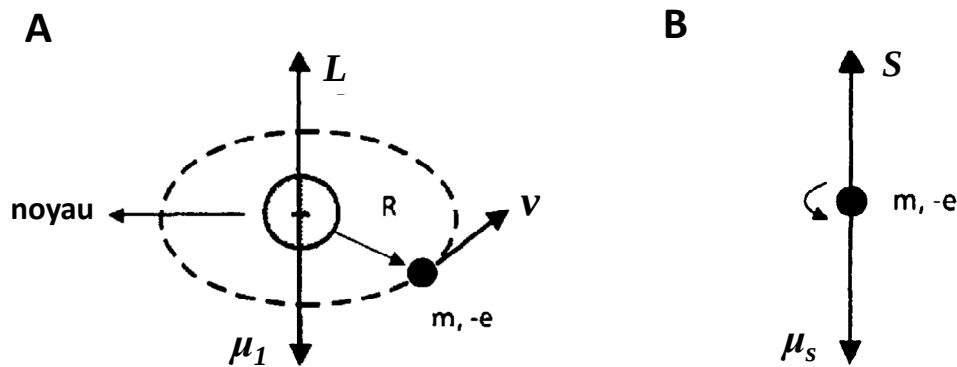


Figure I.2. (A) Mouvement orbital d'un électron de moment angulaire ($L = m v R$), qui produit un moment magnétique μ_l ; **(B)** Mouvement de spin d'un électron de moment angulaire S qui produit un moment magnétique μ_s .

L'électron possède de plus un mouvement de rotation sur lui-même (Figure I.2.B) qui crée un autre moment dipolaire magnétique s'ajoutant à celui provenant de son mouvement orbital. Le moment magnétique de "Spin" μ_s est égal à :

$$\mu_s = -e S / m \quad (\text{J T}^{-1} \text{ ou } \text{A m}^2) \quad (\text{Eq. I.3})$$

où:

S : Moment angulaire axial de l'électron.

Les moments magnétiques des atomes d'un matériau s'influencent les uns les autres, ce qui va impliquer différents types de comportements magnétiques dont les quatre principaux types de comportement sont : le paramagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme (les définitions de ces comportements sont fournies dans l'annexe I) [19].

La susceptibilité magnétique d'un matériau est définie comme étant le rapport de l'aimantation du matériau M et champ magnétique extérieur H (relation (Eq I.4))

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{Eq. I.4})$$

En présence d'un champ magnétique H , les matériaux dit « magnétiques » vont développer une aimantation M importante et auront donc une susceptibilité magnétique élevée. Ils présenteront alors un certain nombre de comportements spectaculaires, tels que le fait d'être fortement attirés par un aimant ou dans certains cas de posséder une aimantation permanente [19]. Ces effets sont liés à la valeur élevée du vecteur induction magnétique $\vec{B}$ qui est la résultante du vecteur aimantation $\vec{M}$ et vecteur du champ magnétique $\vec{H}$. On a :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{Eq. I.5})$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide ($\mu_0 = 4 \pi 10^{-7} \text{ T m A}^{-1}$).

La séparation magnétique est basée sur l'application d'un gradient de champ magnétique qui permet de récupérer sélectivement un matériau caractérisé généralement par une susceptibilité magnétique élevée.

La force magnétique $\vec{F}_m$ subie par une particule en présence d'un champ magnétique extérieur $\vec{H}$ s'écrit :

$$\vec{F}_m = \vec{\nabla} (\vec{\mu}_t \cdot \vec{B}) \quad (\text{Eq. I.6})$$

Où $\vec{\mu}_t$ est le moment magnétique total de la particule. Cette relation se simplifie en [19]:

$$F_m = \mu_0 V \chi H \frac{dH}{dx} \quad (\text{N= m kg s}^2) \quad (\text{Eq. I.7})$$

F_m est directement proportionnelle à la susceptibilité magnétique de la particule. Pour observer une force magnétique suffisamment importante pour séparer les particules du milieu (ou les suspendre dans un débit d'effluent élevé) il est nécessaire que χ soit élevé. Le tableau ci-dessous donne les différentes valeurs de χ en fonction des différents types de magnétisme existant dans les matériaux [21].

Tableau I.1. Différentes valeurs de la susceptibilité magnétique (χ) en fonction de type du matériau magnétique [21].

Type	χ	Comportement du matériau	Exemple du matériau
Diamagnétisme	-10^{-4} à -10^{-5}	$\chi < 0$ et petite, indépendante du champ extérieur; le matériau est expulsé du champ magnétique extérieur.	Polymères organiques, C, SiO ₂ ...
Paramagnétisme Antiferromagnétisme	10^{-5} à 10^{-3}	$\chi > 0$ et petite, indépendante du champ extérieur; le matériau est légèrement attiré vers le champ magnétique extérieur.	Al, Mg, α -Fe ₂ O ₃ ...
Ferromagnétisme Ferrimagnétisme Superparamagnétisme	10^2 à 10^5	$\chi > 0$ et grande, dépendante du champ extérieur; le matériau est très fortement attiré vers le champ magnétique extérieur.	Fe, Co, Ni, Fe ₃ O ₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , CoFe ₂ O ₄ ...

La forte susceptibilité magnétique d'un matériau est le plus souvent liée à la présence partielle ou totale d'une phase cristalline ferromagnétique ou ferrimagnétique à température ambiante. Ces phases comprennent essentiellement certaines variétés d'oxyde de fer (maghémite γ -Fe₂O₃, magnétite Fe₃O₄), certains oxydes mixtes de fer (ferrites) et certains éléments de transition au $d_0 = 0$ (fer, cobalt, nickel).

I.2.2. Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer pour la catalyse

L'utilisation de nanoparticules inorganiques a débuté très tôt par leur utilisation en tant que catalyseur. Cette utilisation est le plus souvent basée sur des nanoparticules de métaux de

transition comme catalyseurs [22]. Les premières nanoparticules utilisées comme supports pour les catalyseurs ont été des colloïdes d'or sous la forme de structure cœur-coquille. Les clusters d'atomes d'or (dans une gamme allant de 1-100 nm de diamètre) sont instables et tendent à s'agréger en formant des matériaux insolubles, mais deviennent très stables une fois passivés à l'aide d'une monocouche de molécules organiques, généralement greffée à la surface via une liaison Au-S [23].

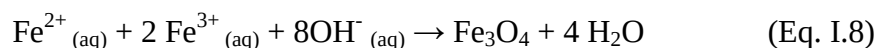
Depuis, des nanoparticules de nature variée ont été utilisées et ont été l'objet de nombreuses études. Celles-ci ont montré que leur haute activité est reliée en particulier à leur forme, leur composition, leur taille ainsi qu'à l'état de leur surface [24]. L'utilisation des catalyseurs de taille nanométrique augmente, en effet, dramatiquement la surface d'exposition du catalyseur, se rapprochant ainsi de la catalyse homogène [25]. Mais, rapidement les nanoparticules magnétiques sont apparues comme la solution la plus prometteuse face aux divers problèmes rencontrés lors de la séparation pour le recyclage.

Nous nous limitons dans ce travail aux nanoparticules d'oxyde de fer ferrimagnétique constituées d'une seule phase à forte susceptibilité magnétique, principalement la magnétite (Fe_3O_4) et la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (ces nanoparticules possèdent donc habituellement un comportement superparamagnétique à $T=298\text{K}$), et aux nanocomposites magnétiques biphasiques, constitués de NP magnétiques entourées d'une matrice continue non magnétique.

1.2.2.1. Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer

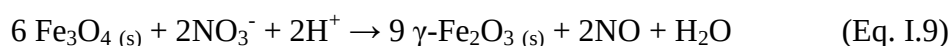
Historiquement, les NP de magnétite ont été synthétisées selon deux voies. La première consistait à effectuer un broyage à partir d'un minerai de magnétite jusqu'à l'obtention de particules de très petites taille. S. Papell utilisaient en 1963 cette méthode pour préparer un liquide combustible magnétique utilisable dans l'apesanteur [26]. Il s'agissait d'une suspension de NP de Fe_3O_4 obtenue par broyage de minerai dans du kérosène. En raison de leur grande taille, la stabilité colloïdale des NP était mauvaise et limitée à des solvants apolaires. Même si ce procédé a par la suite été amélioré par R. Rosensweig et al. [27] il était donc nécessaire de mettre au point une méthode plus efficace, plus rapide et moins coûteuse.

La deuxième voie mise au point dans les années 1980 est la plus simple. Elle est basée sur la réaction de coprécipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en ajoutant une base (souvent NH_3) sous atmosphère inerte à température ambiante ou à température élevée en phase aqueuse selon [19]:



Cette réaction conduit à des NP très agrégées. Les premiers essais pour chercher une méthode de dispersion de ces NP ont consisté à ajouter des tensioactifs en plusieurs couches sur ces agglomérats afin d'obtenir une stabilité colloïdale des NP en suspension dans divers solvants [28]. En 1981, R. Massart a mis au point un procédé de dispersion des NP en phase aqueuse basée sur l'ajout d'un acide ou d'une base permettant l'obtention d'une charge de surface suffisante pour les NP [29]. Le procédé a l'avantage de permettre l'obtention de NP de Fe_3O_4 d'une dizaine de nanomètres relativement monodisperses, avec une forte stabilité colloïdale en phase aqueuse.

La stabilité chimique des NP de Fe_3O_4 étant médiocre, celles-ci s'oxydant partiellement au contact de l'air, le procédé a par la suite été amélioré pour permettre l'obtention d'une dispersion stable de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beaucoup plus stable chimiquement. La méthode est basée sur une deuxième étape qui consiste à oxyder de manière ménagée les NP de Fe_3O_4 grâce à l'ajout de nitrate ferrique selon la réaction [19] :



La taille, la forme et la composition des particules dépendent du type de sel utilisé (chlorure, sulfate, nitrate...etc.), du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, de la température de la réaction, du pH et de la force ionique du milieu réactionnel [22]. Une fois ces divers paramètres fixés, la qualité des nanoparticules magnétiques est complètement reproductibles.

Récemment d'autres procédés ont été mis au point pour la synthèse des NP magnétiques qui permettent d'effectuer la synthèse des NP magnétiques en microémulsion [30], par voie hydrothermale [31], par décomposition thermique de complexes métalliques [32], par voie électrochimique [33], ou dans des canaux de microfluidique [34]. Ces méthodes conduisent à des NP plus monodisperses, de taille plus élevée ou plus faible, ou possédant des morphologies originales (NP sphériques, cubiques, en bâtonnet,...) [19].

1.2.2.2. Structure des nanoparticules magnétique d'oxyde de fer

La structure de la maghémite est étroitement liée à celle de la magnétite (Figure I.3) car la maghémite est la forme oxydée de la magnétite. La magnétite est une structure cristalline dite spinelle inverse où les ions ferreux Fe^{2+} et la moitié des ions ferriques Fe^{3+} occupent des sites octaédriques (site B) du réseau cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène. La répartition des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les sites octaédriques est aléatoire. L'autre moitié des ions ferriques occupent les sites tétraédriques (site A). La maille de la magnétite peut également être décrite

par la formule $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]_B \text{O}_4$. Le paramètre de maille de la magnétite vaut $a = 8,96 \text{ \AA}$. Dans la maghémite, le fer se trouve entièrement à l'état trivalent obtenu par oxydation douce des ions Fe^{2+} de magnétite, sans modification de la structure spinelle inverse, excepté que les ions Fe^{2+} manquants sont remplacés par des lacunes cationiques (notés $\square$) dans la formule de maille : $[\text{Fe}^{3+}]_A [\text{Fe}^{3+}_{5/3} \square_{1/3}]_B \text{O}_4$. Son paramètre de maille est proche de celui de la magnétite $a = 8,346 \text{ \AA}$ [22].

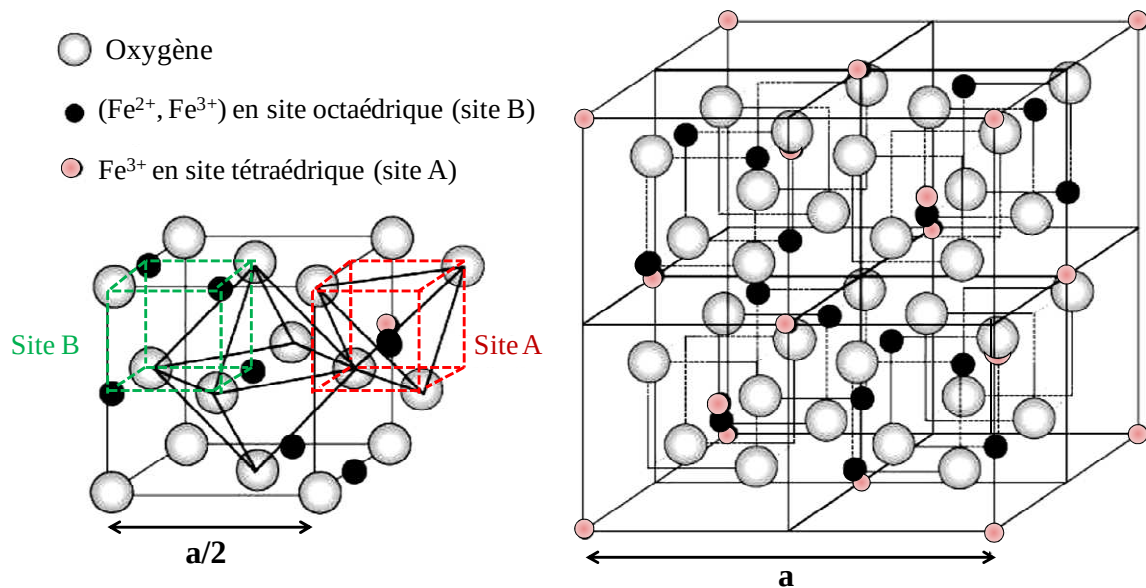


Figure I.3. Structure d'une maille cristalline de la magnétite

1.2.2.3. Techniques de stabilisation de la surface des nanoparticules magnétiques

Afin d'obtenir une dispersion de NP magnétiques possédant une stabilité colloïdale suffisante (c'est-à-dire que les NP ne précipitent pas), il faut que la taille de ces particules soit suffisamment petite pour que l'effet du gradient de champ magnétique ou de la gravité soit minimisé par rapport à celui de l'agitation thermique. De plus, il faut que les particules ne s'agglomèrent pas. Une suspension de NP superparamagnétiques possédant une bonne stabilité colloïdale permettra l'obtention d'un véritable *liquide magnétique*, appelé *ferrofluide*.

Les forces de répulsion entre les NP doivent être supérieures aux forces d'attraction qui sont principalement dues aux forces de Van Der Waals et aux interactions magnétiques dipolaires. Les forces de répulsions dépendent de la nature du liquide porteur, on distingue [19]:

a. Les suspensions en phase aqueuse:

Dans ce cas, les forces de répulsions seront principalement dues aux répulsions électrostatiques entre NP en surface chargées de même signe, on parlera alors de « *ferrofluide ionique* ». Pour les ferrofluids ioniques, la charge de surface dépend principalement du pH mais également de la nature des contre-ions présents en solution [35] (figure I.4.A):

- *En milieu acide*, la surface des oxydes magnétiques est facilement protonée. On obtient ainsi des particules chargées positivement, mais afin d'avoir une stabilité colloïdale, il est nécessaire qu'il y ait des contre-ions peu polarisants comme les nitrate NO_3^- qui ne suppriment pas les répulsions électrostatiques en s'adsorbant à la surface des NP;
- *En milieu basique*, de façon analogue, la surface des particules devient négative par réaction avec les ions OH^- . L'emploi d'un contre-ions comme l'ion $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ permettra de maintenir la stabilité colloïdale du ferrofluide;
- *Au pH d'inversion des signes de la surface*, (valeurs de pH généralement comprises entre 6 et 9), les particules ne sont pas chargées et flocculent (figure I.4.B) [19]. L'adsorption spécifique de ligands chargés comme les ions citrate pourrait empêcher cette floculation. Pour des $\text{pH} > 4$ (valeur correspondant aux pK_A des anions citrates), les ions citrate complexent les atomes de fer de la surface des NP tout en donnant une charge négative aux NP. On obtient ainsi des ferrofluids stables entre pH 4 et 13 et il est donc possible de disperser les NP en milieu neutre.

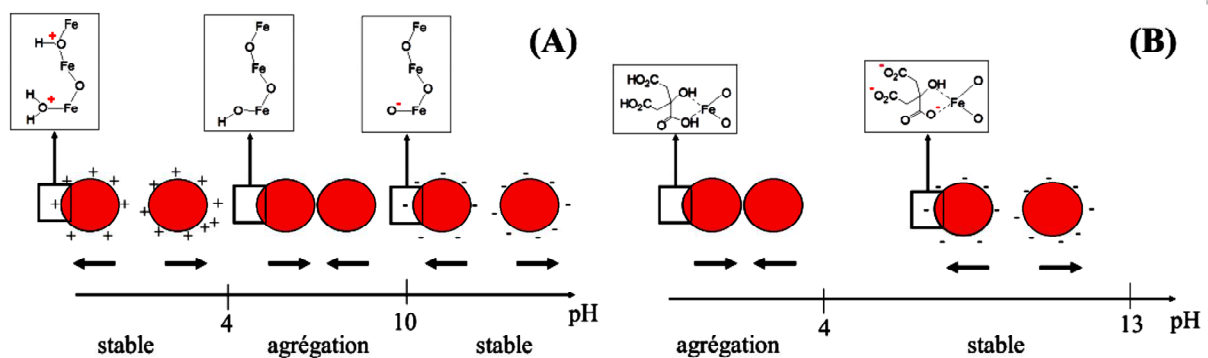


Figure I.4. Stabilité colloïdale des ferrofluids : **(A)** Ferrofluide ionique non citraté. **(B)** Ferrofluide ionique citraté [19].

b. Les suspensions en phase organique :

Dans ce cas, la stabilité colloïdale de la suspension des NP est principalement assurée par les répulsions stériques entre NP dues à la présence de la couche de ligands organiques adsorbés à la surface des NP, on parlera donc de « *ferrofluide surfacté* ». Les molécules de tensioactifs sont généralement employées en tant que ligands. Leur structure polaire présentant une tête hydrophile qui interagit fortement avec la surface des NP, et une queue hydrophobe qui va assurer une répulsion stérique entre NP, permettra une bonne interaction avec le solvant apolaire et hydrophobe (Figure I.5.). L'exemple typique de tensioactif permettant de disperser les NP dans des solvants tels que les hydrocarbures (hexane, octane...) est l'acide oléique qui interagit avec les atomes de fer de la surface des NP par son groupement carboxylate. La présence de la double liaison *Cis* sur la chaîne carbonée hydrophobe favorise en outre la bonne interaction avec les molécules de solvant [19,36].

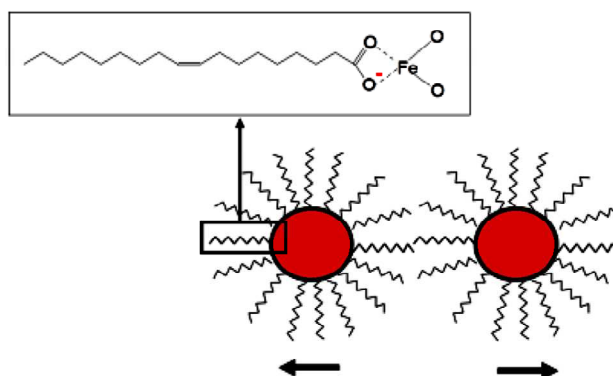


Figure I.5. Stabilité colloïdale d'un ferrofluide surfacté [19].

I.2.3. Les matériaux nanocomposites magnétiques

Les nanocomposites sont formés en ajoutant une deuxième phase aux NP magnétiques. L'intérêt de cet addition est de modifier certaines de leurs caractéristiques : leur stabilité colloïdale, leurs propriétés magnétiques ou leur réactivité chimique ou biologique, ou bien d'apporter des nouvelles fonctionnalités: mécaniques, optiques, biologiques ou catalytiques [19]. Il existe une grande diversité de voies de synthèse de nanocomposites qui dépendent des caractéristiques visées pour le matériau.

I.2.3.1. Types de nanocomposites magnétiques

On différencie souvent deux types de nanocomposites [19]:

➤ Les nanocomposites de type « **cœur-coquille** », qui correspondent à une seule NP entourée d'une couche non magnétique plus ou moins épaisse (Figure I.6.A (a)). Les « cœur-coquilles » sont généralement recherchés pour leur bonne stabilité colloïdale et leur faible taille.

➤ Les nanocomposites « **multicœurs** », contenant plusieurs NP magnétiques encapsulées dans une matrice continue (Figure I.6.A (b)). En fonction de la dimension de la matrice continue, les nanocomposites « multicœurs » peuvent être des particules de taille nanométrique ou micrométrique, ou bien des matériaux massifs. En raison de leur taille plus élevée, ils sont caractérisés par des propriétés magnétiques spécifiques, liées à l'effet collectif des NP. Des particules « multicœurs » dispersées dans un liquide pourront par exemple être facilement récupérables avec un aimant, en raison de leur faible stabilité colloïdale et de leur grande susceptibilité magnétique.

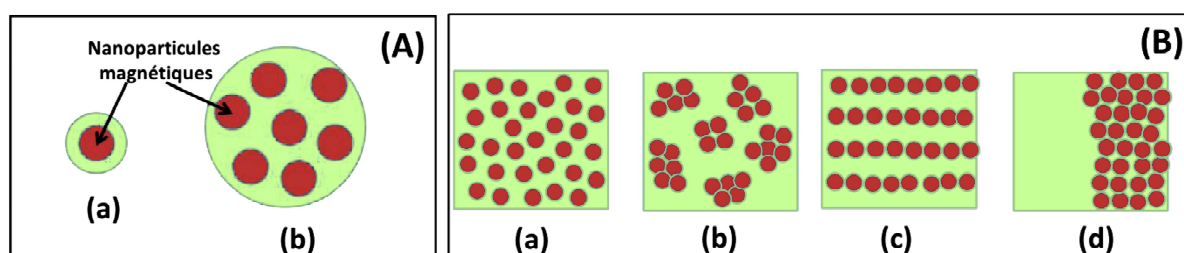


Figure I.6. (A) nanocomposites magnétiques (a) = « cœur-coquille » (b) = « multicœurs » ; (B) différentes répartitions des NP magnétiques dans la matrice continue (a) Isotrope et bien dispersées, (b) Isotrope avec petits agrégats, (c) Chaînes avec orientation particulière (d) Démixée [19].

Les nanocomposites peuvent également être classés selon [19] :

- **Leur morphologie :**

Généralement, les nanocomposites magnétiques de type « cœur-coquille » sont d'une forme sphérique. Leur morphologie finale est souvent proche la forme initiale du cœur magnétique. Alors que dans le cas des nanocomposites « multicœurs », les formes sont très diverses et indépendantes de la morphologie initiale des NP : sphères monodisperses ou polydisperses, ellipsoïdes ou aiguilles, pour les particules ; fibres, films, billes ou monolithes de formes diverses pour les matériaux massifs ...

- **Le mode de répartition des NP dans la matrice**

Les NP peuvent être réparties de manière isotrope, en restant bien dispersées ou en formant de petits agrégats, ou au contraire former des chaînes avec une orientation particulière, ou une phase partiellement ou totalement démixée (Figure I.6.B).

1.2.3.2. Méthodes de synthèse des nanocomposites magnétiques

a. Méthodes de synthèse des nanocomposites de type « cœur-coquille »

Les NP constituant de cœur du nanocomposite restent isolées les unes des autres. Dans le cas le plus simple, une simple monocouche de molécules (tensioactif [37], ligand [38], monomère organique ou inorganique [39] ...etc.) est greffée ou adsorbée à la surface des NP. Ce type de dépôt est souvent effectué pour donner une stabilité colloïdale aux NP dans des solvants organiques ou en milieu neutre. Par exemple, la polymérisation contrôlée d'un monomère inorganique conduira à l'obtention d'une coquille de polymères linéaires greffés ou d'un matériau formant un réseau tridimensionnel, tel que la silice (voir la partie III.2.2.2. dans le 3^{ème} chapitre). Dans ce cas, la solidité de la couche externe permet souvent d'assurer une excellente protection aux NP [40]. La polymérisation pourrait se faire aussi en microémulsion, les NP seront dispersées dans des microgouttelettes stabilisées par des tensioactifs, favorisant ainsi la polymérisation à la surface des NP [39].

b. Méthodes de synthèse des nanocomposites « multicœurs »

Dans cette situation plusieurs NP doivent se retrouver au sein d'une matrice continue. Au sein de cette matrice, les NP peuvent être isolées les unes des autres, ou bien partiellement ou totalement agglomérées. Les NP pourraient être emprisonnées dans la matrice continue tout en maintenant leur isolation par polymérisation d'un monomère (ou de polymère) dans une solution contenant préalablement des NP magnétiques dispersées. Il est aussi possible d'effectuer la polymérisation de la matrice (silice, polystyrène...) dans des gouttes d'émulsion [41] ou de mini-émulsion [42].

Les nanocomposites « multicœurs » peuvent également être synthétisées par dépôt des NP magnétiques ou de leurs précurseurs sur un support non magnétique. Si le support est suffisamment poreux les NP seront greffées (ou adsorbées) même sur la surface interne du matériau [43], sinon elles resteront greffées (ou adsorbées) uniquement sur la surface formant une couche autour du support « cœur-couronne » [44]. Le dépôt d'une deuxième couche sur les NP afin conduit à l'obtention d'un « cœur-couronne-coquille » plus solide. Toutefois, la

susceptibilité magnétique de ce type d'objet est souvent faible mais il est possible de l'améliorer en augmentant le nombre de NP greffées en les déposant en alternance avec des couches de polymères organiques, la technique est appelée « couche par couche » [45].

Les nanocomposites magnétiques peuvent aussi être obtenues par calcination, ou par coprécipitation les précurseurs des NP magnétiques (ions Fe^{2+} , Fe^{3+} ...) préalablement infiltrés et adsorbés dans (ou sur) le support [46].

1.2.3.3. Applications des nanocomposites magnétiques dans les technologies de l'environnement

Des particules composites magnétiques ont été utilisées afin d'adsorber spécifiquement un polluant donné présent dans un milieu particulier (eaux, sols...) dans le but de analyser la pollution de certains échantillons. Les particules sont ensuite récupérées par décantation magnétiquement assistée avec un aimant et la quantité de polluant adsorbé est dosée [47]. D'autres matériaux magnétiques plus élaborés ont été utilisés comme capteurs, ils contiennent à la fois les constituants permettant l'adsorption des polluants, et leur détection ou leur quantification in-situ [48].

Les catalyseurs hétérogènes ont rapidement remplacés les catalyseurs homogènes en raison de la facilité de leur séparation du milieu réactionnel et donc la facilité de leur recyclage. De nombreux nanocomposites magnétiques contenant des complexes organométalliques ou des NP métalliques (or, platine, palladium...) ont été testés comme catalyseurs hétérogènes et montré des activités comparables dans des réactions d'hydrogénation, d'oxydation ou de formation de la liaison C-C [49].

I.3. Nanomatériaux magnétiques en procédé Fenton

I.3.1. Généralités sur le procédé Fenton

1.3.1.1. Historique de la réaction Fenton

Les processus de type Fenton appartiennent à la classe des processus d'oxydation avancés (AOP) qui présentent la particularité de permettre la génération d'espèces radicalaires oxygénées extrêmement réactives, non sélectives et très oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ ($E_0=2,8 \text{ V/ESH}$), capables d'oxyder même les molécules organiques les plus

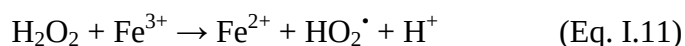
récalcitrantes en composés intermédiaires biodégradables (sûrs ou à faible risque) ou pour les minéraliser complètement en CO₂ H₂O et en acides inorganiques [50].

Initialement décrit par Henry J.H. Fenton en 1894, l'oxydation par le réactif de Fenton est un procédé d'oxydation catalytique homogène utilisant un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss. (1934) ont déterminé que l'espèce majoritaire responsable de l'oxydation dans le procédé Fenton à pH <3 était le radical hydroxyl HO[•] résultant de la réaction entre l'ion Fe²⁺ et le H₂O₂, qui conduisent à l'oxydation des composés organiques (RH). Les premières étapes de la chaîne réactionnelles peuvent se résumer par les réactions des équations I.10 à I.14 [51–54]:

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions ferreux pour engendrer des radicaux [•]OH:



Le fer (III) est alors réoxydé en fer (II) par le même peroxyde d'hydrogène, ce qui engendre un radical hydroperoxyde (HO₂[•]) et d'un proton (H⁺):



La réaction I.11 explique l'existence d'un cycle catalytique et également pourquoi les ions Fe³⁺ peuvent être utilisés comme catalyseurs de Fenton.

En outre, les ions ferreux peuvent également être détruits rapidement par les radicaux [•]OH selon :



Cette réaction montre que l'ajout d'une trop grande quantité d'ions Fe²⁺ peut conduire à la diminution de la concentration en radicaux [•]OH (et donc à une perte d'efficacité du procédé)

Après production des radicaux [•]OH ils réagissent avec les molécules organiques selon :



L'étape (4) permet d'entamer une suite de réactions radicalaires en chaîne qui conduisent à la génération de plusieurs radicaux libres impliqués dans l'oxydation des molécules organiques, tels que les radicaux hydroperoxydes (HO₂[•]) et les radicaux superoxydes (O₂^{•-})

[55,56]. Le Tableau I.2 résume les principales réactions susceptibles de se produire au cours de la réaction Fenton.

Tableau I.2. Réactions principales de Fenton [56].

Réaction	Référence
<i>Réaction d'initiation</i>	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	(walling, 1975) [57]
<i>Réactions secondaires</i>	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	(walling et Goosen, 1973) [58]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(Beltran et al., 1998) [60]
$\text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	(Stumm and Morgan, 1996) [61]
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\bullet-}$	(Stumm et Morgan, 1996) [62]
<i>Terminaison</i>	
$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(Buxton et al., 1988) [59]
$\text{HO}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	(Ross et al., 1977) [63]
$2 \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(Buxton et al., 1988) [59]

L'application du procédé Fenton pour l'oxydation des polluants organiques a commencé dans les années 1960-1970. Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction de Fenton a été de plus en plus reconnue. Les procédés de Fenton permettent de détruire de nombreux micropolluants organiques tels que: polluants organiques persistants, composés perturbateurs du système endocrinien, composés pharmaceutiques actifs, pesticides organiques, surfactants, colorants, résidus de médicaments et additifs plastiques, et assurent ainsi la protection contre les effets toxiques et écotoxiques, directs ou indirects de certains de ces polluants sur l'environnement, les humains et les communautés animales et végétales [64,65]. Pendant le processus d'oxydation de Fenton tous les paramètres sont ajustables pour favoriser la réaction entre le polluant et les radicaux $\text{HO}^\bullet$.

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres cations tels que Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Ces systèmes sont souvent dénommés réactions de types « Fenton-like » [66,67]. Par contre, ses systèmes restent moins réactifs que la réaction de Fenton classique [68].

1.3.1.2. Différents types du procédé Fenton

Différentes techniques se basant sur le principe du Fenton classique ont été développées afin d'augmenter l'intervalle de pH, réduire les coûts et augmenter l'efficacité du système (Tableau I.3). Ces différents développements combinent différents procédés par exemple la photolyse UV de H_2O_2 pour produire des $\text{HO}^\bullet$ (photo-Fenton) [69], la production électrochimique de H_2O_2 (électro-Fenton) [70,71], et plus récemment l'utilisation des phases solides riches en fer comme catalyseurs (Fenton hétérogène) [72]. L'oxydant le plus utilisé est le H_2O_2 , mais l'oxygène peut aussi être utilisé comme oxydant dans le système Fenton [73]. Ses avantages sont d'une part son efficacité à oxyder le Fe(II) en générant des radicaux réactifs et d'autre part son omniprésence dans la nature, donc son caractère écologique et économique.

Tableau I.3. Différentes variantes de la réaction de Fenton [74].

	Réactifs	pH	Fer dissous	Lumière
Fenton classique	H_2O_2 , Fe^{2+}	2-4	Oui	Non
Fenton-like	H_2O_2 , Fe^{3+} / Cu^{2+} / Mn^{2+} / Co^{2+}	2-4	Oui	Non
Photo-Fenton	H_2O_2 , complexe de fer, fer dissous	acide → neutre	Oui	Oui
Fenton hétérogène	H_2O_2 , phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Non
Electro-Fenton	H_2O_2 électrogénéré, Fe^{2+}	2-4	Oui	Non
Sono-Fenton	H_2O_2 , complexe de fer, fer dissous	acide → alcalin	Oui	Non (ultrasons)
Photo-Fenton hétérogène	H_2O_2 , phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Oui
Photoélectro-Fenton hétérogène	H_2O_2 électrogénéré, phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Oui
Sono-Fenton hétérogène	H_2O_2 , phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Non (ultrasons)
Fenton classique/hétérogène O_2 dissous	O_2 , Fe^{2+} / phase solide (oxydes de fer, fer zéro)	acide → alcalin	Non	Non

1.3.1.3. Limites du procédé Fenton homogène classique et avantages des systèmes hétérogènes

La réaction homogène classique de Fenton avec les ions Fe^{2+} reste une méthode de choix pour le traitement des eaux usées. Cependant, ce procédé souffre d'un certain nombre de limitations dont les plus importantes sont [75–77]:

- La nécessité d'opérer à pH acide ($\text{pH} \approx 3$);
- La grande solubilité du catalyseur (Fe^{2+}) dans le milieu acide qui empêche sa récupération par les méthodes habituelles;
- La très lente régénération de Fe^{2+} à partir de Fe^{3+} qui conduit à une diminution progressive de sa concentration au cours du processus catalytique diminuant ainsi la quantité de $\text{HO}^\bullet$ générés, d'où la nécessité d'un ajout continu de Fe^{2+} en cours de traitement;
- La production de boues d'hydroxydes ferriques ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) lors de la neutralisation de l'eau après traitement, provenant des ions Fe^{3+} accumulés durant le processus catalytique. Ces boues sont les seuls déchets secondaires de ce procédé mais elles ne peuvent pas être facilement recyclées;
- La difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques, ce qui nécessite des doses élevées de réactifs pour maintenir la réduction modérée des radicaux hydroxyles, d'où une augmentation du coût de fonctionnement;

L'utilisation de fer sous une forme insoluble, dans une phase pure ou déposée sur un support (catalyse hétérogène), présente alors l'avantage d'une récupération et d'un recyclage aisé du catalyseur. Plus généralement l'utilisation d'un nouveau catalyseur (spécialement un catalyseur solide) est d'une grande importance pour les raisons suivantes [65,77]:

- Possibilité de récupérer et réutiliser le catalyseur.
- Possibilité de travailler à pH neutre.
- Pas de génération de boues d'hydroxydes ce qui contribue à la protection de l'environnement.
- Utilisation de nouvelles matières premières.
- Diminution des coûts énergétiques.

- Obtention de procédés très innovants en combinaison avec d'autres techniques (Par exemple plasma, microondes, photons, milieu supercritique...).

Le procédé en phase hétérogène est très connu, des milliers de travaux de recherche ont été effectués sur ce sujet [65].

I.3.2. Catalyseurs hétérogènes magnétiques en procédé Fenton

I.3.2.1. Catalyseurs hétérogènes magnétiques pour le traitement des eaux polluées

Parmi les différentes formes de catalyseurs de Fenton hétérogènes, les phases d'oxydes de fer magnétiques telles que la magnétite, la maghémite ou des ferrites mixtes (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et MFe_2O_4 avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ba}, \text{Zn} \dots$) ont été particulièrement intéressantes en raison de la possibilité de les récupérer par des méthodes assistées magnétiquement [78].

Des oxydes de fer magnétiques de différentes tailles et origines ont ainsi été utilisés comme catalyseurs de Fenton hétérogène afin de dégrader de nombreux polluants organiques modèles [79–82]. Plus récemment des NP d'oxydes de fer magnétiques encapsulées dans des coquilles de polymère, des matériaux carbonés ou dans des silices mésoporeuses ont été testées dans le procédé Fenton hétérogène [83,84]. Ces oxydes, en phase pure ou déposés sur un support ont donné des bonnes activités catalytiques dans les réactions de type Fenton sur différents polluants modèles, tout en étant facilement récupérables par décantation magnétique.

Le tableau I.4 donne quelques exemples de polluants organiques non biodégradables oxydés par procédé Fenton hétérogène catalysé par des matériaux magnétiques dans les dernières années.

Tableau. I.4. Aperçu sur l'application de catalyseurs magnétiques pour l'élimination des polluants organiques [78].

Catalyseur magnétique	Composition	Polluant organique	Conditions expérimentales	Rendement de dégradation	Référence
Ferrihydrite, hématite, goéthite, lepidocrocite, magnétite, pyrite	• Ferrihydrite pure ($\text{Fe}_2(\text{OH})_6$). • Hématite pure (Fe_2O_3) • Goéthite pure (α-FeOOH). • lepidocrocite pure (γ-FeOOH). • Magnetite pure (Fe_3O_4). • Pyrite pure (FeS_2).	2,4,6-Trinitrotoluène 25 ppm	• cat-H_2O_2 = 1,76-2,7 g L⁻¹ • T = 25 °C • P = 1 atm • pH = 3	• $X_{\text{ferrihydrite}} < 10\%$ • $X_{\text{hematite}} < 10\%$ • $X_{\text{goethite}} < 10\%$ • $X_{\text{lepidocrocite}} < 10\%$ • $X_{\text{magnetite}} = 85\%$ • $X_{\text{pyrite}} = 100\%$ (t = 6 h)	[72]
Oxydes mixtes de fer et de silice	• Quartz/oxyde de fer (III) amorphe (Q1) (59,6% oxyde de fer (OF)) • Quartz/maghémite (Q2) (50,7% OF) • Quartz/magnétite (Q3) (59,5% OF) • Quartz/goéthite (Q4) (53% OF)	Mehtyl red 25 ppm	• $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe} = 20$ (mol) • T = 20 °C • P = 1 atm • pH = 5	• $X_{\text{Q1}} = 90\%$ • $X_{\text{Q2}} = 25\%$ • $X_{\text{Q3}} = 20\%$ • $X_{\text{Q4}} = 100\%$ (t = 3 h)	[85]
Magnétite	Magnétite (Fe_3O_4)	Pentachloro phénol 50 ppm	• cat-H_2O_2 = 2-5 g L⁻¹ • T = 20 °C • P = 1 atm • pH = 7	- X = 90% (t = 9 h) - La constante de vitesse a augmenté avec l'addition d'agents chélateurs: EDTA >> Oxalate > CMCD > sans catalyseur	[86]
Vanadiumtitan e magnétite naturelle	• Titanomagnétite (Fe_2TiO_4) (%) = 76 • Magnétite (Fe_3O_4) (%) = 12 • Chlorite ((Mg,Fe,Li)₆AlSi₃O₁₀(OH)₈) (%) = 12	Acid Orange II 70 ppm	• cat-H_2O_2 = 1-0,34 g L⁻¹ • T = 25 °C • P = 1 atm • pH = 3	X = 98% (t = 4 h)	[87]
Titanomagnétite (UV/Fenton)	$\text{Fe}_{2,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_4$	Tétrabromobisphénol A 20 ppm	• cat-H_2O_2 = 0,125-0,34 g L⁻¹ • T = 25 °C • P = 1 atm • pH = 6.5 • (UV 6W $\lambda = 365$ nm)	X = 100% (t = 4 h)	[88]

Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques et procédés magnétiquement assistés pour le traitement des milieux aqueux turbides et des boues contaminés

Sol sableux riche en magnétite (MRS)	Magnétite (Fe ₃ O ₄) (10 %)	Hydrocarbures pétroliers 400 ppm	• cat-H₂O₂ = 100-10 g L⁻¹ • T = 25 °C • P = 1 atm • pH = 6,7	X > 80% (7 jours)	[89]
Magnétite, hématite, ilménite	Magnétite pure (Fe ₃ O ₄) Hématite pure (Fe ₂ O ₃) Ilménite pure (FeTiO ₃)	Phénol 100 ppm	• cat-H₂O₂ = 1-0,5 g L⁻¹ • T = 25-90 °C • P = 1 atm • pH = 3	• X = 100% (t = 2 h) • X_{TOC} > 70% (t = 4 h) (T = 75 °C; des résultats similaires avec les trois minéraux)	[90]

1.3.2.2. Catalyseurs Fenton pour la dépollution des boues et des milieux turbides

Les sols de certains sites (friches industrielles, décharges, lieu d'épandage agricole... etc) peuvent être contaminés par des concentrations élevées de polluants divers tels que des métaux toxiques, des pesticides, des solvants chlorés ou des hydrocarbures. Il est souvent nécessaire de décontaminer ces sols afin d'éviter la pollution des nappes phréatiques et des cultures environnantes, ou avant toute nouvelle construction. Certaines de ces méthodes consistent à extraire le sol, à y additionner de l'eau afin d'obtenir une suspension solide-liquide, puis à ajouter un adsorbant ou un catalyseur qui permettra la récupération ou l'élimination des polluants [91,92]. Les sédiments des fonds des lacs ou des rivières peuvent également être pollués par des composés très toxiques et très stables comme les PCB (Polychloro-biphényles). Il est possible de les éliminer en ajoutant un adsorbant ou un catalyseur sur le sédiment après l'avoir extrait [93,94]. Certains effluents industriels se présentant sous forme de boues très chargées en polluants organiques toxiques et non biodégradables doivent aussi être traités de la même manière [95,96].

Les procédés de Fenton sont les POA les plus couramment utilisés pour l'assainissement des sols et des eaux de surface turbides contaminés notamment par des pesticides. Le tableau I.5 donne quelques exemples de polluants organiques non biodégradables oxydés par procédé Fenton pour traiter des boues et des sols pollués.

Tableau. I.5. Aperçu sur l'application du procédé Fenton pour l'élimination des polluants organiques dans les boues et les sols [78].

Procédé	Polluant organique	Conditions expérimentales	Rendement de dégradation et observations	Référence
Fenton homogène (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	2,4,6-trinitrotoluène (TNT) 0.31 mM	• 0,1, 0,5, 1 et 2% w/v d'un mélange de kaolinite et de Ca²⁺-montmorillonite. • Fe²⁺ 1.43 mmol L⁻¹ • H₂O₂ 1.18 mol L⁻¹ • 50 mL de solution • pH 3,0 • 45°C • 24 h	96% (à 24 h) L'augmentation de la température de suspension et l'ajout graduel de réactif de Fenton ont considérablement amélioré l'efficacité de l'oxydation du TNT par le réactif de Fenton.	[97]
Fenton homogène (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	phtalate de diéthyle (PDE) 100 µmol L ⁻¹	• 1/150 (argile/solution) K⁺-montmorillonite (K-NAu-2) ou K⁺-kaolin; • 50 mL de solution • 22 °C • Barbotage d'N₂ • Fe²⁺ 300 µmol L⁻¹ • H₂O₂ 2,2 mmol L⁻¹ • pH 3	Après 3 min, 88,4% de PDE ont été éliminés dans la suspension de K-NAu-2 alors que 50,8 % de PDE ont été éliminés dans la suspension de K-kaolin. La dégradation du DEP adsorbé sur l'argile était beaucoup plus lente que celui en solution.	[98]
Fenton homogène (FeSO ₄ /H ₂ O ₂)	Pendiméthaline; 100 mg/kg du sol	• 10 g du sol; • 0,05 g FeSO₄, dans 50 mL de solution; • H₂O₂ (150-360 g/kg du sol); • pH 2-3; • 40 h.	99 % (40 h) de la pendiméthaline a été éliminé par oxydation de Fenton. L'oxydation a libéré des composés biodégradables (DBO, DCO et COT) et du nitrate dans la solution.	[99]
Fenton homogène (FeSO ₄ /H ₂ O ₂)	• Phenanthrene; 700 mg/kg du sol • pyrene; 615 mg/kg du sol	• 5 g du sol; • H₂O₂ 50% (v/v) (4, 6 ou 8 mL); • FeSO₄ (0,9, 1,3 et 1,8 mL) dans 10 mL de solution; • pH 3-4 ; • 8 h.	94% (4 h) de phénanthrène ont été éliminés, alors qu'il en restait plus de la moitié du pyrène. Le facteur le plus important était le temps de réaction suivi de Fe ²⁺ , de la concentration en H ₂ O ₂ et du pH.	[100]

Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques et procédés magnétiquement assistés pour le traitement des milieux aqueux turbides et des boues contaminés

Fenton-like homogène (Fe ₂ (SO ₄) ₃ /H ₂ O ₂)	Aroclor 1242 (Polychloro-biphényle PCB à 42 % w/w du chlore); 100 mg/kg du sol	• 1 g du sol; • 4,6 mL de 5 % (w/w) H₂O₂; • 0,4 mL d'une solution de Fe₂(SO₄)₃ à 100 ppm dans 10 mL de solution; • pH 2,75; • 25°C; • 72 h.	98% du PCB d'origine ont été dégradés après 72 h de traitement. Le degré de dégradation dépend du niveau de chloration des congénères.	[101]
Fenton-like et Photo-Fenton-like homogènes (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂)	Aroclor 1242 (PCB à 42 % w/w du chlore); 100 mg/kg du sol	<u>Fenton-like:</u> • 1 g du sol; • 4,6 mL H₂O₂ (1, 5 et 10%), Fe³⁺ (100, 500 et 1500 ppm) dans 10 mL de solution; • 15, 30 et 50 °C; • pH 2,75, 72 h. <u>Photo-Fenton-like:</u> • irradiation UV (20W, 254 nm); 4h • 100 mL de volume total.	Plus de 85% du total des PCB ont été éliminés après 72 h d'oxydation au Fenton. Près de 100% du total des PCB ont été éliminés par oxydation Photo-Fenton en 30 min.	[102]
Fenton homogène (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Boue contaminée par du pétrole; (Hydrocarbures Pétroliers Totaux (HPT): 11198 mg/kg du sol)	• 3 kg du sol; • 13 % (w/w) H₂O₂; • 10 mmol L⁻¹ Fe²⁺; • 6 L d'eau distillée; • 20 h à pH 6,5, 20 h à pH 4,5, and 40 h à pH 3,0.	94% des HPT à ont été dégradés après 80 h. L'oxydation du Fenton a permis de dégrader efficacement les contaminants pétroliers présents dans le sol.	[103]
Fenton-like hétérogène (ZVI/ EDTA/Air)	2,4-dichlorophenol (2,4- DCP); 800 mg/kg d'argile	• 20 g de kaolin; • 1⁻¹⁰ g L⁻¹ du Fer zero valent (ZVI) dans 400 mL de solution; • EDTA 0-0,4 mmol L⁻¹; • pH non ajusté; • 800 tpm; • 12 h.	98 % (à 3 h) Une augmentation des doses d'EDTA et de ZVI a considérablement amélioré l'élimination du contaminant. L'EDTA a été simultanément dégradé.	[104]
Fenton-like Hétérogène (magnétite/H ₂ O ₂) et (goéthite/H ₂ O ₂)	Diesel; (HPT: 1000 mg/kg du sol)	• 5 g du sable siliceux; • Magnetite et goethite (1, 5, 10 % w/w dans le sable siliceux), • 5 mL of H₂O₂ (0,15 à 1,5 mol L⁻¹) dans un volume total de 40 mL; • pH non ajusté; • 120 h.	Après 120 h un rendement de 288 (mg de H ₂ O ₂ consommé / mg de contaminant dégradé) a été trouvé pour la magnétite un rendement de 167 (mg de H ₂ O ₂ consommé / mg de contaminant dégradé) pour la goéthite	[105]

Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques et procédés magnétiquement assistés pour le traitement des milieux aqueux turbides et des boues contaminés

Electro-Fenton Traitement Fenton Anodique (TFA)	• Carbaryl, 28 ppm • Mécoprop, 535 ppm • Paraquat, 1550 ppm	• Na⁺-montmorillonite 1:100 (w/v) dans 150 mL de solution. • H₂O₂ 0,311 mol L⁻¹ • pH 3 • 22 ± 1 °C • Fe²⁺ était généré par électrolyse dans la demi-cellule anodique à partir d'une anode en fer pur (0,5 cm × 10 cm × 0,2 cm).	Le carbaryl, le mécoprop et le paraquat peuvent être complètement éliminés de la suspension en 10, 15 et 30 minutes, respectivement, dans les plages de concentration testées.	[106]
Electro-Fenton (TFA)	4,6-o-dinitrocresol (DNOC) p-nitrophenol (PNP)	• Na⁺-montmorillonite 1:100 (w/v) dans 100 mL de solution. • H₂O₂ 0,311 mol L⁻¹ • pH 3 • 22 ± 1 °C • Fe²⁺ était généré par électrolyse dans la demi-cellule anodique à partir d'une anode en fer pur (0,5 cm × 10 cm × 0,2 cm).	Une grande quantité de résidus de DNOC est restée après 60 minutes de traitement. La dégradation totale du PNP par l'AFT a été complétée en 30 min de traitement	[107]

1.3.2.3. Nanocatalyseurs magnétiques pour le traitement des boues et des milieux turbides

Le récent développement rapide du domaine de la nanotechnologie a entraîné un volume considérable de recherches sur l'utilisation de nanoparticules à base de fer comme outils de dépollution des sols et des eaux turbides (souterraines et/ou de surface). L'utilisation de particules nanométriques à base de fer pour traiter les sols et les eaux turbides contaminés permet d'améliorer la réactivité, la surface spécifique et la mobilité des particules de fer nanomètre, afin de produire un nettoyage plus rapide et plus économique des déchets par rapport aux technologies conventionnelles à base de fer (et autres) [108].

Un certain nombre d'essais sur le terrain portant sur l'efficacité de la dépollution des eaux souterraines turbides à l'aide de nanoparticules magnétique à base de fer ont donc été entrepris ou sont en cours de développement [109–111]. Les particules utilisées (voir Tableau I.6) sont généralement injectées sous forme de boue directement dans l'environnement souterrain pour

assainir les panaches d'eaux souterraines contaminés ou les zones sources de contaminants (évitant ainsi le recours à des méthodes de creusage intrusif), et peuvent être suspendues dans un fluide hydrophobe (injecté en émulsion) pour empêcher l'agglomération des particules et améliorer leur réactivité et leur mobilité. Les nanoparticules elles-mêmes sont généralement constituées de nanoparticules de fer zéro valent (nZVI, zero valent iron nanoparticles) ou bimétalliques (nanoparticules de fer enrobées de métaux catalytiques tels que le Pd et le Pt). Certaines technologies utilisent les propriétés magnétiques de certains minéraux de fer (par exemple Fe_3O_4) comme outil de séparation après traitement [112].

Tableau I.6. Exemples de nanoparticules magnétiques employées dans la littérature pour le traitement des eaux turbides et des sols.

Nanopartic- ules magnétiques employés	Polluant organique	Conditions expérimentales	Rendement de dégradation et observations	Référ- ence
nano- magnétite (Fe_3O_4) Fenton-like hétérogène	Carbamazépine (CBZ); 15 mg L ⁻¹ Ibuprofène (IBP); 15 mg L ⁻¹	• Na^+-montmorillonite 4,0 g L⁻¹ dans 50 mL de solution; • 23 ± 2 °C; • H_2O_2 0,6 mol L⁻¹; • Fe_3O_4 2,0 g L⁻¹; • pH $7,0 \pm 0,05$; • 12 h;	Une adsorption significative de la CBZ sur la montmorillonite s'est produite à pH neutre en raison de la répulsion électrostatique. En conséquence, un effet d'inhibition de l'adsorption sur la dégradation de CBZ ($k_{\text{CBZ}} = 0,127 \text{ h}^{-1}$) a été observé, mais pas pour la dégradation de l'IBP ($k_{\text{IBP}} = 0,202 \text{ h}^{-1}$).	[113]
nano- magnétite (Fe_3O_4) Dégradation chimique	2,4- dichlorophenoxya- cetic (acid 2,4-D); 100 mg/kg	• 50 g du sol dans 250 mL de solution • Fe_3O_4 40 g kg⁻¹ • 25 °C • pH non ajusté • 7 jours	Les nanoparticules de Fe_3O_4 combinées avec des microorganismes indigènes du sol ont induit une efficacité de dégradation du 2,4-D égale à 84 % après 2,9 jours.	[114]

Chapitre I : Nanomatériaux magnétiques et procédés magnétiquement assistés pour le traitement des milieux aqueux turbides et des boues contaminés

Nanoparticules de fer zéro valent (nZVI) Fenton hétérogène	Ibuprofène; 2,8 mg kg ⁻¹	• 50 g du sol contaminé; • nZVI $3,0 \times 10^{-4}$ mol; • H₂O₂ $8,8 \times 10^{-5}$ mol; • pH 3; • 7 jours;	L'efficacité de dégradation de l'ibuprofène peut atteindre 95%.	[115]
nZVI Dégradation chimique	Trinitrotoluène (TNT); 320 mg kg ⁻¹	• Sol:eau 1:2; • nZVI 1 g/kg; • pH 6,46;	L'élimination de 99,8% de TNT a été réalisée.	[116]
nZVI Dégradation chimique	2,3,7,8-Tétrachlorodibenz o- <i>p</i> -dioxine (2,3,7,8-TCDD); 12,5 ppb	• 20 g du sol; • nZVI 0,62 % w/w; • pH 3,6;	Une élimination maximale de la dioxine d'environ 60% a été atteinte.	[117]

Bien que ces travaux aient prouvé qu'une efficacité de dégradation élevée peut être obtenue dans des boues d'argile, aucune étude n'a été réalisée sur la récupération sélective du catalyseur de Fenton additionné aux suspensions solide-liquide traitées à la fin du processus, même si cette étape peut constituer un problème majeur dans ces milieux complexes car le recyclage et l'éventuelle réutilisation du catalyseur peuvent être empêchés par la difficulté de le séparer du milieu turbide. Toutefois Y. L. Ma *et al.* ont montré qu'il était possible d'ajouter un catalyseur nanocomposite magnétique à base d'argile et de Fe₃O₄ (Fe₃O₄-CuO-montmorillonite) afin d'oxyder l'anthracène adsorbé sur de l'argile en suspension dans l'eau par oxydation chimique du polluant à l'aide du dioxyde de chlore (ClO₂) (et non pas par une réaction de type Fenton). Ils ont montré en particulier que la séparation magnétique permettait de récupérer et de recycler facilement le catalyseur [112].

I.4. L'utilisation de champs magnétiques dans le traitement de l'eau et des boues

I.4.1. Les procédés de séparation solide-liquide magnétiquement assistés

Les méthodes de séparation solide-liquide traditionnelles, telles que la filtration, la décantation ou la centrifugation peuvent être coûteuses, lentes, difficiles à mettre en œuvre ou

même inefficaces. La décantation sous l'effet de la gravité peut être lente si les particules sont de petite taille ou de faible densité. La filtration peut conduire rapidement au colmatage des membranes ou des lits filtrants. Les méthodes de centrifugation sont coûteuses en énergie. Dans ce contexte, une solution efficace peut consister à récupérer les particules grâce à la force magnétique qui dépend de la présence d'un gradient de champ magnétique obtenu grâce à la présence d'un aimant ou d'un électroaimant. Pour résoudre ce problème [19]. Les principales techniques de séparation magnétique sont présentées ci-dessous.

1.4.1.1. Séparation magnétiquement assistée

C'est la technique la plus simple à mettre en œuvre. L'utilisation de matériaux magnétiques en tant qu'adsorbants et/ou catalyseurs, a fin d'épurer des effluents liquides contaminés, a été largement développée même à l'échelle industriel (Figure I.7). Le procédé SIROFLOC, développé dans les années 1970-1980 en Australie, consiste à employer les résines MIEX® (Magnetic Ion Exchange), qui sont des matériaux composites magnétiques constituées de particules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersées dans des billes à base d'une résine de polymère, dans l'adsorption des un grand nombre de polluants anioniques [21]. D'autres types d'adsorbants magnétiques ont été étudiés pour éliminer des métaux toxiques (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ...) [118–120], de l'arsenic [121], des radioisotopes (Cs, Sr, Eu...) [122,123], ou divers polluants organiques [124–127]. Des exemples sur l'utilisation de catalyseurs magnétiques ont été déjà donnés antérieurement dans ce chapitre.

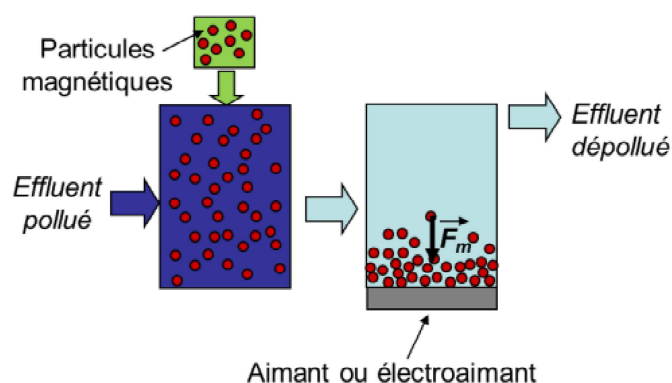


Figure I.7. Schéma du procédé de séparation magnétiquement assistée [19].

I.4.1.2. Tri magnétique sélectif

La difficulté à récupérer un solide ajouté est fortement amplifiée lorsqu'il est nécessaire de traiter des effluents contenant déjà des particules fines. Cette situation peut être trouvée par exemple pour le traitement des eaux souterraines, des boues, des sédiments ou des échantillons de sol contaminés. Le tri magnétique sélectif est un processus très ancien qui a été utilisé pour la première fois par l'industrie minière depuis la fin du 19^{ème} siècle pour séparer les particules magnétiques des particules non magnétiques dans des suspensions colloïdales [128,129]. En raison de sa simplicité, cette méthode de séparation a été appliquée dans de nombreux domaines, y compris l'épuration des minéraux [128–131], les industries alimentaire et pharmaceutique [132], l'analyse biomédicale [133–135] et le traitement de l'eau (Figure. I.8) [112,130,136–139].

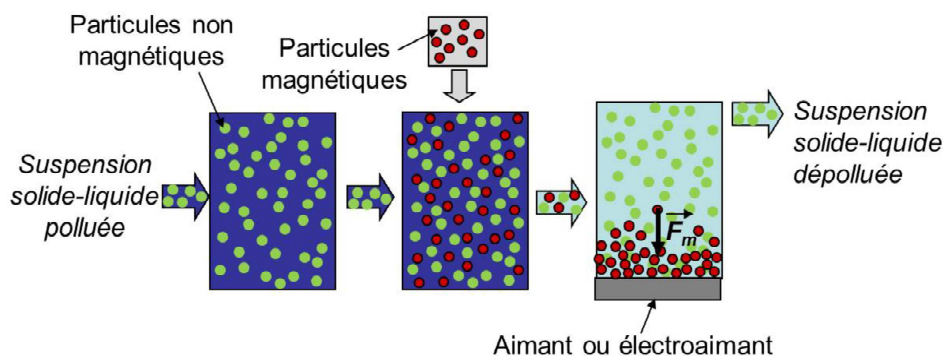


Figure I.8. Schéma du procédé de séparation par tri magnétique sélectif [19].

I.4.1.3. Filtration magnétique

La filtration magnétique est un procédé de séparation qui permet de récupérer les particules lors de l'écoulement du liquide après une étape de dépollution en batch ou en continu. Des particules très fines ou de susceptibilité magnétique modérée peuvent être récupérées au passage de l'effluent par un très fort gradient de champ magnétique. Les systèmes de type HGMS (High Gradient Magnetic Separation) emploient des électroaimants permettant de développer un champ très fort, la présence d'un système de grilles ou de filaments en acier va entraîner localement un accroissement du champ magnétique augmenter la force magnétique à laquelle seront soumises les particules [140–142]. Les systèmes de type LGMS (Low Gradient Magnetic Separation) sont bien adaptés pour les particules ayant une forte susceptibilité magnétique (grosses particules). Le plus connu des systèmes LGMS utilise

les tambours rotatifs magnétiques, des sortes de rouleaux en rotation équipés d'aimants à leur surface, qui vont entrainer avec eux les particules magnétiques et permettre ainsi la séparation (Figure I.9) [19].

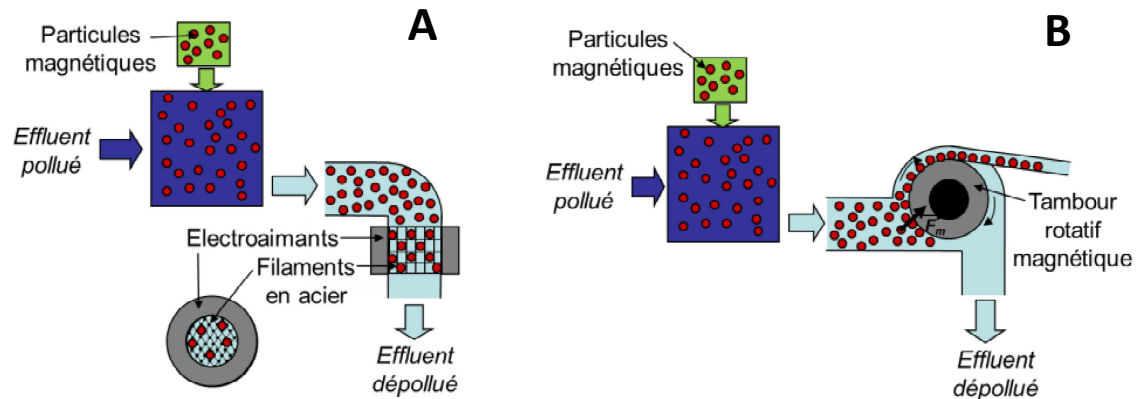


Figure I.9. Schémas de **(A)** La filtration magnétique de type HGMS (High Gradient Magnetic Separation) ; **(B)** La filtration magnétique de type LGMS (Low Gradient Magnetic Separation) [19]

I.4.1.4. Lit fluidisé magnétiquement assisté

Ce procédé à flux continu repose sur l'établissement d'un équilibre entre deux forces s'exerçant sur les particules de catalyseur ou d'adsorbant. Ces forces sont la force de viscosité exercée sur les particules de la part de l'effluent en écoulement, qui varie avec le débit et tend à entraîner les particules, et une force magnétique extérieure s'opposant à la viscosité et retenant les particules en place généralement modulable par des aimants ou des électroaimants créant un gradient de champ induit, permettant ainsi d'utiliser des débits d'effluent plus forts (Figure I.10) [143].

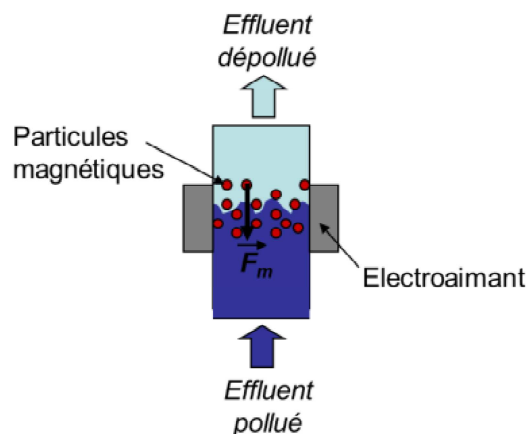


Figure I.10. Schémas d'un Lit fluidisé magnétiquement assistée [19].

I.4.1.5. Ensemencement-séparation magnétique (floculation magnétique)

La technique d'ensemencement magnétique et de séparation magnétique est employée dans divers types de systèmes de traitement des eaux pour l'élimination de polluants dissous et de matières solides en suspension. Elle est basée sur le remplacement des agents de floculation conventionnels utilisés dans le traitement de l'eau par une semence magnétique constituée de NP ferrimagnétiques d'oxyde de fer (Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$...). L'ajout de ces matériaux à la suspension colloïdale d'eau entraîne la formation de flocs caractérisés par une forte susceptibilité magnétique. Des collecteurs présentant des surfaces magnétisées (des aimants ou des électro-aimants) vont attirer ces flocs magnétiques et les séparer sous forme de boues magnétique qui peuvent être séparés par l'utilisation d'un gradient de champ magnétique obtenu avec un aimant ou un électro-aimant. La semence magnétique est ensuite purifiée, recyclée et réutilisée dans le système de traitement des eaux (Figure I.11). Des agents de floculation, tel que les sel inorganiques ou des polymères organiques peuvent être ajoutés à l'eau en même temps que la semence magnétique pour lier les particules de polluant non magnétiques à la semence magnétique, ce qui fournit des floc magnétiques [144–146].

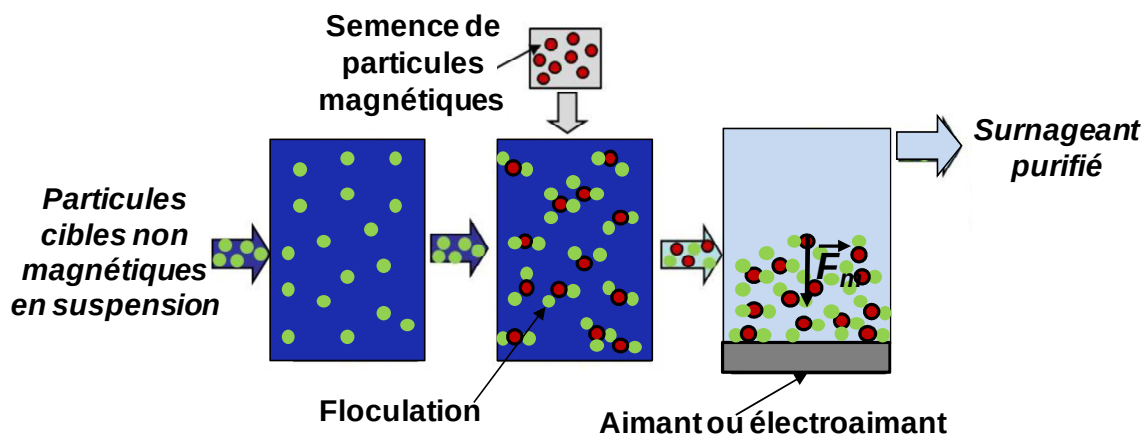


Figure I.11. Schéma du procédé d'ensemencement-séparation magnétique (floculation magnétique) [19].

I.4.2. Procédés de traitement de l'eau activés par champ magnétique

En dehors du problème de la séparation liquide-solide, des études publiées récemment ont montré que l'application d'un champ magnétique permanent ou oscillant pendant un procédé de traitement de l'eau pouvait accroître son efficacité, ci-dessous quelques exemples de ces travaux :

I.4.2.1. Activation de la précipitation par champ magnétique

Il a été observé que les champs magnétiques permanents pouvaient favoriser la précipitation de certains sels comme les carbonates de calcium [147,148], ce qui peut servir à éliminer le calcaire dans les circuits de refroidissement. L'effet favorable du champ magnétique sur la précipitation a été expliqué par une modification de l'interface solide-liquide.

I.4.2.3. Activation de l'adsorption par champ magnétique

L'application d'un champ magnétique permanent pouvait augmenter les niveaux d'adsorption de certains polluants comme les colorants ou les métaux lourds [149–151], en particulier sur des matériaux contenant une phase ferrimagnétique [150,151]. Cet effet favorable sur l'adsorption pourrait être lié à une modification de l'interface solide-liquide sous champ magnétique.

I.4.2.3. Activation de l'activité catalytique par champ magnétique

L'application d'un champ magnétique permanent lors de la réaction catalytique pouvait accroître l'oxydation de composés organiques en présence de catalyseurs à base de fer ou de nickel [152,153], et même améliorer les processus de biodégradation [154]. Cette amélioration de l'activité catalytique des métaux réduits (Fe^0 , Ni^0 ...), pourrait résulter d'un effet du champ sur la corrosion de la surface qui entraînerait une augmentation de la concentration des ions lixiviés solution conduisant à une augmentation de l'activité catalytique en phase homogène [152].

D'autre part, il a été montré que l'échauffement local à la surface d'un nanomatériau magnétique sous l'effet d'un champ magnétique oscillant à haute fréquence (l'hyperthermie magnéto-induite) permettait d'augmenter l'activité catalytique dans un procédé d'oxydation avancée, ou pour favoriser la désorption d'un polluant au cours de l'étape de recyclage [155,156].

I.5. Conclusion

L'objet de ce chapitre était d'effectuer quelques rappels bibliographiques sur les nanomatériaux magnétiques et leurs propriétés structurales exceptionnelles (notamment liées à la taille nanométrique et à la susceptibilité magnétiques élevée de ces matériaux), de montrer le développement récent d'utilisation de la nanotechnologie dans le traitement des eaux et plus précisément étudier le potentiel d'utilisation de nanomatériaux magnétiques dans l'épuration des boues et des eaux turbides contaminées. Vue leurs nature variée, les nanoparticules ont fait l'objet de nombreuses études. Celles-ci ont montrées que leur haute activité est reliée en particulier à leur forme, leur composition, leur taille ainsi qu'à l'état de leur surface. Les nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques ont, en plus, la possibilité d'être récupérées facilement des milieux réactionnels par l'application d'un gradient de champ magnétique créé par un aimant ou un électroaimant. L'intérêt de synthétiser des nanocomposites magnétiques à base de NP d'oxydes de fer magnétiques est d'améliorer certaines de leurs caractéristiques telles que : leur stabilité colloïdale, leurs propriétés magnétiques ou leur réactivité chimique ou biologique, ou bien d'apporter des nouvelles fonctionnalités.

Ces nanomatériaux ont été largement étudiés en tant que catalyseurs hétérogènes de type Fenton pour traiter des eaux polluées par des composés organiques non biodégradables. Ils se sont révélés comme des catalyseurs très actifs (même dans les conditions défavorables pour la réaction Fenton homogène telles que la nécessité de travailler à un pH acide), économiques, écologiques et facilement récupérables vue leur susceptibilité magnétique élevée. Ces résultats très prometteurs permettent de tenter d'utiliser ces nanomatériaux magnétiques dans l'épuration de boues et des eaux polluées ayant une turbidité élevée. Très peu d'études qui portaient sur l'utilisation de nanomatériaux magnétiques comme catalyseur Fenton pour le traitement des boues ou des sols contaminés par des polluants organiques ont été trouvées dans la littérature. Les NP de la magnétite et les NP de fer zéro valent ont été les seuls catalyseurs employés. Cependant, aucun travail n'a étudié la récupération magnétique sélective de ces catalyseurs.

Dans la dernière partie du chapitre nous avons présenté des procédés industriels utilisant les champs magnétiques et les propriétés magnétiques des matériaux dans le traitement de l'eau (claire et/ou turbide) et des boues. Plusieurs procédés de séparation solide-liquide magnétiquement assistés ont été présentés. Par rapport aux méthodes conventionnelles

de séparation solide –liquide, es techniques ont l’avantage d’être simples, peu coûteuses, efficaces, rapides et faciles à mettre en œuvre.

En dehors du problème de la séparation liquide-solide, des procédés de traitement de l’eau activés par champ magnétique ont été également présentés. Des études récentes ont montrées que l’application d’un champ magnétique permanent ou oscillant peut influencer positivement l’efficacité de certains procédés de précipitation, d’adsorption et d’activité catalytique.

I.6. Références

- [1] X.-G. Li, M.-R. Huang, J.-F. Zeng, M.-F. Zhu, The preparation of polyaniline waterborne latex nanoparticles and their films with anti-corrosivity and semi-conductivity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 248 (2004) 111–120.
- [2] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 536–551.
- [3] M.O. Ansari, M.F. Ahmad, N. Parveen, S. Ahmad, S. Jameel, G.G.H.A. Shadab, Iron Oxide Nanoparticles-Synthesis, Surface Modification, Applications and Toxicity: A Review, *Mater. Focus.* 6 (2017) 269–279.
- [4] C. Walkey, S. Das, S. Seal, J. Erlichman, K. Heckman, L. Ghibelli, E. Traversa, J.F. McGinnis, W.T. Self, Catalytic properties and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles, *Environ. Sci. Nano.* 2 (2015) 33–53.
- [5] A. Prakash, S. Satsangi, S. Mittal, B. Nigam, P.K. Mahto, B.P. Swain, Investigation on Al₂O₃ Nanoparticles for Nanofluid Applications- A Review, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 377 (2018) 012175.
- [6] M.M. Mahlambi, C.J. Ngila, B.B. Mamba, Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles-A Review, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 1–29.
- [7] S. Maleki Dizaj, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, F. Lotfipour, Calcium carbonate nanoparticles as cancer drug delivery system, *Expert Opin. Drug Deliv.* 12 (2015) 1649–1660.
- [8] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899–1912.

- [9] M. Kamiyama, T. Soeda, S. Nagajima, K. Tanaka, Development and application of high-strength polyester nanofibers, *Polym. J.* 44 (2012) 987–994.
- [10] A. Quandt, I. Boustani, Boron Nanotubes, *ChemPhysChem*. 6 (2005) 2001–2008.
- [11] E. Paineau, A.M. Philippe, K. Antonova, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, J.C.P. Gabriel, M. Impéror-Clerc, P. Levitz, F. Meneau, L.J. Michot, Liquid–crystalline properties of aqueous suspensions of natural clay nanosheets, *Liq. Cryst. Rev.* 1 (2013) 110–126.
- [12] S. Ithurria, G. Bousquet, B. Dubertret, Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3070–3077.
- [13] H. Hu, L. Onyebueke, A. Abatan, Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 09 (2015) 275–319.
- [14] R. Sivashankar, A.B. Sathya, K. Vasantharaj, V. Sivasubramanian, Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 1–2 (2014) 36–49.
- [15] J. Liu, S.Z. Qiao, Q.H. Hu, G.Q. Max Lu, Magnetic Nanocomposites with Mesoporous Structures: Synthesis and Applications, *Small*. 7 (2011) 425–443.
- [16] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi, Studies on thermal and mechanical properties of polyimide–clay nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 3399–3408.
- [17] G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, F. Yu, X. Du, Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 2355–2366.
- [18] C.-Q. Hong, J.-C. Han, X.-H. Zhang, J.-C. Du, Novel nanoporous silica aerogel impregnated highly porous ceramics with low thermal conductivity and enhanced mechanical properties, *Scr. Mater.* 68 (2013) 599–602.
- [19] S. Abramson, Préparation de nanomatériaux magnétiques pour l’environnement. Synthèses éco-compatibles et application à des procédés de traitement de l’eau, thèse HDR, Sorbonne Université, (2018) 1-261
- [20] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 1222–1244.
- [21] N. Ferroudj, Dégradation de micropolluants par oxydation avancée catalysée par des microsphères nanocomposites magnétiques : application en traitement des eaux, thèse de doctorat, Université de Skikda (2014) 1-241.

- [22] E. Nehlig, Développement de nano-catalyseurs pour des réactions de couplage C-C, thèse de doctorat, Paris 13, (2014) 1-184.
- [23] M. Bartz, J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, Colloid-Bound Catalysts for Ring-Opening Metathesis Polymerization: A Combination of Homogenous and Heterogeneous Properties, *Angew. Chemie Int. Ed.* 37 (1998) 2466–2468.
- [24] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 12663–12676.
- [25] A. Schätz, O. Reiser, W.J. Stark, Nanoparticles as Semi-Heterogeneous Catalyst Supports, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 8950–8967.
- [26] S.S. Papell, O.C. Faber Jr, Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. US Pat. 3 215 572, 1964.
- [27] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, New York, 2013. Dover Publication, INC.
- [28] W.C. Elmore, Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures, *Phys. Rev.* 54 (1938) 309–310.
- [29] R. Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE Trans. Magn.* 17 (1981) 1247–1248.
- [30] K. Woo, H.J. Lee, J.-P. Ahn, Y.S. Park, Sol–Gel Mediated Synthesis of Fe₂O₃ Nanorods, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1761–1764.
- [31] F. Chen, Q. Gao, G. Hong, J. Ni, Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 1775–1780.
- [32] T. Hyeon, Su Seong Lee, J. Park, Y. Chung, Hyon Bin Na, Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 12798–12801.
- [33] C. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L. Elidrissi Moubtassim, C. Payen, Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior, *Chem. Mater.* 11 (2002) 141–147.
- [34] A. Abou Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, P. Tabeling, Synthesis of iron oxide nanoparticles in a microfluidic device: Preliminary results in a coaxial flow millichannel, *Chem. Commun.* (2008) 1783–1785.
- [35] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, Ionic ferrofluids: A crossing of chemistry and physics, *J. Magn. Magn. Mater.* 85 (1990) 27–32.

- [36] R. Tadmor, R.E. Rosensweig, J. Frey, J. Klein, Resolving the puzzle of ferrofluid dispersants, *Langmuir*. 16 (2000) 9117–9120.
- [37] T.J. Daou, S. Buathong, D. Ung, B. Donnio, G. Pourroy, D. Guillon, S. Bégin, Investigation of the grafting rate of organic molecules on the surface of magnetite nanoparticles as a function of the coupling agent, *Sensors Actuators B Chem.* 126 (2007) 159–162.
- [38] T. Georgelin, B. Moreau, N. Bar, D. Villemin, V. Cabuil, O. Horner, Functionalization of γ -Fe₂O₃ nanoparticles through the grafting of an organophosphorous ligand, *Sensors Actuators B Chem.* 134 (2008) 451–454.
- [39] D.K. Yi, S.T. Selvan, S.S. Lee, G.C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J.Y. Ying, Silica-coated nanocomposites of magnetic nanoparticles and quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4990–4991.
- [40] A.P. Philipse, M.P.B. Van Bruggen, C. Pathmamanoharan, Magnetic Silica Dispersions: Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core, *Langmuir*. 10 (1994) 92–99.
- [41] N. Andersson, R.W. Corkery, P.C. a. Alberius, One-pot synthesis of well ordered mesoporous magnetic carriers, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2700.
- [42] X. Liu, Y. Guan, Z. Ma, H. Liu, Surface modification and characterization of magnetic polymer nanospheres prepared by miniemulsion polymerization, *Langmuir*. 20 (2004) 10278–10282.
- [43] Y. Wang, J. He, J. Chen, L. Ren, B. Jiang, J. Zhao, Synthesis of Monodisperse, Hierarchically Mesoporous, Silica Microspheres Embedded with Magnetic Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 2735–2742.
- [44] E.M. Claesson, A.P. Philipse, Monodisperse magnetizable composite silica spheres with tunable dipolar interactions, *Langmuir*. 21 (2005) 9412–9419.
- [45] F. Caruso, M. Spasova, A. Susa, M. Giersig, R.A. Caruso, Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach, *Chem. Mater.* 13 (2001) 109–116.
- [46] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y.L. Raikher, “Nanocasting”: using SBA-15 silicas as hard templates to obtain ultrasmall monodispersed γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 26001–26011.
- [47] L. Chen, T. Wang, J. Tong, Application of derivatized magnetic materials to the

- separation and the preconcentration of pollutants in water samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 1095–1108.
- [48] L. Chen, B. Zheng, Y. Guo, J. Du, D. Xiao, L. Bo, A highly sensitive and selective turn-on fluorogenic and colorimetric sensor based on pyrene-functionalized magnetic nanoparticles for Hg^{2+} detection and cell imaging, *Talanta*. 117 (2013) 338–344.
- [49] D. Wang, D. Astruc, Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6949–6985.
- [50] S. Parsons, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Water Intell. Online*. 4 (2015) 9781780403076–9781780403076.
- [51] Y.W. Kang, K.Y. Hwang, Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Res.* 34 (2000) 2786–2790.
- [52] H. Zhang, J.C. Heung, C.P. Huang, Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 166–174.
- [53] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33–50.
- [54] H. Lee, M. Shoda, Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1314–1319.
- [55] Venny, S. Gan, H.K. Ng, Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 295–317.
- [56] C.L. Yap, S. Gan, H.K. Ng, Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils, *Chemosphere*. 83 (2011) 1414–1430.
- [57] C. Walling, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125–131.
- [58] C. Walling, A. Goosen, Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2987–2991.
- [59] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (1988) 513–886.
- [60] F.J. Beltrán, M. González, F.J. Ribas, P. Alvarez, Fenton Reagent Advanced Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water, *Water. Air. Soil Pollut.* 105 (1998) 685–700.
- [61] D. Gournis, M.A. Karakassides, D. Petridis, Formation of hydroxyl radicals catalyzed

- by clay surfaces, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 155–158.
- [62] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, *Choice Rev. Online*. 33 (2013) 33-6312-33-6312.
- [63] F. Ross, A.B. Ross, *Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution*, (1977).
- [64] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, *Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides*, *Catal. Today*. 54 (1999) 309–319.
- [65] P. V. Nidheesh, *Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review*, *RSC Adv.* 5 (2015) 40552–40577.
- [66] K. Ikehata, M.G. El-Din, *Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review*, *J. Environ. Eng. Sci.* 5 (2006) 81–135.
- [67] M.C. Pereira, L.C.A. Oliveira, E. Murad, *Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review*, *Clay Miner.* 47 (2012) 285–302.
- [68] B. Ensing, F. Buda, E.J. Baerends, *Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by Fe(III) and H₂O₂*, *J. Phys. Chem. A*. 107 (2003) 5722–5731.
- [69] E. V. Escobar Zapata, C.A. Martínez Pérez, C.A. Rodríguez González, J.S. Castro Carmona, M.A. Quevedo Lopez, P.E. García-Casillas, *Adherence of paclitaxel drug in magnetite chitosan nanoparticles*, *J. Alloys Compd.* 536 (2012) S441–S444.
- [70] E. Brillas, E. Mur, R. Saulea, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, J. Casado, *Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes*, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 31–42.
- [71] S. Chiron, C. Minero, D. Vione, *Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters*, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5977–5983.
- [72] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, *Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals*, *Sci. Total Environ.* 385 (2007) 242–251.
- [73] G.-D. Fang, D.-M. Zhou, D.D. Dionysiou, *Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl*, *J. Hazard. Mater.* 250–251 (2013) 68–75.
- [74] C. Wang, H. Liu, Z. Sun, *Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment*, *Int. J. Photoenergy*. 2012 (2012) 1–10.

- [75] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9002-9017.
- [76] E. V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon, Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂, *Appl. Catal. B Environ.* 51 (2004) 165–170.
- [77] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination.* 269 (2011) 1–16.
- [78] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review, *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 249–265.
- [79] W.Z. Tang, R.Z. Chen, Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system, *Chemosphere.* 32 (1996) 947–958.
- [80] R.J. WATTS, M.D. UDELL, S. KONG, S.W. LEUNG, Fenton-Like Soil Remediation Catalyzed by Naturally Occurring Iron Minerals, *Environ. Eng. Sci.* 16 (1999) 93–103.
- [81] R.C.C. Costa, M. de F.F. Leis, L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, J.D. Ardisson, R.R.V.A. Rios, C.N. Silva, R.M. Lago, Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe₃ – xM_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂, *Catal. Commun.* 4 (2003) 525–529.
- [82] S.-P. Sun, A.T. Lemley, p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics, and degradation pathways, *J. Mol. Catal. A Chem.* 349 (2011) 71–79.
- [83] S. Shin, H. Yoon, J. Jang, Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts, *Catal. Commun.* 10 (2008) 178–182.
- [84] M. Xia, C. Chen, M. Long, C. Chen, W. Cai, B. Zhou, Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 217–223.
- [85] K. Hanna, T. Kone, G. Medjahdi, Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation, *Catal. Commun.* 9 (2008) 955–959.
- [86] X. Xue, K. Hanna, C. Despas, F. Wu, N. Deng, Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH, *J. Mol. Catal. A Chem.* 311 (2009) 29–35.

- [87] X. Liang, Y. Zhong, S. Zhu, J. Zhu, P. Yuan, H. He, J. Zhang, The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 112–120.
- [88] Y. Zhong, X. Liang, Y. Zhong, J. Zhu, S. Zhu, P. Yuan, H. He, J. Zhang, Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products, *Water Res.* 46 (2012) 4633–4644.
- [89] M. Usman, P. Faure, K. Hanna, M. Abdelmoula, C. Ruby, Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination, *Fuel*. 96 (2012) 270–276.
- [90] M. Munoz, P. Domínguez, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 166–173.
- [91] C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.* 60 (2001) 193–207.
- [92] B. Floris, P. Galloni, F. Sabuzi, V. Conte, Metal systems as tools for soil remediation, *Inorganica Chim. Acta.* 455 (2017) 429–445.
- [93] U. Ghosh, R.G. Luthy, G. Cornelissen, D. Werner, C.A. Menzie, In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 1163–1168.
- [94] A. Mercier, C. Joulain, C. Michel, P. Auger, S. Coulon, L. Amalric, C. Morlay, F. Battaglia-Brunet, Evaluation of three activated carbons for combined adsorption and biodegradation of PCBs in aquatic sediment, *Water Res.* 59 (2014) 304–315.
- [95] O. Sahu, Catalytic thermal pre-treatments of sugar industry wastewater with metal oxides: Thermal treatment, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 85 (2017) 379–387.
- [96] S. V. Egazar'yants, V.A. Vinokurov, A. V. Vutolkina, M.Y. Talanova, V.I. Frolov, E.A. Karakhanov, Oil Sludge Treatment Processes, *Chem. Technol. Fuels Oils.* 51 (2015) 506–515.
- [97] Z.M. Li, P.J. Shea, S.D. Comfort, Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries, *Environ. Eng. Sci.* 14 (1997) 55–66.
- [98] N. Chen, G. Fang, D. Zhou, J. Gao, Effects of clay minerals on diethyl phthalate degradation in Fenton reactions, *Chemosphere.* 165 (2016) 52–58.
- [99] C.M. Miller, R.L. Valentine, M.E. Roehl, P.J.J. Alvarez, Chemical and microbiological

- assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent, *Water Res.* 30 (1996) 2579–2586.
- [100] P.T. de S. e Silva, V.L. da Silva, B. de B. Neto, M.-O. Simonnot, Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 967–973.
- [101] M.A. Manzano, J.A. Perales, D. Sales, J.M. Quiroga, Catalyzed Hydrogen Peroxide Treatment of Polychlorinated Biphenyl Contaminated Sandy Soils, *Water, Air, Soil Pollut.* 154 (2004) 57–69.
- [102] J.M. Quiroga, A. Riaz, M.A. Manzano, Chemical degradation of PCB in the contaminated soils slurry: Direct Fenton oxidation and desorption combined with the photo-Fenton process, *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 44 (2009) 1120–1126.
- [103] L. Mater, R.M. Sperb, L.A.S. Madureira, A.P. Rosin, A.X.R. Correa, C.M. Radetski, Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 967–971.
- [104] H. Zhou, Q. Sun, X. Wang, L. Wang, J. Chen, J. Zhang, X. Lu, Removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated soil by a heterogeneous ZVI/EDTA/Air Fenton-like system, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 346–353.
- [105] S.-H. Kong, R.J. Watts, J.-H. Choi, Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide, *Chemosphere.* 37 (1998) 1473–1482.
- [106] P. Ye, A.T. Lemley, Adsorption Effect on the Degradation of Carbaryl, Mecoprop, and Paraquat by Anodic Fenton Treatment in an SWy-2 Montmorillonite Clay Slurry, *J. Agric. Food Chem.* 43 (2008) 1303–1312.
- [107] P. Ye, A.T. Lemley, Adsorption effect on the degradation of 4,6-o-dinitrocresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT, *Water Res.* 43 (2009) 1303–1312.
- [108] A.B. Cundy, L. Hopkinson, R.L.D. Whitby, Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review, *Sci. Total Environ.* 400 (2008) 42–51.
- [109] D.W. Elliott, W.X. Zhang, Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4922–4926.
- [110] W. Zhang, Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview, *J. Nanoparticle Res.* 5 (2003) 323–332.
- [111] J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W.S. Yoon, A. Gavaskar, T. Holdsworth, Field demonstration of DNAPL

- dehalogenation using emulsified zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1309–1318.
- [112] Y. Ma, N. Gu, J. Gao, K. Wang, Y. Wu, X. Meng, Remediation of Anthracene-Contaminated Soil by ClO_2 in the Presence of Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuO@Montmorillonite}$ as Catalyst, *Water. Air. Soil Pollut.* 227 (2016) 227–303.
- [113] S.P. Sun, X. Zeng, A.T. Lemley, Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH, *J. Mol. Catal. A Chem.* 371 (2013) 94–103.
- [114] G. Fang, Y. Si, C. Tian, G. Zhang, D. Zhou, Degradation of 2,4-D in soils by Fe_3O_4 nanoparticles combined with stimulating indigenous microbes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 784–793.
- [115] S. Machado, W. Stawiński, P. Slonina, A.R. Pinto, J.P. Grosso, H.P.A. Nouws, J.T. Albergaria, C. Delerue-Matos, Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen, *Sci. Total Environ.* 461–462 (2013) 323–329.
- [116] W. Jiamjitpanich, P. Parkpian, C. Polprasert, F. Laurent, R. Kosanlavit, The tolerance efficiency of *Panicum maximum* and *Helianthus annuus* in TNT-contaminated soil and nZVI-contaminated soil, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 47 (2012) 1506–1513.
- [117] N.D. Binh, C. Imsapsangworn, N.T. Kim Oanh, P. Parkpian, K. Karstensen, P.H. Giao, R.D. DeLaune, Sequential anaerobic–aerobic biodegradation of 2,3,7,8-TCDD contaminated soil in the presence of CMC-coated nZVI and surfactant, *Environ. Technol.* 37 (2016) 388–398.
- [118] L.C.. Oliveira, R.V.R.. Rios, J.D. Fabris, K. Sapag, V.K. Garg, R.M. Lago, Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 169–177.
- [119] L.C.A. Oliveira, D.I. Petkowicz, A. Smaniotto, S.B.C. Pergher, Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water, *Water Res.* 38 (2004) 3699–3704.
- [120] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, V. Dupuis, Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 486–492.
- [121] C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A. Prakash, J.C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H.J.

- Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, V.L. Colvin, Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals., *Science*. 314 (2006) 964–7.
- [122] R.D. Ambashta, P.K. Wattal, S. Singh, D. Bahadur, Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes, *J. Magn. Magn. Mater.* 267 (2003) 335–340.
- [123] F. Macásek, J.D. Navratil, S. Dulanská, Magnetic sorbent for soil remediation - A waste for waste treatment, in: *Sep. Sci. Technol.*, Taylor & Francis Group, (2002). 3673–3692.
- [124] J.-W. Park, P.R. Jaffé, Phenanthrene Removal from Soil Slurries with Surfactant-Treated Oxides, *J. Environ. Eng.* 121 (2002) 430–437.
- [125] M.H. Liao, K.Y. Wu, D.H. Chen, Fast adsorption of crystal violet on polyacrylic acid-bound magnetic nanoparticles, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2004) 1563–1575.
- [126] V. Rocher, A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 434–439.
- [127] V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, Removal of organic dyes by magnetic alginate beads, *Water Res.* 42 (2008) 1290–1298.
- [128] F. Langguth, *Handbuch der Elektrochemie Elektromagnetische Aufbereitung*, 1902.
- [129] D. Korda, *La séparation électromagnétique et électrostatique des minerais*, 1905.
- [130] G. Moffat, R.A. Williams, C. Webb, R. Stirling, Selective separations in environmental and industrial processes using magnetic carrier technology, *Miner. Eng.* 7 (1994) 1039–1056.
- [131] J. Oberteuffer, Magnetic separation: A review of principles, devices, and applications, *IEEE Trans. Magn.* 10 (1974) 223–238.
- [132] D.R. Dixon, J. Lydiate, Selective Magnetic Adsorbents, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* 14 (1980) 153–159.
- [133] S. Miltenyi, W. Müller, W. Weichel, A. Radbruch, High gradient magnetic cell separation with MACS, *Cytometry*. 11 (1990) 231–238.
- [134] D. GÄNSHIRT, R. BÖRJESSON-STOLL, M. BURSCHYK, H.S.P. GARRITSEN, M. NEUSSER, F.W.M. SMEETS, M. VELASCO, C. WALDE, W. HOLZGREVE, Successful Prenatal Diagnosis from Maternal Blood with Magnetic-Activated Cell Sorting, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 731 (1994) 103–114.
- [135] B. Schmitz, A. Radbruch, T. Kümmel, C. Wickenhauser, H. Korb, M.L. Hansmann, J.

- Thiele, R. Fischer, Magnetic activated cell sorting (MACS) - a new immunomagnetic method for megakaryocytic cell isolation: Comparison of different separation techniques, *Eur. J. Haematol.* 52 (2009) 267–275.
- [136] R.D. Ambashta, M. Sillanpää, Water purification using magnetic assistance: A review, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 38–49.
- [137] C. De Latour, H. Kolm, Magnetic separation in water pollution control - II, *IEEE Trans. Magn.* 11 (1975) 1570–1572.
- [138] B.A. Bolto, Magnetic particle technology for wastewater treatment, *Waste Manag.* 10 (1990) 11–21.
- [139] S. Nishijima, Y. Izumi, S.I. Takeda, H. Suemoto, A. Nakahira, S.I. Horie, Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 (2003) 1596–1599.
- [140] C. De Latour, H.H. Kolm, High gradient magnetic separation. A water treatment alternative, *J. / Am. Water Work. Assoc.* 68 (1976) 325–327.
- [141] W. Ge, A. Encinas, E. Araujo, S. Song, Magnetic matrices used in high gradient magnetic separation (HGMS): A review, *Results Phys.* 7 (2017) 4278–4286.
- [142] J. Oberteuffer, High gradient magnetic separation, *IEEE Trans. Magn.* 12 (2002) 967–970.
- [143] L.J. Graham, J.E. Atwater, G.N. Jovanovic, Chlorophenol dehalogenation in a magnetically stabilized fluidized bed reactor, *AIChE J.* 52 (2006) 1083–1093.
- [144] J. Hwang, G. Kullerud, M. Takayasu, F. Friedlaender, P. Wankat, Selective seeding for magnetic Separation, *IEEE Trans. Magn.* 18 (1982) 1689–1691.
- [145] C. de Latour, Seeding Principles of High Gradient Magnetic Separation, *J. Am. Water Works Assoc.* 68 (1976) 443–446.
- [146] L.C. Steven, Technique d'ensemencement et de séparation magnétique pour le traitement des eaux, 2007.
- [147] J.S. Baker, S.J. Judd, Magnetic amelioration of scale formation, *Water Res.* 30 (1996) 247–260.
- [148] F. Alimi, M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, G. Maurin, Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation, *Desalination.* 206 (2007) 163–168.
- [149] X. Hao, H. Liu, G. Zhang, H. Zou, Y. Zhang, M. Zhou, Y. Gu, Magnetic field assisted adsorption of methyl blue onto organo-bentonite, *Appl. Clay Sci.* 55 (2012) 177–180.
- [150] A.A. Tireli, F.C.F. Marcos, L.F. Oliveira, I. do R. Guimarães, M.C. Guerreiro, J.P.

- Silva, Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron, *Appl. Clay Sci.* 97–98 (2014) 1–7.
- [151] O.F. González Vázquez, M. Del Rosario Moreno Virgen, V. Hernández Montoya, R. Tovar Gómez, J.L. Alcántara Flores, M.A. Pérez Cruz, M.A. Montes Morán, Adsorption of Heavy Metals in the Presence of a Magnetic Field on Adsorbents with Different Magnetic Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 9323–9331.
- [152] R.D. Ambashta, E. Repo, M. Sillanpää, Degradation of tributyl phosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under the influence of a static magnetic field, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11771–11777.
- [153] X. Xiong, Y. Sun, B. Sun, W. Song, J. Sun, N. Gao, J. Qiao, X. Guan, Enhancement of the advanced Fenton process by weak magnetic field for the degradation of 4-nitrophenol, *RSC Adv.* 5 (2015) 13357–13365.
- [154] P.E. Kovacs, R.L. Valentine, P.J.J. Alvarez, The effect of static magnetic fields on biological systems: Implications for enhanced biodegradation, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 27 (1997) 319–382.
- [155] R.J. Wydra, C.E. Oliver, K.W. Anderson, T.D. Dziubla, J.Z. Hilt, Accelerated generation of free radicals by iron oxide nanoparticles in the presence of an alternating magnetic field, *RSC Adv.* 5 (2015) 18888–18893.
- [156] F.L. Rodovalho, G. Capistrano, J.A. Gomes, F.F. Sodré, J.A. Chaker, A.F.C. Campos, A.F. Bakuzis, M.H. Sousa, Elaboration of magneto-thermally recyclable nanosorbents for remote removal of toluene in contaminated water using magnetic hyperthermia, *Chem. Eng. J.* 302 (2016) 725–732.

Chapitre II : Généralités sur les argiles

Chapitre II : Généralités sur les argiles

II.1. Introduction

L'étude des argiles couvre de nombreuses disciplines scientifiques, le domaine de traitements des eaux usées est un des plus grands domaines qui ont étudié les argiles, leurs propriétés et leurs applications. Durant les expériences opératoires effectuées dans le cadre de la réalisation de ce travail de recherche, il a été montré que la présence des argiles dans le milieu réactionnel a fortement influencé la dégradation du polluant modèle choisi et que ces minéraux naturels jouaient un rôle important dans son oxydation par le procédé Fenton.

Dans ce deuxième chapitre, des généralités sur la structure, la classification et les propriétés des argiles seront décrites. Ensuite, une synthèse bibliographique sur l'emploi des argiles naturelles brutes et modifiées comme catalyseurs et/ou supports de catalyseurs dans les procédés de type Fenton et des exemples d'application seront donnés.

II.2. Rappels sur la structure des argiles

II.2.1. Structure de base

Les argiles sont des minéraux naturels présents dans la majorité des sols, elles couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre. Une argile naît majoritairement par altération des roches: Altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Le mot «argile» est cependant plus récent, il vient du mot grec «Argilos» dérivés d'«argos» qui veut dire blanc. Lapparent (1937) la définit comme étant « un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose » [1]. Les minéraux argileux constituent le groupe des phyllosilicates formant une structure en feuillet à l'origine de leur nom (du grec « phullon » pour feuille et du latin « silis » signifiant silex). Les feuillets des phyllosilicates sont formés d'un empilement bidimensionnel de couches de composition chimique différente donnant lieu à deux types de polyèdres élémentaires selon la coordinence des ions qui les composent. On distingue ainsi la couche tétraédrique (T) et la couche octaédrique (O) [2]:

II.2.1.1. La couche tétraédrique

Cette couche de coordinence 4 est formée par la superposition de plans d'anions O^{2-} délimitant une cavité tétraédrique laquelle est occupée par des cations Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} (figure II.1 gauche). Les différents tétraèdres sont liés par la mise en commun des trois oxygènes basaux, le sommet de l'édifice étant occupé par l'oxygène dit apical. Tous les oxygènes apicaux sont situés du même côté du plan défini par les oxygènes basaux formant ainsi la couche tétraédrique (figure II.1 droite).

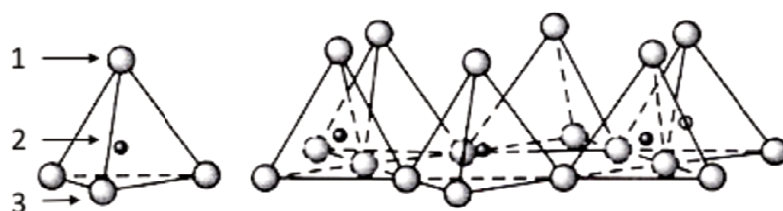


Figure II.1. Schématisation de la structure de la couche tétraédrique. (1) O^{2-} apical ; (2) Cavité tétraédrique ; (3) O^{2-} basal.

II.2.1.2. La couche octaédrique

De coordinence 6, cette couche est constituée par l'arrangement compact d'anions O^{2-} et OH^- formant un octaèdre couché sur une de ces faces triangulaires. Pour compenser la charge négative de la structure, des cations Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+} sont présents dans la cavité octaédrique (figure II.2 gauche). Contrairement à la couche précédente, les octaèdres sont liés par la mise en commun de chaque sommet. Ainsi, chaque anion (O^{2-} ou OH^-) est lié à trois cations divalents dans le cas d'une couche trioctaédrique ou à deux cations trivalents dans le cas d'une couche dioctaédrique, la troisième cavité étant vacante. Cette structure forme ainsi le motif de la couche octaédrique (figure II.2 droite).

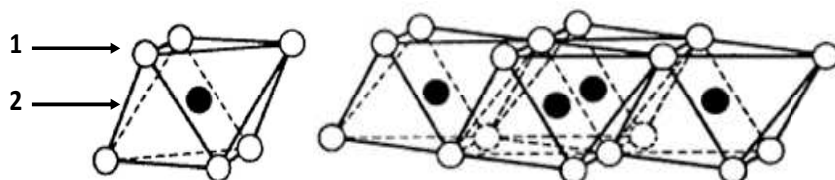


Figure II.2. Schématisation de la structure de la couche octaédrique. (1) O^{2-} ou OH^- ; (2) Cavité octaédrique.

II.2.2. Classification des Phyllosilicates

L'arrangement des feuillets tétraédriques T et octaédriques O donne lieu à diverses classes de minéraux argileux. Il existe ainsi trois grandes familles correspondant à différents types d'empilements de couches [2–4]:

- Les phyllosilicates 1:1 (TO) sont formés par l'empilement d'une couche (T) et d'une couche (O). Ces argiles regroupent principalement les kaolinites [5,6].
- Les phyllosilicates 2:1 (TOT) sont constitués d'une couche octaédrique (O) entourée de deux couches tétraédriques (T). Des charge négatives apparaissent dans le cas de substitutions isomorphiques : Si^{4+} est substitué par Al^{3+} dans la couche tétraédrique ou Al^{3+} est substitué par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, la charge (c) est compensée par des cations présents dans l'espace interfoliaire qui est la cavité entre deux couches tétraédriques adjacentes. ces argiles regroupent principalement les smectites [6,7].
- Les phyllosilicates 2:1:1 (TOT O) comprennent en plus de la composition des TOT une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire. Ces argiles regroupent principalement les chlorites [8].

Le Tableau II.1. Regroupe ces différentes structures avec les espèces minérales et charge structurale des édifices cristallins associées [2,9].

Le Tableau II.1. Classification des phyllosilicates.

Structure	Charge par maille	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
1:1 (TO)	c = 0	Kaolinite, dickite, nacrite	Amesite, berthiérine, chrysotile, Antigorite, lizardite
2:1 (TOT)	c = 0	Pyrophyllite	Talc
		Smectites	
	c = 0,2 - 0,6	Montmorillonite, beidellite, nontronite	Saponite, stevensite, hectorite
	c = 0,6 – 0,9	Vermiculites	Vermiculites
	c = 0,9	Illite, glauconite	/
		Micas	
	c = 1	Muscovite, phengite, paragonite, céladonite	Biotite, phlogopite, lépidolite
2:1:1 (TOT O)	c = 2	Margarite, clintonite	/
		Chlorites	
	c = variable	Donbassite	Diabantite, chamosite, clinochlore, Ripidolite
		Cookeite, sudoite (di-trioctaédriques)	

II.2.3. Les Phyllosilicates 2:1 (TOT)

Pour ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés seulement aux phyllosilicates 2:1, et plus précisément aux smectites dioctaédriques. Comme nous l'avons décrit précédemment, la structure cristalline est composée d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Figure II.3).

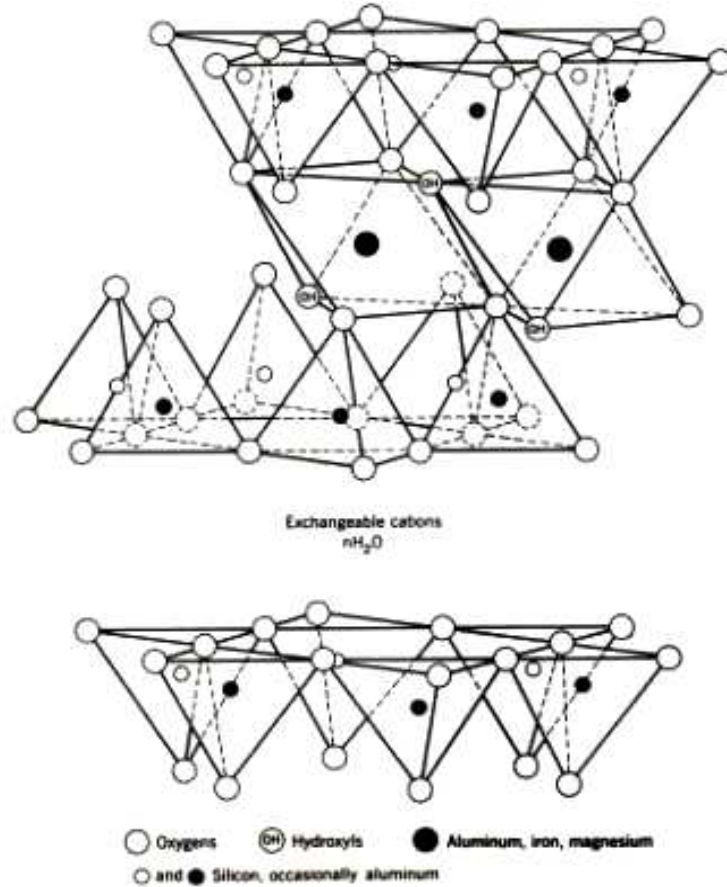


Figure II.3. Structure cristallographique des smectites.

Les minéraux les plus importants dans la famille des Smectites sont la Montmorillonite, la Beidellite et la Saponite. L'extension latérale des particules de ces argiles pourraient atteindre 1 μm pour 1 nm d'épaisseur. Dans le cas de la beidellite, la charge négative présente dans les feuillets est due aux substitutions qui ont lieu majoritairement dans la couche tétraédrique. La formule générale des smectites dioctaédriques peut donc s'écrire de la manière suivante [2]:

$$[Si_{8-x}Al_x][(Al,Fe^{3+})_{4-y}(Mg,Fe^{2+})_y]O_{20}(OH)_4X^{x+y}, nH_2O \quad (Eq. II.1)$$

où x et y désignent le taux de substitution dans les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement. M est le cation interfoliaire ($M = Ca^{2+}, Na^+, K^+ \dots$) et n la charge du cation interfoliaire.

II.2.4. Capacité d'échange cationique (CEC)

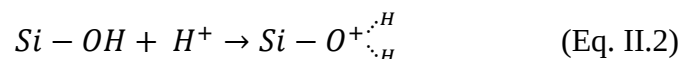
La capacité d'échange cationique est définie comme étant le pouvoir d'adsorber ou d'absorber des espèces chimiques ioniques ou moléculaires sur la surface interne ou externe des feuillets d'argile. Les cations compensateurs situés dans l'espace interfoliaire peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné [4]. La CEC est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile, ou plus précisément au nombre de moles de charges ioniques pour 100 grammes d'argile et elle est exprimée en meq/100g d'argile (milliéquivalent/100g d'argile) [10].

Il existe deux types de charges:

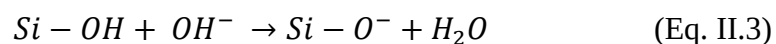
- La première est une charge permanente ou structurelle due à la substitution isomorphique des ions Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} (substitution d'un Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).
- La deuxième charge est causée par les groupes silanols ($Si-OH$) et aluminols ($Al-OH$) situés aux bords des feuillets d'argile, et elle dépend du pH. Elle provient de la réactivité superficielle de ces groupements. Cette charge représente moins de 1% de la charge totale des montmorillonites [11]. Cependant, le kaolin, où la charge superficielle est due à la variation du pH, représente la proportion majeure de la charge nette totale.

En fait, les groupes silanols ($Si-OH$) de bordures sont très sensibles au pH :

- A des valeurs de pH acide, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : les protons se lient davantage par rapport à OH, une charge positive se développe en bordure des feuillets.



- A des valeurs de pH plus élevé, l'argile a une capacité d'échange cationique (CEC) : les groupements hydroxyles captent les protons H^+ des sites de bordure pour former des molécules H_2O .



Les valeurs de CEC pour une gamme d'argiles sont montrées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. La capacité d'échange cationique CEC de certaines argiles [12].

Minéraux argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Na-montmorillonite	80-130
Ca- montmorillonite	40-70
Hectorite	80-130
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

II.2.5. Hydratation et gonflement des smectites

Le gonflement est une propriété particulières aux smectites, il consiste à un écartement des feuillets par pénétration de l'eau dans l'espace interfoliaire jusqu'à une distance d'équilibre sous une pression donnée. Les particules des smectites présentent une grande affinité pour l'eau grâce au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de la présence des cations hydratables dans les cavités interfoliaires. On peut distinguer deux échelles différentes de gonflement au niveau de l'organisation structurale des smectites [4]:

- Gonflement cristallin: une dispersion interparticulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires;
- Gonflement osmotique: une hydratation entre feuillets où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule.

II.3. Application des argiles dans le procédé Fenton

Des matériaux naturels qui peuvent servir de catalyseurs hétérogènes dans la réaction de type Fenton-like tels que les argiles [13–15] et la pyrite [16] ont récemment été étudiés. Ils peuvent être utilisés tels quels sont ou comme supports de fer et d'autres espèces métalliques. En effet, ces matériaux constituent une alternative attrayante pour la décontamination des sols, des eaux souterraines, des sédiments et des effluents industriels car ils sont naturels, abondants, peu coûteux [13].

II.3.1. Les argile naturelles brutes comme catalyseurs Fenton

Les argiles naturelles contenant du fer pourraient être utilisées directement comme catalyseurs hétérogènes dans la réaction de type Fenton. Bien que les minéraux argileux aient été largement utilisés en tant que catalyseurs et supports de catalyseurs, les études sur les argiles naturelles brutes utilisées en tant que catalyseur hétérogène sont encore rares dans le domaine de traitement des eaux usées [13–15].

Djeffal et al. ont utilisé une argile rouge riche en fer comme catalyseur hétérogène de Fenton pour la dégradation du phénol en milieu aqueux. Le résultat observé est l'élimination complète du polluant et une minéralisation à 70% du polluant après 6 heures de contact [14]. Bel Hadjltaief et Al. ont préparé un catalyseur Fenton hétérogène en immobilisant des ions de fer à la surface d'une argile naturelle comme matériau de départ. L'activité de ce catalyseur a été testée dans l'oxydation hétérogène du phénol par photo-Fenton en solution aqueuse. Une efficacité d'élimination du phénol de 100% a été atteinte après moins de 60 min de réaction en présence du catalyseur préparé sous une irradiation UV à 254 nm de longueur d'onde [15].

Malgré que les résultats obtenus en terme de conversion des polluants sont inférieurs aux argiles pontées (*Pillared clays*), l'utilisation des argiles naturelles comme catalyseurs de réactions de type Fenton reste une solution prometteuse pour la dégradation des polluants organiques car elles sont naturelles, peu coûteuses et écologiques [14].

II.3.2. Les argile modifiées comme supports catalytiques en procédé Fenton

L'un des problèmes liés à l'utilisation de l'argile comme catalyseur de Fenton est sa faible concentration en fer. Même si l'argile contient de grandes quantités de cations échangeables, il est très difficile d'augmenter la concentration en fer dans les minéraux argileux par des méthodes d'échange de cations. Cette difficulté peut être levée par des méthodes de pontage (*Pillaring*) et d'imprégnation [17]. Des centaines d'études ont portées sur l'utilisation des argiles comme supports catalytiques en procédé Fenton [13,17], ici nous donnons uniquement quelques exemples d'argiles modifiées avec une augmentation de la teneur en fer.

II.3.2.1. Argiles modifiées par pontage

Le pontage des argiles se résume à intercaler, entre les feuillets des argiles exfoliées, notamment les smectites, de gros polycations métalliques simples ou mixtes, moyennant un échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un espacement interfoliaire important, dotés de propriétés acido-

basique et thermiquement stable. Lors d'un chauffage à haute température ($\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), les polycations intercalés sont converties en amas d'oxydes métalliques correspondants par déshydratation et déshydroxylation. En séparant les couches de silicate, ces oxydes agissent comme des «piliers», créant des mésopores et des micropores [13].

De Le'ón et al. ont utilisé la montmorillonite pontée par le fer pour la dégradation du 2-chlorophénol en présence des irradiations ultraviolettes. La montmorillonite utilisée pour la préparation des catalyseurs était riche en calcium et, après le processus de formation de piliers, la teneur en fer est passée de 1,1% à 6,1%. Les auteurs ont observé une dégradation presque complète du polluant. Les auteurs ont également comparé l'efficacité la montmorillonite ponté par le fer dans la dégradation du 2-chlorophénol de avec celles de la goéthite et du fer zéro valent. L'efficacité catalytique de la montmorillonite pontée par le fer était comparable à celle du fer zéro valent et les efficacités des deux catalyseurs étaient très supérieures à celles de la goéthite [18]. La bentonite pontée est un catalyseur de Fenton hétérogène bien connu. Arora et al. ont utilisé la bentonite pontée par l'hydroxyle de fer comme catalyseur de photo-Fenton pour la dégradation du Rose du Bengale et ont observé une efficacité optimale d'élimination à pH neutre [19]. D'autres exemples d'argiles pontées par le fer utilisées comme catalyseurs hétérogènes pour la décomposition de divers composés organiques via des réactions de type Fenton sont représentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Exemples d'argiles pontées par le fer utilisées comme catalyseurs hétérogènes pour la décomposition de divers composés organiques via des réactions de type Fenton.

Composé organiques	Catalyseur	Type du procédé	Conditions opératoires et rendements	Référence
Azo dye X-3B $10^{-4}\text{ mmol L}^{-1}$	Fe-Bentonite	Photo-Fenton	• [catalyseur] = $0,5\text{ g L}^{-1}$ • $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ • pH = 3,0 • T= $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ • R= 99 % à 100 min	[20]

Acid Light Yellow G 50 mg L ⁻¹	Fe-Bentonite	Photo-Fenton	• [catalyseur] = 1 g L⁻¹ • [H₂O₂]₀ = 10 mmol L⁻¹ • pH = 3,0 • T= 30 °C • R= 98% à 120 min	[21]
Bleu de méthylène 0,2 mmol L ⁻¹	Fe-montmorillonite	Photo-Fenton	• [catalyseur] = 1 g L⁻¹ • [H₂O₂]₀ = 10 mmol L⁻¹ • pH = 3,0 • T= 27 °C • R= 93 % à 180 min	[22]
4-Nitrophénol 10 ⁻³ mol L ⁻¹	Fe-montmorillonite	Fenton-like	• [catalyseur] = 1 g L⁻¹ • [H₂O₂]₀ = 10⁻² mol L⁻¹ • pH = 3,0 • T= 30 °C • R= 99,99 % à 6 h	[23]
Ciprofloxacin (fluoroquinolones) 0,15 mmol L ⁻¹	Fe-Laponite	Photo-Fenton	• [catalyseur] = 1 g L⁻¹ • [H₂O₂]₀ = 60 mmol L⁻¹ • pH = 3,0 • T= 25 °C • R= 100 % à 30 min	[24]
Phénol 1 mmol L ⁻¹	Fe-Laponite	Photo-Fenton	• [catalyseur] = 1 g L⁻¹ • [H₂O₂]₀ = 50 mmol L⁻¹ • pH = 3,0 • T= 30 °C • R= 99,99 % à 5 min	[25]

II.3.2.1. Argiles modifiées par imprégnation

L'imprégnation est l'autre méthode d'introduction du fer dans l'argile. Il existe deux types de méthodes d'imprégnation [26]: l'imprégnation humide et l'imprégnation à humidité naissante. Dans la première méthode, l'argile est ajoutée à une solution d'un sel de fer et chauffée pendant un certain temps pour évaporer l'eau. La calcination du produit séché est

nécessaire pour une meilleure activité catalytique. La seconde méthode est similaire à la première sauf que, dans la deuxième méthode, le volume de la solution de sel de fer est égal au volume total des pores des particules d'argile.

Hassan et Al ont utilisé la méthode d'imprégnation pour préparer une argile « ball clay » (une variété de la kaolinite qui contient 60–80% de kaolin et de petites quantités de quartz et d'autres impuretés) riche en fer pour éliminer le bleu réactif 4 et le rouge acide 1 par oxydation en phase aqueuse. Après 180 minutes de réaction, 99% de l'acide rouge 1 ont été dégradés en présence de l'argile « ball clay » contenant du fer. De plus, la même quantité de bleu réactif 4 était dégradée en moins de 140 minutes de réaction [27,28].

La saponite modifiée par imprégnation avec du fer s'est révélée être un catalyseur de Fenton hétérogène efficace pour la dégradation des colorants en solution aqueuse. L'imprégnation a été réalisée en utilisant quatre sels de fer comme précurseurs, à savoir l'acétate de Fe(II), l'oxalate de Fe(II), l'acétylacétonate de Fe(II) et l'acétylacétonate de Fe(III). Les espèces de fer étaient dispersées sur la saponite intercalée. Les auteurs ont également observé que le type de précurseur utilisé pour la préparation du catalyseur avait un effet significatif sur son activité catalytique de Fenton. Le catalyseur préparé à l'aide d'oxalate de Fe(II) présentait une efficacité d'élimination du colorant supérieure à celle des autres catalyseurs. Dans des conditions optimales, on a observé une dégradation du colorant à 99% et une minéralisation à 91% au bout de 4 h du processus d'oxydation [29]. D'autres exemples d'argiles modifiées par imprégnation du fer utilisées comme catalyseurs hétérogènes pour la décomposition de divers composés organiques via des réactions de type Fenton sont représentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Exemples d'argiles modifiées par imprégnation du fer utilisées comme catalyseurs hétérogènes de type Fenton.

Composé organiques	Catalyseur	Type du procédé	Conditions opératoires et rendements	Référence
Acid Red 1 50 mg L ⁻¹	Fe-montmorillonite	Fenton-like	• [catalyseur] = 5 g L⁻¹ • [H₂O₂]₀ = 16 mmol L⁻¹ • pH = 2,5 • T= 25 °C • R= 99 % à 150 min	[30]

Acid Yellow 17 $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	Fe- montmorillonit e	Photo- Fenton	• [catalyseur] = 1 g L^{-1} • $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ • pH = 3-7 • T= 25°C • R= 98% à 60 min	[31]
Reactive Blue 4 50 mg/L	Fe-Bentonite	Photo- Fenton	• [catalyseur] = 1 g L^{-1} • $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ • pH = 3,0 • T= 30°C • R= 97,1 % à 3 h	[32]
Crystal violet $0,02 \text{ g L}^{-1}$	Fe-Argile marocaine	Fenton-like	• [catalyseur] = $0,75 \text{ g L}^{-1}$ • $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ • pH = 7 • T= 25°C • R= 100 % à 10 min	[33]
Acid Green 25 50 ppm	Fe-Bandar Baru (Argile malaisienne)	Fenton-like	• [catalyseur] = $1,25 \text{ g L}^{-1}$ • $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,7 \text{ mmol L}^{-1}$ • pH = 3,0 • T= 30°C • R= 99 % à 20 min	[34]
Acid Green 25 50 ppm	Fe-Ipoh (Argile malaisienne)	Fenton-like	• [catalyseur] = $1,25 \text{ g L}^{-1}$ • $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,7 \text{ mmol L}^{-1}$ • pH = 3,0 • T= 25°C • R= 95 % à 2 h	[35]

II.4. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre nous avons présenté des généralités sur les argiles, leur structure, leur classification. Nous nous sommes intéressés aux smectites, à leur structure TOT, leur charge de surface, leur capacité d'échange cationique et leur comportement dans l'eau. Les argiles possèdent des caractéristiques structurales et de charge de surface qui favorisent leur utilisation comme supports de phases catalytiquement actives ou comme

catalyseurs hétérogènes solides pour la réaction de type Fenton. Des exemples sur des études précédentes portant sur l'utilisation des argiles naturelles brutes ou modifiées dans le procédé Fenton ont été donnés. Ces minéraux sont actifs dans leur état naturel, encore plus actifs une fois modifiés, faciles à séparer et peuvent fonctionner sur une large plage de pH et de température.

II.5. Références

- [1] E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011) 1-210.
- [2] E.-N. Paineau, Transitions de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie. Comportement sous écoulement et sous champs, thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2011) 1-313.
- [3] Y. Sakhawoth, Flocculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux, thèse de doctorat, Paris 6, (2017) 1-181.
- [4] R. GHEMIT, Préparation et caractérisation des matériaux à structures lamellaires modifiées : Etudes d'adsorption et de libération des médicaments anti-inflammatoires, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas faculté de technologie département de génie de procédés, (2018) 1-175.
- [5] T. Kogure, A. Inoue, Stacking defects and long-period polytypes in kaolin minerals from a hydrothermal deposit, *Eur. J. Mineral.* 17 (2005) 465–474.
- [6] I. Bibi, J. Icenhower, N.K. Niazi, T. Naz, M. Shahid, S. Bashir, Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO₂ Sequestration, in: *Environ. Mater. Waste Resour. Recover. Pollut. Prev.*, Academic Press, (2016) 543–567.
- [7] G.E. Christidis, W.D. Huff, Geological aspects and genesis of bentonites, *Elements*. 5 (2009) 93–98.
- [8] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 19–86.
- [9] A. Decarreau, Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications, Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1989.
- [10] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, J.F. Gérard, Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites, *J. Adhes.* 78 (2002) 645–662.

- [11] M. Ghadiri, W. Chrzanowski, R. Rohanizadeh, Biomedical applications of cationic clay minerals, *RSC Adv.* 5 (2015) 29467–29481.
- [12] S. Ismadji, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, in: Springer, Cham, (2015) 5–37.
- [13] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 182–192.
- [14] L. Djeflal, S. Abderrahmane, M. Benzina, M. Fourmentin, S. Siffert, S. Fourmentin, Efficient degradation of phenol using natural clay as heterogeneous Fenton-like catalyst, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 3331–3338.
- [15] H. Bel Hadjltaief, P. Da Costa, P. Beaunier, M.E. Gálvez, M. Ben Zina, Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment, *Appl. Clay Sci.* 91–92 (2014) 46–54.
- [16] Y. Zhang, K. Zhang, C. Dai, X. Zhou, H. Si, An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 438–445.
- [17] P. V. Nidheesh, Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 40552–40577.
- [18] M.A. De León, M. Sergio, J. Bussi, G.B. Ortiz de la Plata, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2014) 864–869.
- [19] R. Arora, K. Chanderia, P.B. Punjabi, V.K. Sharma, Synthesis, characterization of hydroxyl-Fe-pillared-bentonite and its use in heterogeneous photo-fenton degradation of rose bengal, *J. Chem. Pharm. Res.* 2 (2010) 627–636.
- [20] Y. Li, Y. Lu, X. Zhu, Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron, *J. Hazard. Mater.* 132 (2006) 196–201.
- [21] J. Chen, L. Zhu, Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite, *Catal. Today.* 126 (2007) 463–470.
- [22] M.A. De León, J. Castiglioni, J. Bussi, M. Sergio, Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 600–605.
- [23] L. Chirchi, A. Ghorbel, Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 271–276.
- [24] M. Bobu, A. Yediler, I. Siminiceanu, S. Schulte-Hostede, Degradation studies of

- ciprofloxacin on a pillared iron catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 83 (2008) 15–23.
- [25] B. Iurascu, I. Siminiceanu, D. Vione, M.A. Vicente, A. Gil, Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite, *Water Res.* 43 (2009) 1313–1322.
- [26] M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller, Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9002.
- [27] H. Hassan, B.H. Hameed, Fenton-like Oxidation of Acid Red 1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay, *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 2 (2011) 218–222.
- [28] H. Hassan, B.H. Hameed, Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 912–918.
- [29] J.H. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M.A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A.J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 44–56.
- [30] N.K. Daud, M.A. Ahmad, B.H. Hameed, Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 111–116..
- [31] I. Muthuvel, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, Novel Fe encapsulated montmorillonite K10 clay for photo-Fenton mineralization of Acid Yellow 17, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* 51 (2012) 800–806.
- [32] M. Bečelić-Tomin, A. Kulić, Đ. Kerkez, D. Tomašević Pilipović, V. Pešić, B. Dalmacija, Synthesis of impregnated bentonite using ultrasound waves for application in the Fenton process, *Clay Miner.* 53 (2018) 203–212.
- [33] M. Idrissi, Y. Miyah, Y. Benjelloun, M. Chaouch, Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 50–58.
- [34] N.H.M. Azmi, O.B. Ayodele, V.M. Vadivelu, M. Asif, B.H. Hameed, Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Acid Green 25, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1459–1467.
- [35] N.H.M. Azmi, V.M. Vadivelu, B.H. Hameed, Iron-clay as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst for decolorization of Acid Green 25, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 5583–5593.

Deuxième partie :

**Préparation et application du
nanomatériau**

Chapitre III : Procédures de préparation et caractérisations du catalyseur et des suspensions d'argile

Chapitre III : Procédures de préparation et caractérisations du catalyseur et des suspensions d'argile

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les méthodes de synthèse ou de purification des matériaux impliqués dans cette étude. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux procédures expérimentales utilisées pour la synthèse des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et la purification et le tri en taille de la beidellite brute. Dans la deuxième partie, la structure des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et de la beidellite purifiée et triée sera étudiée. Le catalyseur sera caractérisé par microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB et MET), magnétométrie, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Vis-NIR et volumétrie d'adsorption. L'argile, pour sa part, sera caractérisé par DRX, par MET et par analyse élémentaire EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie).

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Réactifs de départ

Le tétraéthoxysilane (TEOS), le nitrate de fer (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), les chlorures de fer (II) et de fer (III) (FeCl_3 et FeCl_2) ainsi que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%) ont été fournis par Sigma-Aldrich-Fluka, l'émulsifiant Arlacel P135 a été fourni par Uniqema, l'huile de colza était de marque Lesieur, tandis que l'acétone, l'éthanol à 95°, les solutions aqueuses commerciales d'ammoniac, d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (NH_3 aqueux, HNO_3 et HCl , respectivement 20 % en volume, 52,2 % en poids et 36 % en poids) et l'éther technique ont été obtenus auprès de VWRTM. Ces composés ont été utilisés tels quels sont. L'eau a été purifiée sur résine échangeuse d'ions et distillée avant utilisation.

III.2.2. Synthèse du nanomatériau magnétique

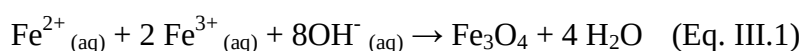
III.2.2.1. Synthèse des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Dans ce travail, Les nanoparticules (NP) de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ont été synthétisées sous forme de ferrofluide selon un procédé Massart (méthode de la Massart, 1981 [1]) modifié [2,3].

Le procédé de préparation passe par deux étapes: la synthèse des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), puis l'oxydation des nanoparticules de magnétite en maghémite :

a. Synthèse des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4)

Des nanoparticules de magnétite ont été élaborées par co-précipitation alcaline d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} effectuée par l'addition brusque d'une solution concentrée d'ammoniaque (1 L à 20 %) à un mélange aqueux (3,5 L) de FeCl_3 (715 mL à 27%) et FeCl_2 (180 g) en présence de HCl concentré (100 mL à) ce qui conduit à la formation d'un précipité noir (anionique) de magnétite (Fe_3O_4).

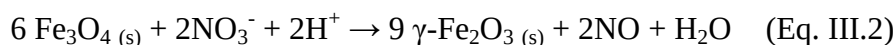


L'ensemble a été remué avec une baguette en verre puis agité vigoureusement pendant 30 minutes. Après la décantation sur des plaques magnétiques, le surnageant a été éliminé. Le précipité obtenu a été lavé une fois à l'eau.

A cette étape les NP de Fe_3O_4 sont chargées négativement, ceci limite fortement le rendement de la synthèse et la taille des particules. A fin d'inverser la charge de surface de ces particules, 2 L d'acide nitrique 2 mol L^{-1} ont été ajouté au précipité, les particules sont alors chargées positivement en milieu acide, avec les ions NO_3^{-} comme contre-ions. Après 30 min d'agitation, la solution a été à nouveau décantée et le surnageant était éliminé.

b. Oxydation des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Les nanoparticules de Fe_3O_4 synthétisées ont été oxydées en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par l'ajout de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.



Pour faire cela, 800 mL d'eau distillée ont été ajoutés à 323 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. L'ensemble est porté à quasi-ébullition (80-100 °C) jusqu'à la dissolution complète du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Cette solution est introduite sur le précipité de la magnétite, l'ensemble est agité pendant 30 minutes en maintenant le chauffage. Le mélange est décanté à nouveau sur les plaques magnétiques et le précipité est lavé avec un mélange de 2 L d'eau distillée et 360 ml de HNO_3 (52,2 %) (Figure III.1). Après 10 minutes d'agitation, l'ensemble est décanté magnétiquement. La dernière étape consiste à laver le précipité (ajout du solvant, agitation, décantation sur plaque magnétique puis aspiration du surnageant) trois fois avec de l'acétone (1 L pour la première

fois, puis deux fois avec 30 mL). Faire ensuite deux lavages du précipité avec de l'éther. 1000 mL d'eau ont été ajoutés au précipité qui devrait se redisperser immédiatement. Le reste de l'éther a été évaporé par chauffage dans un bain marie à $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h.

On obtient ainsi un ferrofluide de maghémite dispersée en milieu acide ($\text{pH} \approx 2$) à une concentration équivalente en fer de $1,5\text{ mol L}^{-1}$. Le ferrofluide obtenu a une grande stabilité colloïdale et chimique il pourrait conserver son activité pendant plusieurs années (même résultats d'activité en catalyse Fenton après 8 ans de synthèse)

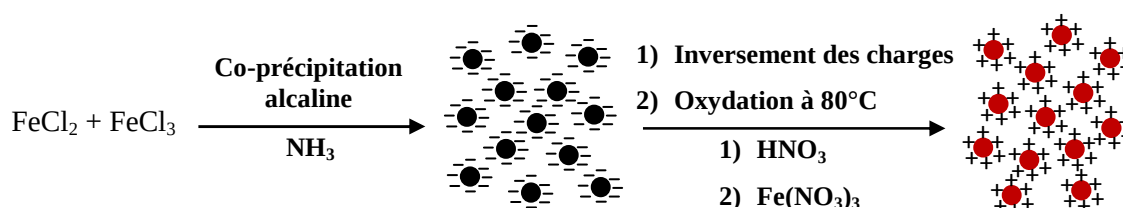


Figure III.1. Schéma des étapes de la synthèse des nanoparticules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) stabilisées en milieu acide [4].

III.2.2.2. Synthèse des microsphères de silice magnétiques nanocomposites MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

L'utilisation de la silice pour encapsuler des nano-objets présente un intérêt spécifique en raison de ses propriétés remarquables (stabilité chimique photochimique et thermique, porosité, surface facilement modifiable par des groupements organiques et faible coût). L'encapsulation des nanoparticules métalliques dans une coquille de silice permet, en outre, de prévenir leur aggrégation dans une large gamme de fraction volumique, de pH et de force ionique, de les protéger de l'oxydation ou de l'hydrolyse et de limiter leur dispersion dans l'environnement [4]. Dans la littérature, la silice a été utilisée pour enrober des nanoparticules de métaux nobles comme l'or et l'argent [5,6] ou de titane (TiO_2) [7], de semi-conducteurs tels que les nanoparticules de sulfure de cadmium [8] ou des nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_2O_3) [9]. En ce qui concerne les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer, leur encapsulation dans de la silice devrait en outre faciliter la récupération des matériaux par séparation magnétiquement assistée, par rapport à celle des nanoparticules magnétiques libres qui ont une trop grande stabilité colloïdale (particulièrement à $\text{pH} < 4$ ou à $\text{pH} > 10$) [4].

Parmi les nombreuses techniques de préparation des micro/nano-sphères de silice magnétiques, les processus reposant sur des réactions sol-gel dans des émulsions inverses eau-dans-huile ont été particulièrement étudiés [10,11]. En effet, la taille, la monodispersité et la

composition des particules peuvent être facilement modulées en fonction des conditions d'émulsification, la forme sphérique des particules résultant de l'effet calibrant des gouttelettes d'eau. Cependant, jusqu'à maintenant, des solvants toxiques issus de ressources non renouvelables telles que l'hexane, l'octane ou le toluène ont été utilisés comme phases continues. Parmi les procédés alternatifs plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de composés issus de ressources renouvelables tient une place importante [12]. Dans ce travail, nous proposons une méthode plus sûre et peu coûteuse pour obtenir des microsphères de silice magnétique, en remplaçant les solvants dangereux utilisés dans les émulsions par une huile végétale (l'huile de Colza). Très peu d'études ont été consacrées à l'utilisation d'huiles végétales dans la préparation de particules à base de silice. Yoon *et al.* ont décrit la synthèse de microsphères de silice creuses dans des émulsions d'huile de soja [13], tandis que Tan *et al.* ont préparé des microcapsules hybrides par auto-assemblage de particules de silice autour de gouttelettes lipidiques [14]. Or nous démontrons que l'utilisation d'émulsions « vertes » à base d'huiles végétales, conduit à des sphères de silice magnétiques présentant des caractéristiques similaires à celles obtenues par les procédures classiques [15]. Les microsphères de silice contenant des nanoparticules de la maghémite ont été préparées via la synthèse d'évaporation de solvant en émulsion, ESE. La méthode ESE comprend cinq étapes distinctes [4,16,17] :

a. Préparation de la phase organique (phase continue)

Une phase organique (360 mL) composée d'huile de colza et contenant 0,1 % en masse de l'émulsifiant Arlacel P135 (polyéthylenglycol 30-dipolyhydroxystearate) a été préparée. L'huile de colza a été choisie pour sa non toxicité, sa disponibilité, son faible coût et sa provenance d'une source renouvelable. Il a été déjà démontré que des matériaux de différentes tailles formés dans des émulsions de d'huile de colza sont parfaitement sphériques et non agrégés [15]. L'Arlacel P135 a été employé pour stabiliser l'émulsion, il s'agit d'un copolymère tribloc de type A-B-A formulé pour la production d'émulsion de type eau dans huile (E/H), avec une excellente stabilité aux hautes températures même à faible quantité (0,1 % en masse dans l'huile). Il est composé d'un bloc central de polyéthylène glycol PEG-30 qui constitue la partie hydrophile et de 2 blocs latéraux d'acide poly12-hydroxystearique formant la partie hydrophobe (voir la Figure III.2).

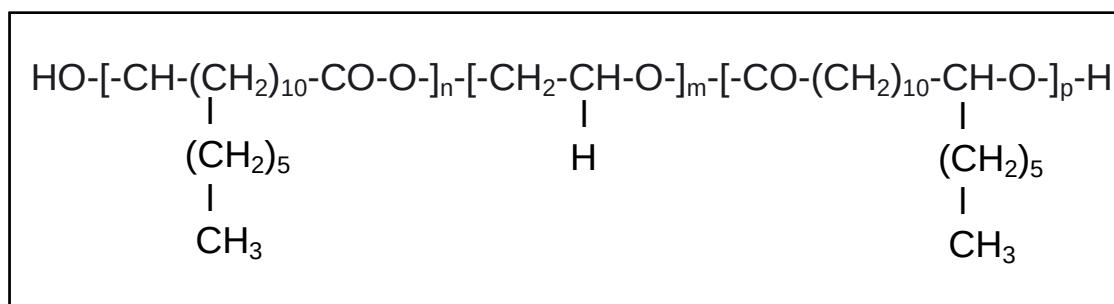
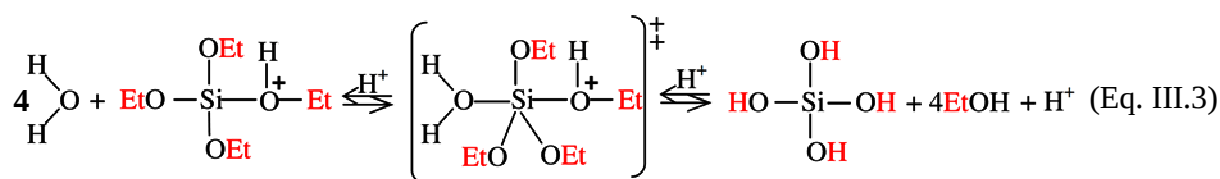


Figure III.2. Structure tribloc de type A-B-A de l'Arlacel P135

b. L'hydrolyse du TEOS

25 mL d'un sol précurseur a été préparé par hydrolyse du TEOS en ajoutant une solution aqueuse de HNO_3 (5 mL, $0,15 \text{ mol L}^{-1}$) à du TEOS (20 mL). Ce mélange a été agité vigoureusement pendant 45 min jusqu'à l'obtention d'une solution monophasique. L'étape d'hydrolyse du TEOS représente la conversion de fonctions alcoxyles en fonctions réactives hydroxyles rendant ainsi possible le processus de condensation. Elle conduit à la formation de groupements silanols $\text{Si}-\text{OH}$. Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile qui est accélérée par l'ajout d'un catalyseur acide (Réaction III.3). La protonation de l'alcoxyde dans une première étape rapide diminue la densité électronique autour de silicium. Ce dernier devenant plus électrophile est donc plus sensible à l'attaque de l'eau. L'hydrolyse du TEOS se fait en présence d'une solution aqueuse de HNO_3 avant l'ajout des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et émulsification.

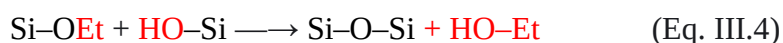


c. Préparation de la phase aqueuse (sol magnétique)

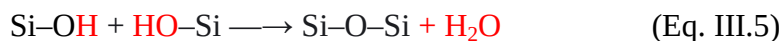
Un sol magnétique a été formé par ajout de 21 mL du sol précurseur (préparé par hydrolyse du TEOS à pH Acide) à 21 mL d'un ferrofluide acide ayant une concentration équivalente en Fer de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ préparé par une dispersion aqueuse du ferrofluide initial dans une solution aqueuse à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Le sol magnétique (42 mL) a ensuite été agité pendant 5min.

d. Polymérisation de la silice (formation de l'émulsion)

Le sol magnétique (42 mL) a ensuite été ajouté goutte à goutte, sous agitation magnétique, à la phase organique (360 mL) composée d'huile de colza et de l'Arlacel P135 dissout introduite dans une fiole à vide. L'émulsion eau-dans-huile ainsi formée a été agitée pendant 30 min. La fiole à vide a été fermée et connectée à une trompe à eau, ce qui a permis d'évaporer sous pression réduite (35 mmHg) pendant 35 min l'éthanol formé par hydrolyse du TEOS. Ce procédé permet en effet d'augmenter considérablement la vitesse de condensation du TEOS qui passe de 48 h à 2 h. L'étape de condensation représente la conversion de fonctions hydroxyle –OH en espèces siloxane (Si–O–Si) (formation de ponts oxo) selon deux réactions. Ces réactions peuvent être en concurrence selon le degré d'hydrolyse des précurseurs alkoxysilane. Dans la première, appelée alkoxolation, la réaction se produit entre un groupement alkoxy et un groupement silanol pour libérer une molécule d'éthanol (réaction III.4) [4].



Dans la deuxième, appelée oxolation, la réaction se produit entre deux groupements silanol et le groupe partant est cette fois-ci une molécule d'eau (réaction III.5).



Durant cette étape, la température a été fixée à 35 °C au moyen d'un bain d'eau et l'agitation magnétique a été maintenue. Puis, le vide a été coupé et l'émulsion a été agitée de nouveau pendant 2 h. La gélification de la silice dans les gouttelettes a probablement lieu au cours de cette période. L'émulsion a ensuite été laissée au repos pendant une nuit.

Le pH acide utilisé permet de garantir la formation d'un réseau polymérique 3D de silice imprégné de solvant (gel de silice amorphe) dans l'ensemble du volume de la goutte. La forme sphérique initiale des gouttes sera ainsi conservée et les particules de silice auront nécessairement une morphologie sphérique. Les gouttes étant polydisperses et de taille micrométrique, les billes de silice seront également polydisperses et de taille micrométrique.

La réaction d'hydrolyse est soit acido-catalysée, soit baso-catalysée. La vitesse d'hydrolyse est donc élevée à pH très acide et décroît jusqu'à un pH égal à 7, où elle est minimum, puis la vitesse d'hydrolyse croît à nouveau dans la gamme de pH alcalins. La vitesse de condensation dépend aussi du pH. Elle est assez élevée à pH très acide, et minimum vers pH≈3. Cette vitesse réaugmente ensuite jusqu'à pH=7 avant de diminuer à nouveau en

milieu basique. En outre un phénomène de décondensation des espèces (réaction III.6) peut s'opérer à pH basique et devient prédominant en milieu très basique (pH > 12) [12].



L'effet du pH sur les vitesses de condensation et de décondensation est représenté sur la Figure III.3.

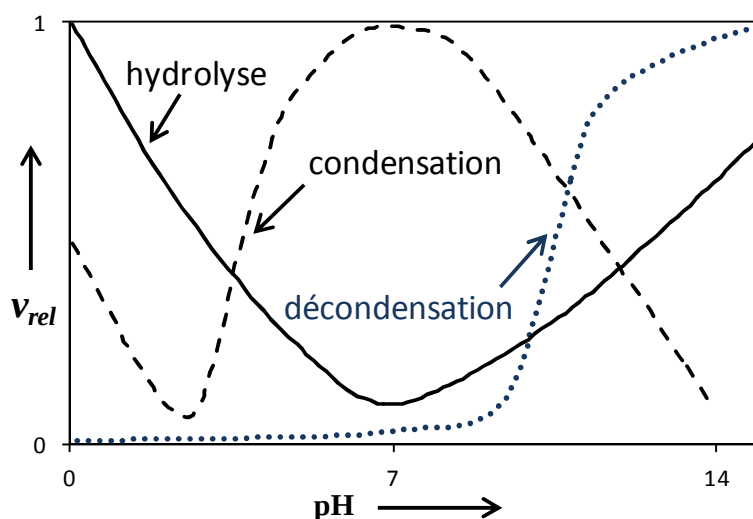


Figure III.3. Dépendance des vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH

e. Séparation des billes de la phase continue et élimination du tensioactif par calcination.

Finalement, l'émulsion a été brisée par l'addition d'une grande quantité d'acétone. Le mélange a été agité pendant 5 min puis les microsphères ont été récupérées à l'aide d'un aimant. Elles ont alors été lavées cinq fois avec de l'acétone pour éliminer complètement l'huile. Les traces d'acétone ont à leur tour été éliminées par lavage des échantillons avec de l'eau puis séchage à l'étuve à 70 °C pendant 4 h. A la fin, les MS ont été calcinées dans un four sous air statique à 400 °C pendant 18 h pour éliminer toutes traces de matière organique.

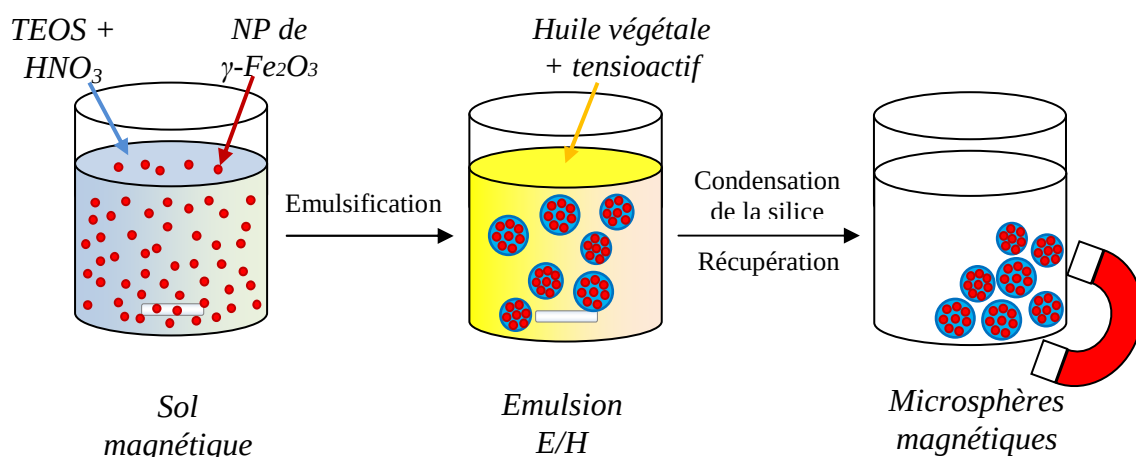


Figure III.4. Les étapes principales de la synthèse des microsphères de silice magnétiques (γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)

III.2.3. Purification et tri en taille de la beidellite

Les suspensions d'argile utilisées dans cette étude pour les tests catalytiques contiennent principalement de la beidellite provenant d'un gisement naturel (Wyoming, USA). Elle a été préalablement purifiée puis triée en taille selon la procédure suivante [18] (Figure III.5).

III.2.3.1. Purification de la beidellite

a. Echange

Tout d'abord, l'argile brute réduite en poudre, est dispersée à 40 g L^{-1} dans une solution à 1 mol L^{-1} de Chlorure de sodium pendant 24 h pour remplacer les cations de l'espace interlamellaire par du Na^+ . La dispersion est ensuite centrifugée à 7700 g pendant 20 min. Le culot de centrifugation est récupéré et redispersé dans une solution à 1 mol L^{-1} de Chlorure de sodium NaCl . Trois lavages successifs sont ainsi effectués permettant le remplacement total des cations interfoliaires par Na^+ .

b. Rinçages

Après le troisième échange, l'excès de chlorure est éliminé dans un premier temps par centrifugation de la suspension à 7700 g pendant 20 min. Le sédiment est redispersé dans de l'eau distillée. La suspension d'argile a ensuite été traitée avec de l'acétate de sodium pour éliminer les carbonates. Après centrifugation, le sédiment est redispersé à nouveau dans de l'eau distillée. Après cela, la suspension a été dialysée contre de l'eau osmosée (MilliQ) en introduisant l'argile dans des tubes à dialyse en cellulose régénérée (membrane visking, 76

mm, Roth) fermés par des pinces lestées. Le seuil de coupure de ces membranes est de 1400 Da* permettant uniquement le transfert de l'eau osmosée et des ions. L'eau osmosée est renouvelée quotidiennement pendant 15 jours jusqu'à ce que la conductivité tombe en dessous de $5 \mu\text{S cm}^{-1}$. Cette étape a servi à éliminer les ions chlorure.

c. Minéraux accessoires

Enfin, la suspension est placée dans un cône à sédimentation d'Imhoff afin que les plus grosses particules constituées d'impuretés se déposent. Après 24 h de sédimentation, les minéraux accessoires sont séparés et éliminés et ainsi une suspension d'argile purifiée est obtenue.

Les trois autres suspensions d'argile (la nontronite, la kaolinite et l'illite) utilisées occasionnellement dans cette thèse ont été purifiées selon la même procédure.

III.2.3.1. Tri en taille de la beidellite

La suspension d'argile purifiée a été triée par taille grâce à des étapes successives d'ultracentrifugation à différentes vitesses. Cela nous a donné différentes tailles de plaquettes variant de 200 nm à 500 nm. Ce travail est limité à la fraction de 500 nm récupérée après centrifugation pendant 90 min à 7000 g. La suspension initiale de plaquettes de taille 500 nm est diluée à 15 g L^{-1} .

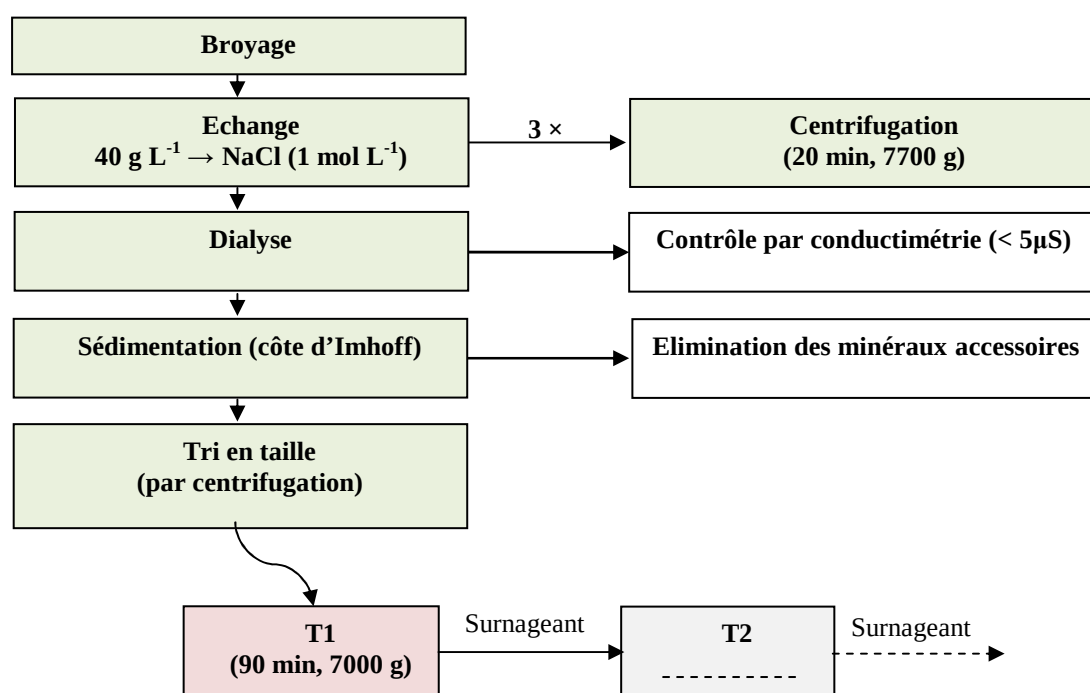


Figure III.5. Protocole de purification et de tri en tailles des smectites [19].

III.3. Caractérisation des matériaux

III.3.1. Caractérisation du catalyseur (microsphères de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)

La caractérisation des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a déjà été décrite en détail dans des travaux précédents réalisés au niveau du laboratoire PHENIX (Laboratoire de PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux) [4,16,17], les caractérisations les plus importantes qui sont nécessaires pour l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail seront présentées dans cette partie. Les microsphères de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ synthétisés ont été caractérisées par différentes méthodes analytiques qui nous ont permis de déterminer leur composition chimique, leur morphologie, leur microstructure, leurs propriétés magnétiques, et leur texture. Leur capacité à être récupérés dans l'eau sous l'effet d'un gradient de champ magnétique a été aussi évaluée. Certaines de ces analyses ont été comparées à celles des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour étudier les éventuelles modifications des propriétés physico-chimiques des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dues à leur encapsulation dans la silice. Nous allons ici détailler toutes les caractéristiques de ces deux matériaux.

III.3.1.1. Dosage du fer par EDX

L'analyse élémentaire des microsphères $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ synthétisées a été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie couplée à une microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) sur un appareil Hitachi SU-70 SEM-FEG fonctionnant en mode EDX à une tension d'accélération de 15 kV. L'échantillon a été d'abord séché puis recouverte d'une fine couche de 1 nm d'or déposée par pulvérisation cathodique avant l'analyse. Le spectre EDX ainsi que les mesures élémentaires obtenues sont représentés dans la figure III.6.

L'analyse élémentaire montre que la fraction massique du fer (Fe) dans l'échantillon est 5,94% ce qui correspond à une fraction massique en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ égale à 8,49%. Ce résultat vient appuyer les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique obtenus par [4] qui ont montré que la fraction massique en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ variait de 7,7% à 10% sur les 6 essais de la synthèse et qu'une fraction massique moyenne ($w_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$) de 8,1% a été obtenue. En plus du fer, l'analyse élémentaire révèle que les MS sont principalement constituées de silicium (Si) contenu dans la coquille de la silice et d'oxygène (O) contenu dans les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et dans la coquille de la silice, (voir le tableau en insert de la Figure III.6). Sur le spectre de la figure III.6, le pic du silicium est observé vers 1,7 keV alors que les pics d'oxygène et du fer ont fusionnés en un seul pic à 0,55 keV (Les pics d'oxygène et du fer sont habituellement situés à 0,5 et 0,7 keV

respectivement [12]). Le spectre révèle aussi un pic vers 2,2 keV correspondant à l'élément Or (Au) provenant de la couche d'or revêtant la surface de l'échantillon. Le spectre ne montre pas l'existence du carbone (C) dans l'échantillon ce qui confirme que le lavage des billes et leur calcination à 400°C ont été efficaces et que toute la matière organique (l'huile et les solvants) dans les MS de γ -Fe₂O₃/SiO₂ a été éliminée.

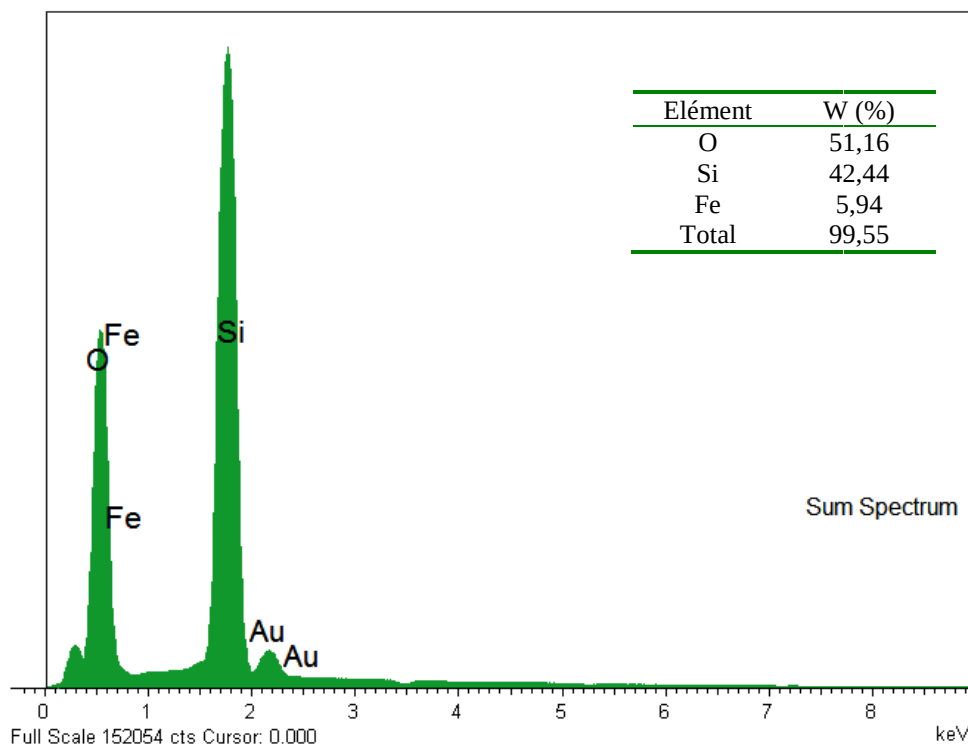


Figure III.6. Spectre EDX et résultats de l'analyse élémentaire (en insert) des MS de γ -Fe₂O₃/SiO₂.

III.3.1.2. Thermogravimétrie ATG-ATD

Une autre technique qui pourrait donner une idée sur l'efficacité du de l'élimination de la matière organique par lavage et calcination est bien l'ATG-ATD. L'analyse ATG-ATD permet de mesurer la variation de poids d'un échantillon en fonction de la température. Un appareil ATG/ATD SDT 2960 de marque TA-instrument a été utilisé pour estimer les pertes de masse dans un matériau engendrées par un traitement thermique à 10°C/min sous air.

Les courbes ATG des MS (Figure III.7) montrent deux pertes de masse à 25-200 °C et à 200-900 °C. La première perte de masse représente environ 3 % en masse et est attribuée à la déshydratation de l'échantillon par un phénomène endothermique de désorption et d'évaporation d'eau physisorbée à la surface des billes. La deuxième perte progressive et

endothermique à des températures plus élevées représente entre 3,2 % en masse, et ne peut pas être expliquée par la combustion de la matière organique qui serait exothermique et plus resserré. Ce phénomène est donc attribué au départ de molécules d'eau provenant de la condensation des groupements silanol Si-OH encore présents dans la silice [4]. Aucune trace de matière organique n'a été détectée dans les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ce qui confirme encore une fois l'efficacité des lavages à l'acétone et la calcination à 400 °C.

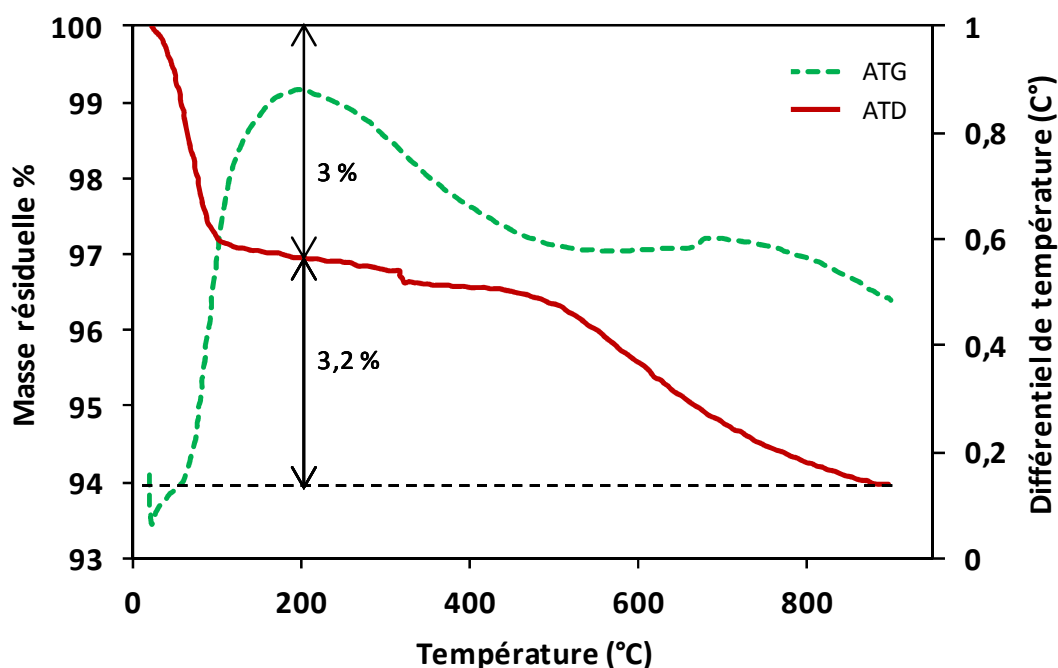


Figure III.7. Courbes d'analyse thermique ATG-ATD pour les MS $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

III.3.1.3. Magnétométrie

La magnétométrie est également une méthode très importante pour la caractérisation des microsphères de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Elle permet de mesurer l'aimantation des particules magnétiques M , en fonction du champ magnétique appliqué H (courbes $M=f(H)$). Un magnétomètre à échantillon vibrant VSM (non commercial, fabriqué au laboratoire PHENIX) et un magnétomètre SQUID (appareil Quantum Design MPM-5S) ont été utilisés pour obtenir des caractérisations magnétiques des catalyseurs NP et MS à 25 °C. Les champs appliqués grâce à des électroaimants vont généralement de 0 à 50000 Oe, tandis que les températures de mesure peuvent varier de quelques K à la température ambiante ou même au-delà.

Pour étudier les propriétés magnétiques des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersées dans les billes de silice, la courbe d'aimantation des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ libres (en suspension colloïdale) obtenue à

l'aide du magnétomètre VSM (Figure III.8 (1)) a été comparée à la courbe d'aimantation des MS obtenue à l'aide du magnétomètre SQUID (figure III.8 (2)).

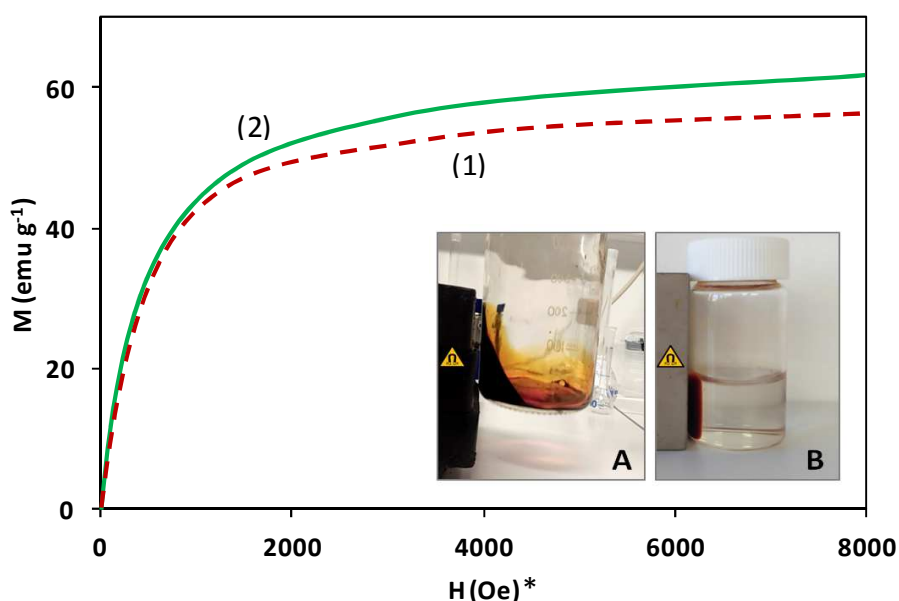


Figure III.8. Courbes d'aimantation: **(1)** NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et **(2)** MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. En insert : **(A)** photographie montrant la dispersion aqueuse des NP en présence d'un gradient de champ magnétique obtenu avec un aimant en ferrite; **(B)** photographie montrant la suspension aqueuse des MS après une minute en présence d'un aimant Nd-Fe-B.

Les deux courbes d'aimantation normalisées (Figure III.8) sont presque superposables et sont caractéristiques d'un comportement superparamagnétique, avec une forte susceptibilité magnétique, sans aimantation rémanente ni hystérésis [20]. Les aimantations à saturation, M_s , ont été trouvées égales à 62 et 66 emu g^{-1} de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pour les échantillons de NP et de MS respectivement. Les deux valeurs concordent bien avec la valeur habituellement donnée pour les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($M_s = 60 \text{ emu g}^{-1}$) [20], indiquant que les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ne sont pas altérées, ni par leur encapsulation dans la matrice de silice, ni par l'étape de calcination. Cette forte susceptibilité magnétique de ces matériaux synthétisés est confirmée de manière spectaculaire par leur comportement dans l'eau, en présence d'un aimant (voir les inserts sur la figure III.8, (A) et (B)).

Les deux matériaux sont fortement attirés par la force magnétique proportionnelle au fort gradient de champ magnétique. Cependant, la très grande stabilité colloïdale du NP dans l'eau ($\text{pH} = 2$) limite sa séparation de l'eau celui-ci étant au contraire entraîné par les NP, contrairement aux particules de MS qui sont fortement attirées par l'aimant, ce qui conduit à

leur séparation du solvant en environ une minute. On peut donc prévoir que les microsphères pourront être récupérées par décantation magnétique avec un aimant Nd-Fe-B après test catalytique en phase aqueuse et pourquoi pas dans des suspensions d'argile.

III.3.1.4. Morphologie

Des images en microscopie électronique à transmission (MET) des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont été prises à l'aide d'un microscope JEM JEOL 100 CX fonctionnant à 100 kV. À cet effet, les MS ont été incorporées dans une résine (AGAR 100) polymérisée à 60 °C pendant 24 h et découpées en coupes minces de 70 nm à l'aide d'un appareil de microtome LEICA ULTRACUT UCT. Les MS ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un appareil Hitachi SU-70 SEM-FEG. Les images ont été prises en mode électron secondaire avec une tension d'accélération de 5,0 kV. Les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont été d'abord recouvertes d'une fine couche d'or (1 nm) déposé par pulvérisation cathodique. Le logiciel Image J a été utilisé pour déterminer la distribution de taille des particules à partir d'images MET ou MEB. Les clichés obtenus sont présentés dans la Figure III.9.

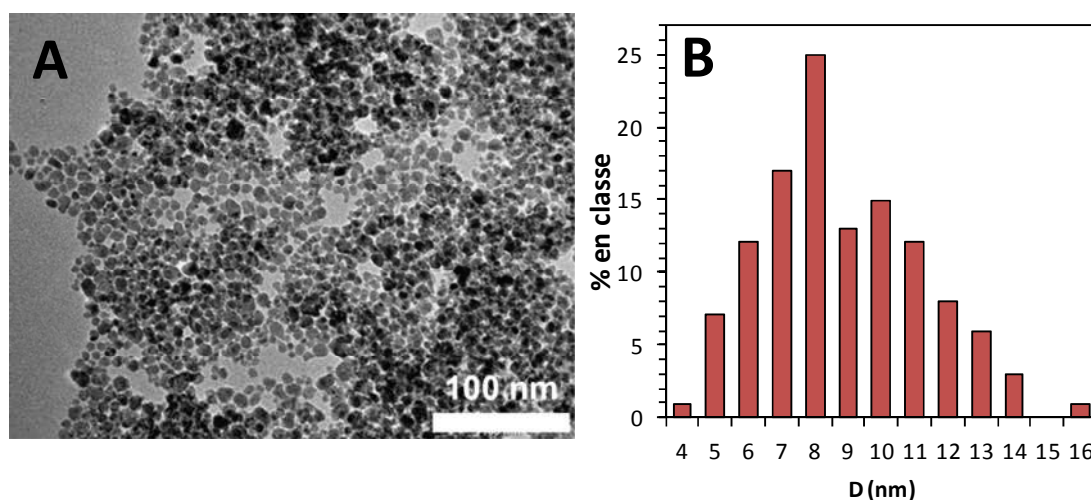


Figure III.9. (A) Image en MET des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (B) Histogramme de répartition en taille des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La figure III.9 (A) montre une image MET des NP. Ils sont polydispersés et ont une morphologie rocheuse. Le cliché MET montre quelques agrégats qui se sont formés lors du séchage de la goutte d'eau contenant les NP dispersées sur la grille de MET. Leur diamètre moyen déterminé en comptant la taille de 100 particules est $D = 8,9$ nm avec un écart type de 2,4 nm. Ces caractéristiques sont typiques du NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthétisées par la méthode de

Massart [20]. La figure III.10 (A) montre l'image MEB des MS. Le cliché de MEB montre que les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ synthétisées sont bien individualisées et qu'aucun agglomérat ne s'est formé au cours des phases de lavage et de séchage. Les billes ont une forme sphérique et ont une taille polydispersée. Leur surface est relativement lisse, bien qu'une petite partie montre des défauts (petites fissures ou cavités) ceci pourrait être expliqué par l'effet d'une polymérisation d'une croute de silice à la surface des gouttes se produisant lors de l'émulsification avant évaporation de l'éthanol. Ce dernier en s'échappant provoquerait alors une rétraction et une déformation de ces croutes [4]. Leur diamètre moyen déterminé en comptant la taille de plus de 350 billes est $D = 2,0 \mu\text{m}$ avec un écart type de $1,7 \mu\text{m}$. L'image TEM d'une bille MS (Figure III.10 (B)) montre une dispersion homogène et isotrope des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la matrice de silice, sans formation d'agglomérats ou de chaînes [16,17].

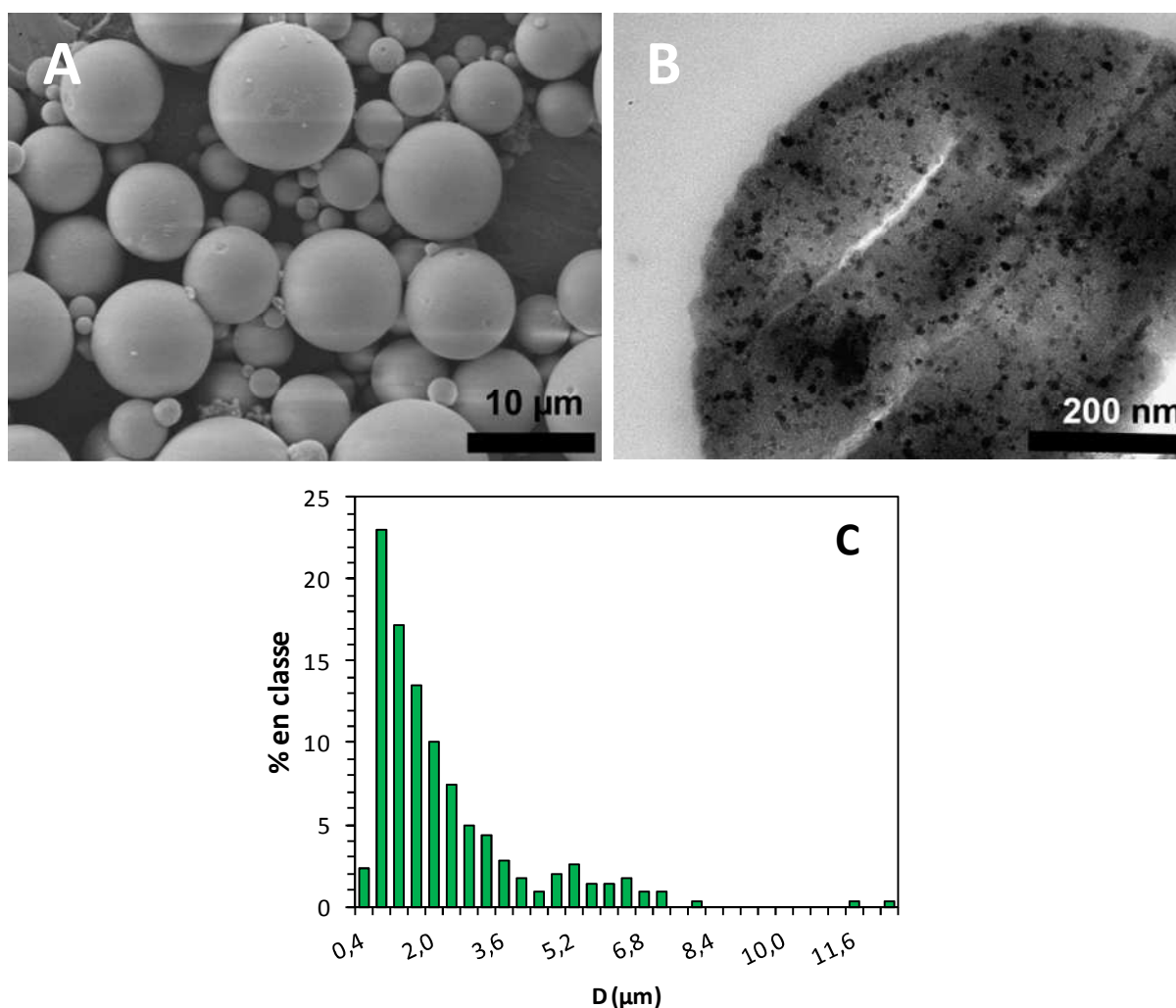


Figure III.10. (A) Image MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ par MEB (B) Image MET des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, (C) Histogramme de répartition en taille des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

III.3.1.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) donne des informations fondamentales sur la structure des nanomatériaux. Les diffractogrammes de poudre obtenus présentent généralement des pics qui peuvent être reliés aux distances caractéristiques de la structure cristalline des NP grâce à la loi de Bragg. Un diffractomètre Phillips PW 1130 a été utilisé pour enregistrer le spectre XRD des échantillons en poudre (Figure III.11). Les données ont été recueillies de $2\theta = 10^\circ$ à 80° par un pas de $0,1^\circ$.

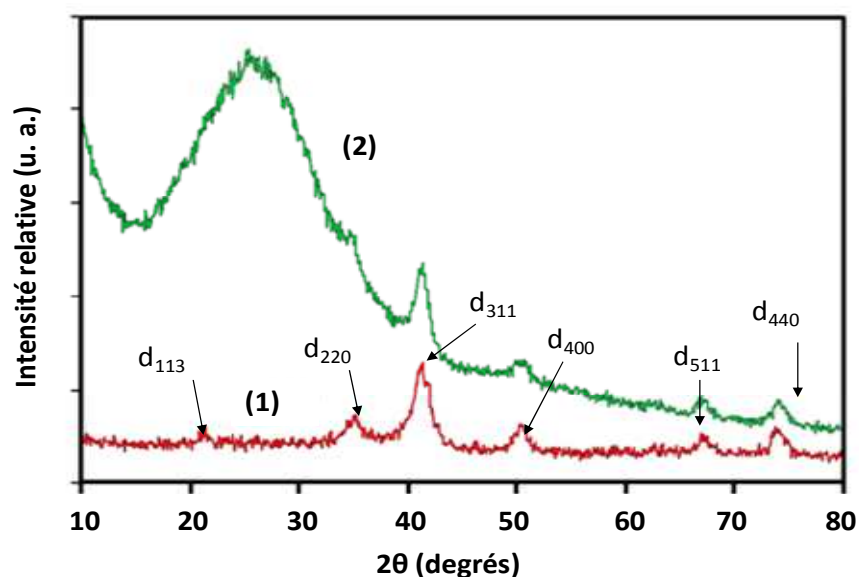


Figure III.11. diffractogrammes des rayons X (1) NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, et (2) MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Les pics de diffraction sur le diagramme ont été attribués aux espacements d_{hkl} en utilisant l'équation de Bragg $d_{hkl} = \lambda / (2 \sin\theta)$, où θ est l'angle de Bragg (en radian) et λ la longueur d'onde du rayonnement $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$). Le diamètre moyen des nanocristallites RX correspondant a été calculé en appliquant l'équation de Scherrer $d_{RX} = K \lambda / (\beta \cos\theta)$, où β est la largeur du pic à mi-hauteur (en radian) et K le facteur de forme sans dimension. Une valeur de 0,9, généralement utilisée pour les particules sphériques, a été choisie pour K . d_{RX} a été déterminée comme la moyenne entre les valeurs calculées à partir des deux pics de diffraction principaux correspondant aux réflexions (3 1 1) et (4 0 0).

Dans les diffractogrammes de rayons X, un ensemble de pics nets et relativement bien définis est observé aux mêmes angles pour les deux échantillons. Les distances correspondantes données par la relation de Bragg sont 4,91, 2,96, 2,50, 2,08, 1,71 1,60 et 1,46 $\text{\AA}$ et peuvent être attribuées aux espacements d_{111} , d_{220} , d_{311} , d_{400} , d_{422} , d_{511} et d_{440} caractéristique de la structure cristalline de la maghémite (JCPDS 39-1346) [21]. Pour

déterminer le diamètre RX (d_{RX}) correspondant des nanocristallites, nous avons utilisé l'équation de Scherrer. Nous avons trouvé un diamètre de $d = 7,1$ nm pour les deux échantillons, ce qui correspond aux diamètres des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenu par TEM. De plus, le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon de MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ présente un pic très large entre $2\theta = 20^\circ$ et 40° , typique de la diffusion des rayons X par la silice amorphe.

III.3.1.6. Spectroscopie UV-Vis-NIR

Les spectres UV-Vis-NIR à température ambiante des échantillons en poudre ont été enregistrés avec une cellule à réflexion diffuse comprise entre 200 et 2500 nm sur un spectromètre Varian Cary 400 à double faisceaux (avec le téflon comme blank). La poudre est broyée, tamisée puis placée sur le porte échantillon. Les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ purs ont été d'abord séchées puis dispersées dans la poudre du téflon avant analyse. Les spectres UV-Vis-NIR des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont présentés dans la Figure III.12.

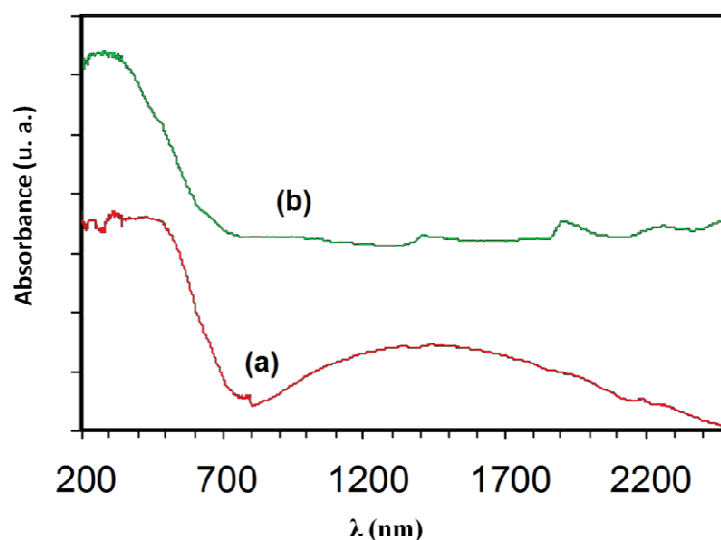


Figure III.12. Spectres UV-Vis-NIR de (a) NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et (b) MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Les mêmes transitions de transfert de charge du ligand au métal ($\text{O}^{2-}/\text{Fe}^{3+}$) observées avec les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été observées avec les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ entre 200 et 400 nm. Cette absorption est plus importante pour les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que pour les billes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ce qui peut s'expliquer par la différence de concentration de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qui est supérieure dans les NP pures et conduit à une augmentation et à un élargissement de la bande d'absorption. Pour les longueurs d'ondes plus longues ($\lambda = 400\text{-}700$ nm), l'absorption dans cette zone dépend également des transitions de couplage magnétique des cations Fe^{3+} et des transitions du champ cristallin "d-d" dans les cations Fe^{3+} isolés [4,22]. Les deux petits

épaulements à 480 nm et 650 nm, partiellement cachés par l'absorption due aux transitions de transfert de charge, correspondent respectivement aux transitions $2(^6A_1) \rightarrow 2(^4T_1)$ et $^6A_1 \rightarrow ^4T_2$ caractéristiques de la maghémite [22]. Une bande d'absorption large et faible observée uniquement pour les NP pourrait s'expliquer par la diffusion des NP agrégées. La présence de petites bandes d'absorption à 1420, 1900 et 2250 nm dans le spectre des MS est attribuée aux harmoniques et aux combinaisons de la vibration d'élongation de la liaison OH et qui révèlent la présence des groupes Si-OH silanol, ainsi que de l'eau adsorbée [4,22].

III.3.1.7. Surface spécifique et porosité

La porosité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS a été déterminée par volumétrie d'adsorption de N_2 et de CO_2 . Des adsorptions volumétriques d'azote N_2 à 77 K et de dioxyde de carbone CO_2 à 273 K ont été réalisées sur un appareil ASAP 2020 Micromeretics. Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés toute la nuit (12 h au minimum) à 110 °C sous vide poussé (10^{-6} bars). L'analyse permet de déterminer les caractéristiques texturales du solide préparé (surface spécifique, volume poreux et taille des pores). La porosité des MS a été évaluée avant et après calcination et a été ensuite comparée à celle des NP.

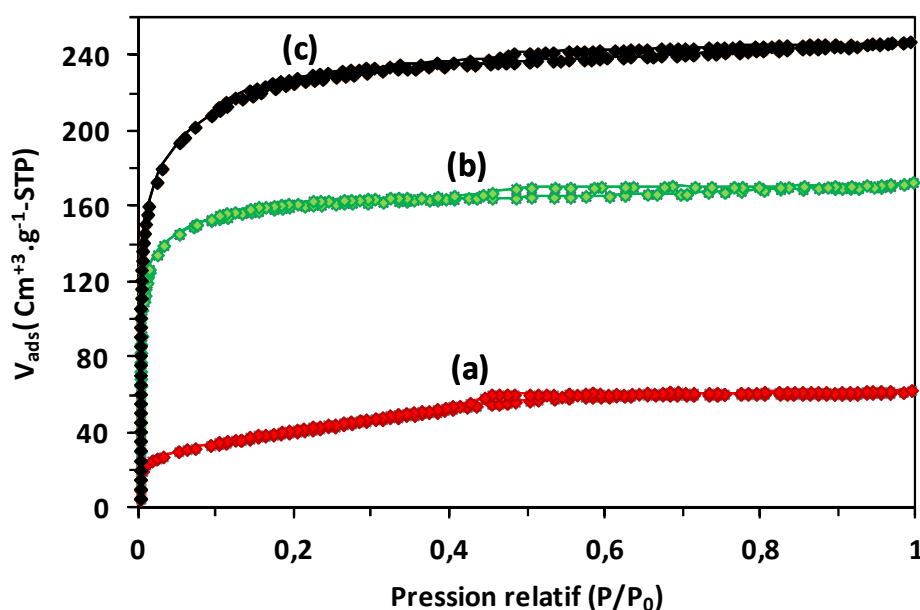


Figure III.13. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K pour **(a)** les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, les MS $\text{SiO}_2 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ **(b)** après calcination et **(c)** avant calcination.

La figure III.13 montre que les NP n'adsorbent qu'une faible quantité de N₂, de plus, l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption du N₂ est de type II, caractéristique d'un solide non poreux. Le traitement mathématique de cette isotherme par l'équation BET (Annexe II) donne une surface spécifique $S_{\text{BET}}=159 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume poreux très faible de $0,097 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

L'isotherme d'adsorption-désorption du N₂ des MS calcinées et non calcinées (Figures III.13.B et III.13.C) est du type I, caractéristique d'un solide microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm selon la classification IUPAC. Le calcul de la surface BET de l'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur les MS étant inopérant pour les solides microporeux, la volumétrie par adsorption de CO₂ a été réalisée sur la MS calcinées (Figure III.14) [16].

En modélisant cette isotherme avec l'équation de Dubinin-Astakhov [23] (Annexe II), une surface (S) de $744 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume microporeux (V_p) de $0,30 \text{ mL g}^{-1}$ ont été trouvés. Ces valeurs prouvent le grand nombre de micropores existant dans le squelette de silice. De plus, le diamètre moyen des micropores, D_p , a été calculé en utilisant la relation $D_p = 4V_p / S$. Une valeur de $D_p = 1,6 \text{ nm}$ a été trouvée, ce qui montre que les micropores ont une taille relativement grande, ce qui peut permettre la diffusion des polluants dans les billes.

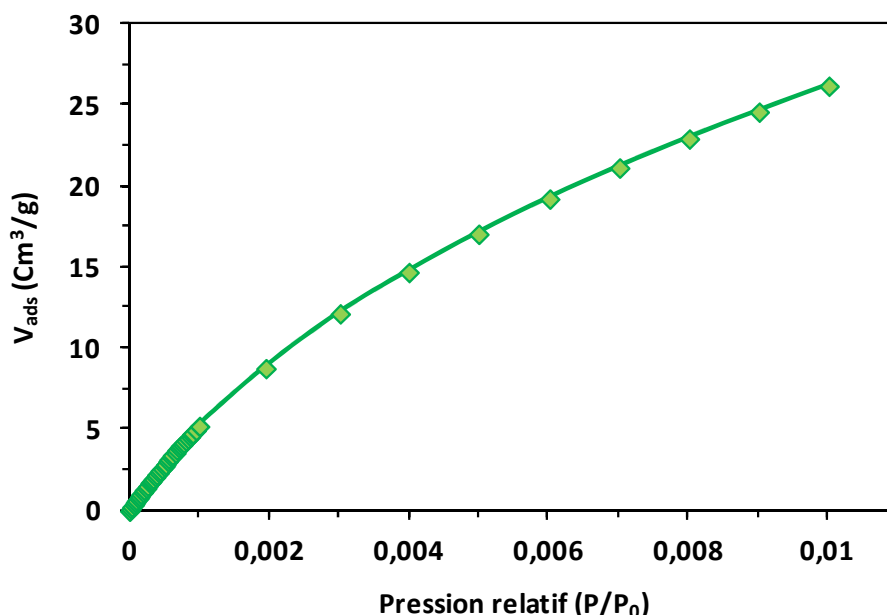


Figure III.14. Isotherme d'adsorption du CO₂ à 273K des MS $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

III.3.2. Caractérisation de l'argile

La majeure partie de notre travail a été réalisée avec une suspension aqueuse de plaquettes de beidellite préalablement purifiées et triées. La beidellite appartient à la classe des smectites dioctaédriques qui se caractérisent par une grande capacité d'exfoliation en raison de leur faible charge de surface (entre 0,2 et 0,6 charge négative par maille) qui doit être remplacée par des cations à faible valence dans la couche tétraédrique [24].

La suspension aqueuse brute contient 15g L^{-1} de beidellite et présente une faible force ionique avec un pH de 6,5. En raison de l'exfoliation des plaquettes de beidellite, celle-ci présente une stabilité colloïdale relativement élevée.

III.3.2.1. Analyse élémentaire EDX de la beidellite

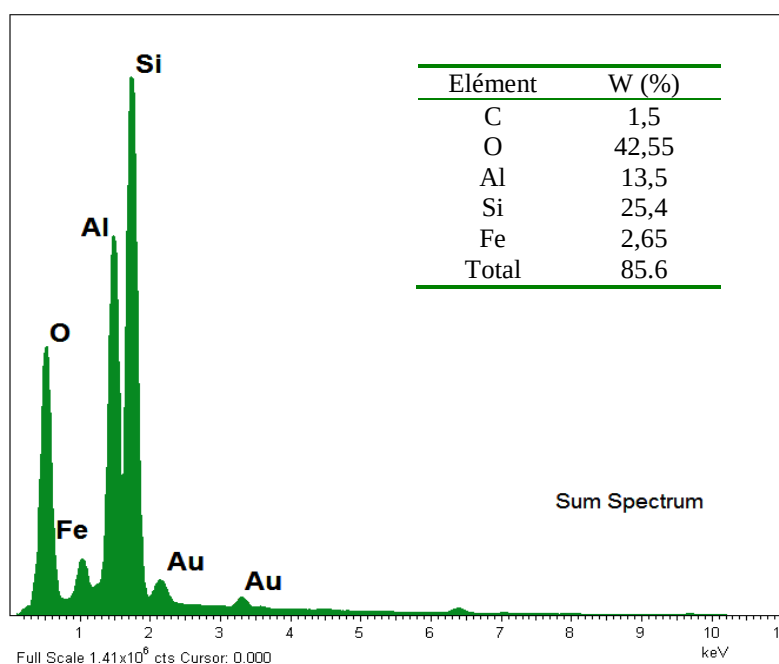


Figure III.15. Spectre EDX et résultats de l'analyse élémentaire de la beidellite.

L'analyse élémentaire de l'échantillon séché a été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée à une microscopie électronique à balayage (MEB). Ceci nous a conduit à déterminer la formule brute de la cellule unitaire qui est:



Cette formule est conforme à la formule classique des argiles beidellites qui peut être écrite par:



où x est la quantité de cation Si substitué dans la couche tétraédrique ($0,4 < x < 1,2$), M est le cation interfoliaire ($M = Ca^{2+}, Na^+, K^+ \dots$) et n la charge du cation interfoliaire.

Il convient toutefois de noter que l'échantillon d'argile beidellite contient de petites quantités de fer et des traces de magnésium (Mg) (non quantifiables par MEB-EDX). La présence de petites quantités de fer dans l'argile peut affecter l'oxydation de Fenton du colorant modèle, même si cette quantité ne représente que 0,3% du fer fourni par le γ - Fe_2O_3/SiO_2 MS dans les tests catalytiques. Un autre point à noter est que la majeure partie de la trace de fer se trouve probablement dans la couche octaédrique centrale des plaquettes [25].

III.3.2.2. Morphologie (TEM) de la beidellite

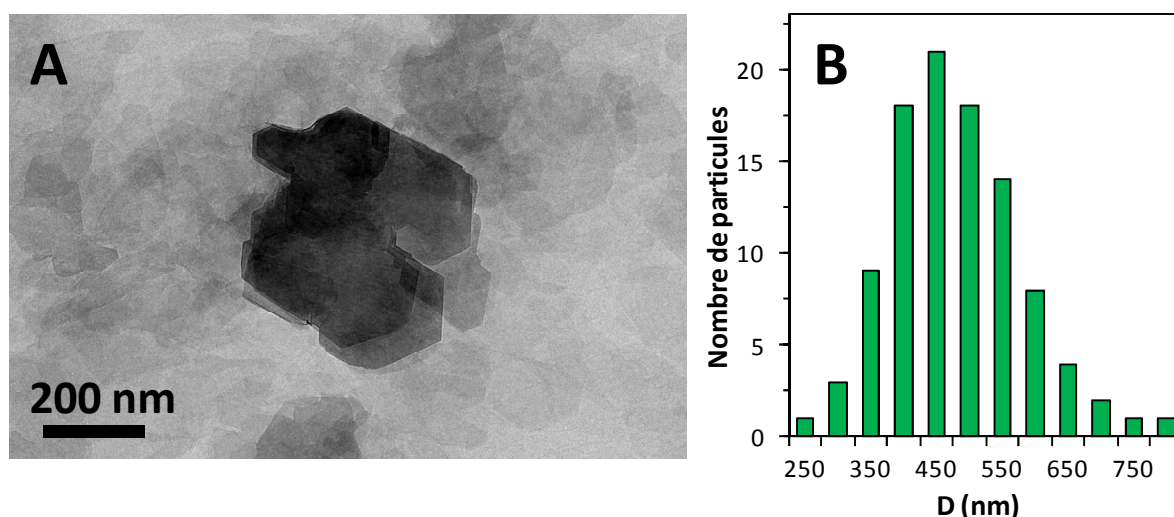


Figure III.16. (A) Image en MET des plaquettes de la beidellite, **(B)** Histogramme de répartition en taille des particules de la beidellite.

L'image TEM montre clairement la morphologie hexagonale des plaquettes d'argile. Les particules sont relativement monodisperses en raison de la procédure de tri par taille. Leur taille moyenne a été déterminée à partir de plusieurs images TEM en comptant la taille de 100 particules avec un logiciel d'analyse d'images (Image J) est $D = 480$ nm, avec un écart type de 80 nm.

III.3.2.3. Diffraction des rayons X de la beidellite

Le diffractogramme des rayons X de la figure III.17 montre un pic très intense à $2\theta = 7,02^\circ$, ce qui correspond à une distance interlamellaire de 12,5 Å. Ceci peut être attribué à l'espacement basal d_{001} des couches d'argile. De plus, plusieurs petits pics à $2\theta = 14,8^\circ, 21^\circ$

34,7° et 61° (correspondant de manière réceptive aux distances de 6 Å, 4,2 Å, 2,6 Å et 1,45 Å) peuvent être attribués aux espacements interreticulaires de la beidellite d_{002} d_{003} d_{200} et d_{060} . Les pics supplémentaires à $2\theta = 12^\circ$, 20° et 28° sont dus aux impuretés. Le premier pic à 7,3 Å est attribué aux espacements d_{001} de la kaolinite, tandis que les deux autres pics à 4,4 Å et 3,2 Å sont attribués aux espacements d_{100} et d_{101} du quartz. Ainsi, la DRX démontre que de petites quantités d'impuretés minérales restent dans la suspension de beidellite malgré la procédure de purification.

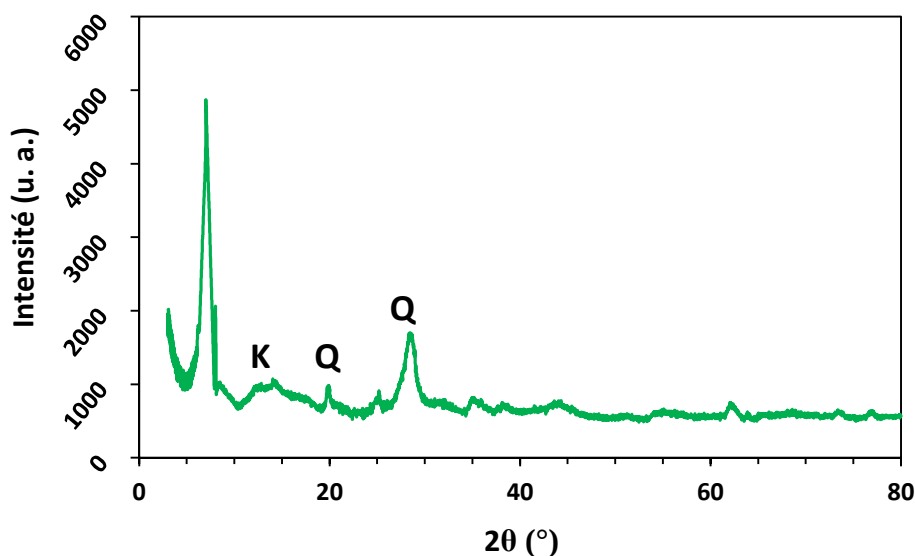


Figure III.17. Diffractogramme des rayons X de la beidellite.

III.3.2.5. Capacité d'échange cationique (CEC) de la beidellite

La capacité d'échange cationique (CEC) de beidellite a été déterminée par la méthode colorimétrique basée sur les échanges des ions Na^+ avec l'espèce $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme la quantité de cations retenus par l'ensemble des charges négatives de 100g d'argile à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100g d'argile. La détermination de la CEC a été réalisée selon le protocole établi par Orsini et al [16] par échange des cations interfoliaires avec l'ion cobaltihexamine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Aldrich) et dosage du complexe résiduel par colorimétrie ($\lambda = 473 \text{ nm}$).

Une solution mère à 0.05 N est préparée par dispersion de la cobaltihexamine pendant 24h à l'abri de la lumière dans un caisson thermostaté à 30°C. Des aliquotes d'argile et de solution sont préparés de telle façon que la charge apportée par l'argile soit comprise entre 1/10 et 1/3 de la charge de la solution. Ces suspensions sont ensuite agitées pendant 2h pour atteindre l'équilibre de l'échange puis centrifugées 1h à 51000 g.

La concentration en ions cobalthexamine dans le surnageant est dosée par colorimétrie dans des cuves en quartz grâce à un spectromètre UV-visible en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons.

La CEC est reliée à l'absorbance mesurée au maximum de la bande à 473 nm telle que :

$$CEC \text{ (meq/100g)} = (C_i - C_f) \cdot (V/m) \cdot 100 \quad (\text{Eq. III.9})$$

Où C_i la concentration initiale (0,05 N), C_f la concentration finale (N) calculée à l'aide de la loi de Beer-Lambert : $A = KC_f l$ (avec A l'absorbance, K le coefficient d'absorbance spécifique, l l'épaisseur de la cuve), V le volume de solution (mL) et m la masse de l'échantillon (g).

La capacité d'échange cationique (CEC) de la beidellite est de 64 méq g^{-1} . Cette valeur est conforme aux valeurs précédemment rapportées pour les smectites et confirme la charge négative modérée des plaquettes d'argile et la mobilité des cations Na^+ pouvant être totalement échangés du fait de l'exfoliation complète des plaquettes [19].

III.3.2.4. Analyse quantitative de l'argile par spectroscopie UV-Vis

Des tests expérimentaux ont montré que même si la beidellite n'absorbe de la lumière ni dans le domaine ultraviolet (200-350 nm) ni dans le domaine visible (350-900 nm), elle présente un spectre de diffusion qui suit une loi pseudo Beer-Lambert sur un large domaine de longueurs d'onde. A la lumière de ces observations, il était possible de tracer une courbe d'étalonnage pour la beidellite suspendue dans l'eau. Cette technique relativement simple a été déjà employée par L. Charlet et Al. et L. Schramm et Al. sur différentes sortes de montmorillonite dans le même objectif [26,27]. Il est à noter que la suspension initiale de la beidellite (15 g L^{-1}) ainsi que les solutions diluées (dans l'eau distillée ou dans l'eau à pH ajusté) préparées à partir de cette suspension initiale présentent une très grande stabilité colloïdale et qu'aucune décantation ni agrégation n'a été observé au cours des manipulations.

Des déchantions de suspension de beidellite ayant des concentrations qui variaient de 0 à 5 g L^{-1} ont été préparées par dilution dans l'eau. Les mesures d'absorbance (de diffusion à vrai dire) des suspensions aqueuses de l'argile ont été obtenues en utilisant un spectrophotomètre UVIKON XL avec un affichage numérique. Les mesures ont été effectuées dans la plage de longueurs d'onde 200-900 nm. Le chemin optique utilisé dans chaque enregistrement était $L = 1$ cm. Les spectres de diffusion sont présentés dans la figure III.18 et la courbe d'étalonnage de la beidellite à 650 nm est donnée dans la figure III.19.

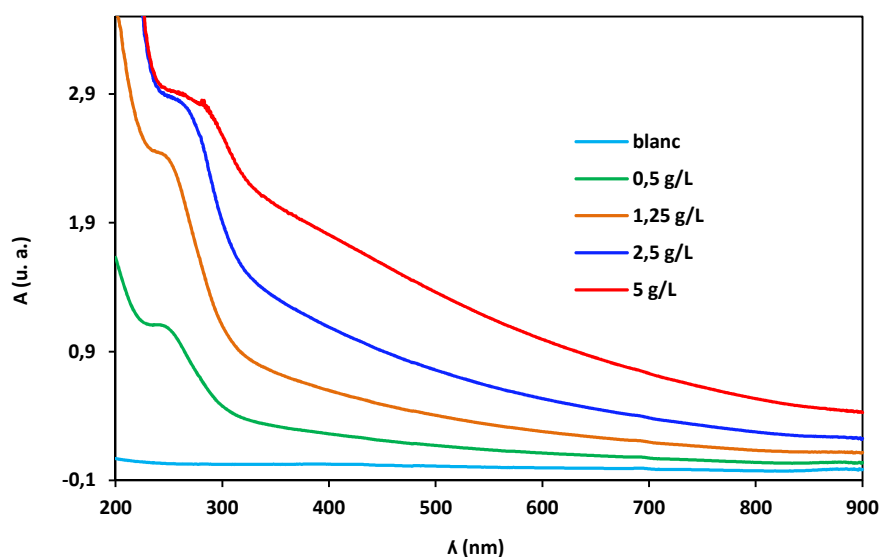


Figure III.18. Spectres de diffusion des différentes suspensions étalons de la beidellite.

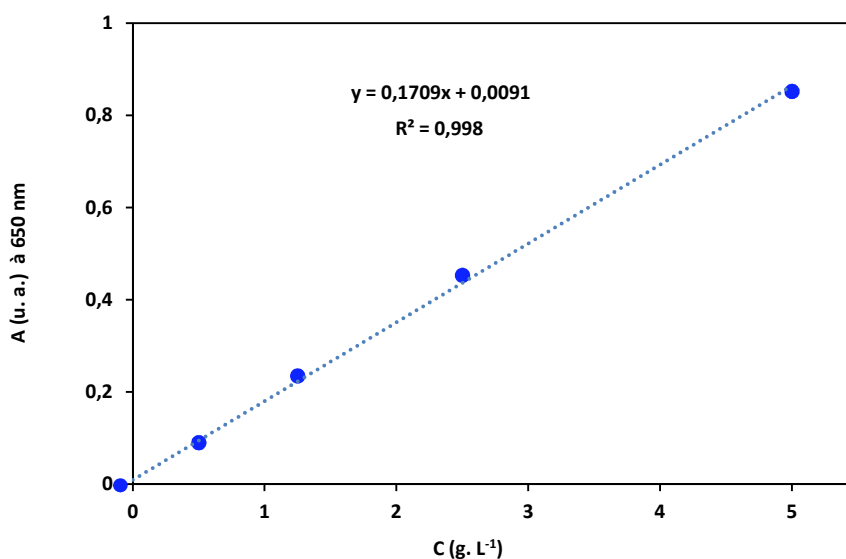


Figure III.19. Courbe d'étalonnage de la beidellite à 650 nm.

Les spectres représentés dans la figure III.18 montrent qu'une partie du faisceau lumineux émis par le spectrophotomètre est défléchi par les particules de la beidellite du milieu de manière à ne pas atteindre l'autre côté de l'échantillon. Ces spectres de diffusion n'ont pas de piques mais montrent clairement que cette diffusion devient plus importante quand le milieu étudié est riche en particules d'argile, et ceci sur une large fourchette de longueurs d'onde qui varie entre 350 et 900 nm. Les mesures d'absorbance ont été prises à 650 nm pour toutes les concentrations et la courbe $A = f(C)$ a été tracée (Figure III.19). Les valeurs de l'absorbance augmentent linéairement avec la concentration de la beidellite avec

un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$. Cette évolution est conforme à la loi pseudo-beer-Lambert $A = \varepsilon(\lambda) lc$, où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction massique ($0,1709 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l la longueur du chemin traversé par le faisceau lumineux (1 cm) et C la concentration de la suspension d'argile exprimée en g L^{-1} . Le fait de pouvoir utiliser une technique simple telle que la spectroscopie UV-Vis en phase aqueuse pour quantifier la quantité d'argile présente dans les suspensions et tracer une courbe d'étalonnage, va permettre d'étudier d'autres phénomènes qui pourraient avoir lieu au cours de la réaction Fenton (Chapitre V). Il est à noter que cette corrélation ne peut pas être généralisée sur toutes les autres suspensions de beidellite (de taille différente par exemple).

III.3.2.6. Caractérisation concise de la nontronite, de la kaolinite et de l'illite

En ce qui concerne les autres suspensions d'argile qui ont été brièvement testées, y compris le nontronite, la kaolinite et l'illite, des informations sur leurs principales caractéristiques peuvent être trouvées ailleurs [19,28,29]. La nontronite est une smectite dioctaédrique présentant des caractéristiques comparables à celle du beidellite, à ceci près qu'elle se caractérise par une teneur élevée en ions Fe^{3+} dans la feuille octaédrique. La kaolinite est une argile dioctaédrique T-O caractérisée par une faible charge superficielle et, par conséquent, aucune propriété de gonflement dans l'eau. L'illite est une argile dioctaédrique de type T-O-T très répandue dans les sols. Les échantillons de la kaolinite et de l'illite utilisés n'ont pas été triés en taille et ne contiennent presque pas de fer. Les formules brutes pour les échantillons de la nontronite, de la kaolinite et de l'illite sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les formules brutes, les tailles ainsi que les capacités d'échange cationique de la nontronite, de la kaolinite et de l'illite.

Argile	Gonflante/ exfoliable	Taille	CEC (meq/ 100g)	Formule structurale	Réf- erence
Nontronite	Oui	400 nm (triée)	112	$(\text{Si}_{6,98}\text{Al}_{0,95}\text{Fe}^{3+}_{0,07})(\text{Al}_{0,36}\text{Fe}^{3+}_{3,61}\text{Mg}_{0,04})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{1,05}$	[19]
Kaolinite	Non	2 to 200 μm (non triée)	5,1	$(\text{Si}_{1,92}\text{Al}_{0,08})(\text{Al}_{1,9}\text{Ti}_{0,07}\text{Fe}_{0,03})\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,002}\text{K}_{0,001}$	[29,30]
Illite	Non	2 to 200 μm (non triée)	17,6	$(\text{Si}_{3,55}\text{Al}_{0,45})(\text{Al}_{1,27}\text{Fe}^{3+}_{0,36}\text{Mg}_{0,21}\text{Mg}_{0,23})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0,01}\text{Na}_{0,13}\text{K}_{0,53}$	[29,30]

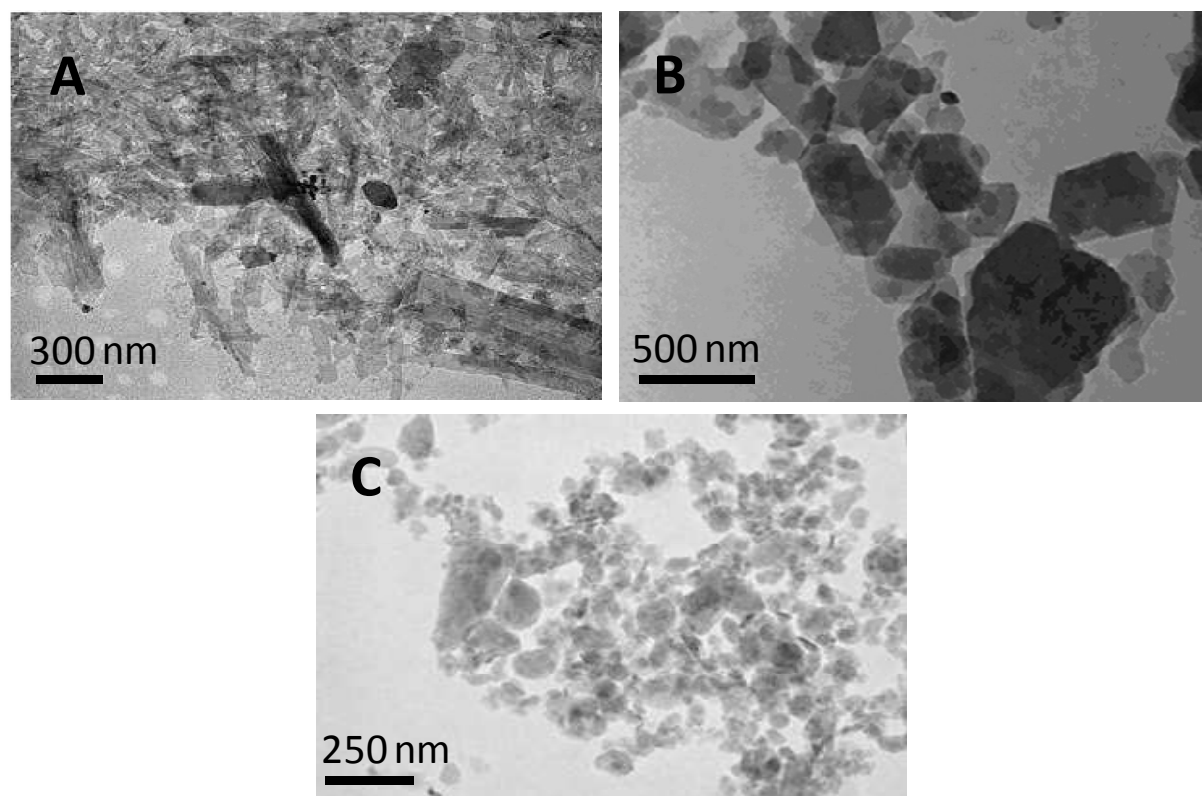


Figure III.20. Clichés MET de : (A) La nontronite [19], (B) la kaolinite [31], (C) L'illite [31].

La figure III.20 représente les micrographies MET obtenues pour les trois argiles étudiées en plus de la beidellite au cours de cette thèse. Les particules de la nontronite se présentent sous forme de longues lattes très anisotropes. La micrographie correspondant à la kaolinite révèle des particules bien cristallisées de formes principalement hexagonales. Les particules illites apparaissent avec des contours bien définies et affichent principalement une forme polygonale. Les tailles de ces particules sont données dans le tableau III.1.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales de la synthèse du catalyseur (MS de $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la procédure de préparation des suspensions d'argile utilisée ont été présentées. Les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été synthétisées par une méthode classique qui consistait à une co-précipitation puis oxydation douce des NP de magnétite (Fe_3O_4). Les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont pour leur part été obtenues par polymérisation de la silice par la méthode sol-gel dans des émulsions inverses préparées par dispersion d'un sol magnétique de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ précédemment synthétisées dans une huile végétale. Elles ont été ensuite calcinées à 400°C pendant 18 h pour éliminer toute trace de matière organique. La purification de la

beidellite se déroulait selon plusieurs étapes dont but était de remplacer les cations de l'espace interlamellaire par du Na^+ , éliminer les carbonates et réduire la conductivité de la suspension d'argile. La suspension a été ensuite triée en taille afin d'obtenir une suspension stable qui peut être utilisée dans des tests catalytiques. Les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et la beidellite ont été caractérisées par différentes techniques.

Des observations MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont montré que les billes de silice ont une forme sphérique et une taille polydispersée, avec un diamètre moyen de 2,0 μm . Des micrographies TEM montre clairement que les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont d'une forme sphérique ($D = 8,9 \text{ nm}$) distribués de manière homogène et situés essentiellement au cœur des billes de silice. Les analyses DRX ont montré clairement que les billes de silice ont les mêmes pics caractéristiques de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ce qui prouve que les nanoparticules ne sont pas modifiées par leur encapsulation dans la silice et par le traitement thermique de calcination. Les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont également été analysés sous forme de poudre par spectroscopie Ce résultat a été confirmé aussi par UV-Vis-NIR en réflexion diffuse. Les propriétés magnétiques des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersés dans les billes de silice ont été également étudiées, les MS révèlent un comportement superparamagnétique sans différence majeure avec celle du NP non encapsulé, ce qui confirme que les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'ont pas été modifiées par leur encapsulation dans les billes. La porosité des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a été déterminée par volumétrie à sorption de N_2 et de CO_2 , une surface (S) de $744 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume microporeux (V_p) de $0,30 \text{ mL g}^{-1}$ ont été trouvés. Ces valeurs prouvent le grand nombre de micropores existant dans le squelette de silice. De plus, il a été trouvé que les micropores ont une taille relativement ($D_p = 1,6 \text{ nm}$), ce qui peut permettre la diffusion des polluants dans les billes.

Les observations TEM de la beidellite purifiée et trillée ont montré que les particules de la beidellite avaient une morphologie hexagonale monodisperse avec un diamètre moyen de 480 nm. Les phases minérales cristallisées existantes dans la beidellite ont été identifiées par DRX. L'analyse DRX a montré l'existence de quelques traces d'impuretés. L'analyse élémentaire EDX a montré que la beidellite 2,65 % de fer dans l'échantillon. La capacité d'échange cationique de l'argile beidellite était de 64 meq g^{-1} se qui confirme la charge négative modérée des plaquettes d'argile, et la mobilité du Na^+ .

L'étude de l'efficacité de séparation du des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ par tri magnétique sélectif dans les suspensions de beidellite en vu de son application en tant que catalyseur de Fenton hétérogène dans des milieux turbides sera l'objet du prochain chapitre.

III.5. Références

- [1] R. Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE Trans. Magn.* 17 (1981) 1247–1248.
- [2] V. Cabuil, Ferrofluides a base de maghemite : synthese, proprietes physicochimiques et magneto-optiques, 1987.
- [3] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3249–3254.
- [4] N. Ferroudj, Dégradation de micropolluants par oxydation avancée catalysée par des microsphères nanocomposites magnétiques : application en traitement des eaux, thèse de doctorat, Université de Skikda (2014) 1-241.
- [5] E. Mine, A. Yamada, Y. Kobayashi, M. Konno, L.M. Liz-Marzán, Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 385–390.
- [6] V. V. Hardikar, E. Matijević, Coating of Nanosize Silver Particles with Silica, *J. Colloid Interface Sci.* 221 (2000) 133–136.
- [7] Q.H. Powell, G.P. Fotou, T.T. Kodas, B.M. Anderson, Y. Guo, Gas-phase coating of TiO_2 with SiO_2 in a continuous flow hot-wall aerosol reactor, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 552–559.
- [8] M.A. Correa-Duarte, M. Giersig, L.M. Liz-Marzán, Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure, *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 497–501.
- [9] M. Ohmori, E. Matijević, Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VII. Silica on hematite, *J. Colloid Interface Sci.* 150 (1992) 594–598.
- [10] N. Andersson, R.W. Corkery, P.C. a. Alberius, One-pot synthesis of well ordered mesoporous magnetic carriers, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2700.
- [11] D. Müller-Schulte, T. Schmitz-Rode, P. Borm, Ultra-fast synthesis of magnetic and luminescent silica beads for versatile bioanalytical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 135–143.
- [12] S. Abramson, Préparation de nanomatériaux magnétiques pour l'environnement. Synthèses éco-compatibles et application à des procédés de traitement de l'eau, thèse HDR, Sorbonne Université, (2018) 1-261
- [13] H. Yoon, J. Hong, C.W. Park, D.W. Park, S.E. Shim, An inexpensive route to prepare mesoporous hollow silica microspheres using W/O ethanol/edible soybean oil

- macroemulsion as the template, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2047–2050.
- [14] A. Tan, S. Simovic, A.K. Davey, T. Rades, C.A. Prestidge, Silica-lipid hybrid (SLH) microcapsules: A novel oral delivery system for poorly soluble drugs, *J. Control. Release*. 134 (2009) 62–70.
- [15] S. Abramson, W. Safrrou, B. Malezieux, V. Dupuis, S. Borensztajn, E. Briot, A. Bée, An eco-friendly route to magnetic silica microspheres and nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 324–332.
- [16] N. Ferroudj, J. Nzimoto, A. Davidson, D. Talbot, E. Briot, V. Dupuis, A. Bée, M.S. Medjram, S. Abramson, Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants, *Appl. Catal. B Environ.* 136–137 (2013) 9–18.
- [17] N. Ferroudj, D. Talbot, A. Michel, A. Davidson, S. Abramson, Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 338 (2017) 85–95.
- [18] J. Landman, E. Paineau, P. Davidson, I. Bihannic, L.J. Michot, A.-M. Philippe, A. V. Petukhov, H.N.W. Lekkerkerker, Effects of Added Silica Nanoparticles on the Nematic Liquid Crystal Phase Formation in Beidellite Suspensions, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 4913–4919.
- [19] E.-N. Paineau, Transitions de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie. Comportement sous écoulement et sous champs, 2011.
- [20] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 62 (1986) 36–46.
- [21] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y.L. Raikher, “Nanocasting”: using SBA-15 silicas as hard templates to obtain ultrasmall monodispersed γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 26001–26011.
- [22] J. Torrent, V. Barron, Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides, *Encycl. Surf. Colloid Sci.* (2002) 1438–1446.
- [23] M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, *Mol. Sieve Zeolites-II.* 102 (1971) 69–85.
- [24] A. Decarreau, Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications, Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1989.
- [25] M. Badraoui, P.R. Bloom, Iron-Rich High-Charge Beidellite in Vertisols and Mollisols

- of the High Chaouia Region of Morocco, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 (1990) 267.
- [26] L. Charlet, C. Tournassat, Fe(II)-Na(I)-Ca(II) Cation Exchange on Montmorillonite in Chloride Medium: Evidence for Preferential Clay Adsorption of Chloride – Metal Ion Pairs in Seawater, *Aquat. Geochemistry*. 11 (2005) 115–137.
- [27] L.L. Schramm, J.C.T. Kwak, Influence of Exchangeable Cation Composition on the Size and Shape of Montmorillonite Particles in Dilute Suspension, *Clays Clay Miner.* 30 (1982) 40–48.
- [28] J.A. Mbey, F. Thomas, C.J. Ngally Sabouang, Liboum, D. Njopwouo, An insight on the weakening of the interlayer bonds in a Cameroonian kaolinite through DMSO intercalation, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 327–335.
- [29] C. Rivard, E. Montargès-Pelletier, D. Vantelon, M. Pelletier, C. Karunakaran, L.J. Michot, F. Villieras, N. Michau, Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C, *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 115–132.
- [30] C. Blachier, L. Michot, I. Bihannic, O. Barrès, A. Jacquet, M. Mosquet, Adsorption of polyamine on clay minerals, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 599–606.
- [31] C. Blachier, A. Jacquet, M. Mosquet, L. Michot, C. Baravian, Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 87–96.

**Chapitre IV : Efficacité de la séparation
magnétique sélective des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
dans les suspensions d'argile**

Chapitre IV : Efficacité de la séparation magnétique sélective des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans les suspensions d'argile

IV.1. Introduction

Étant donné que la capacité de récupérer facilement les catalyseurs revêt une grande importance pour leurs recyclage et réutilisation, étudier la possibilité de récupérer un catalyseur ajouté est une étape essentielle avant son application. Cette étape est encore plus importante dans le cas de traitement des milieux contenant déjà d'autres particules solides où les méthodes conventionnelles telles que la filtration ou la centrifugation se révèlent inefficaces. L'utilisation de catalyseurs ayant une susceptibilité magnétique élevée pourrait être très pratique dans de telles situations, néanmoins, pas n'importe quel matériau magnétique pourrait être facilement séparé du milieu turbide par tri magnétique. L'introduction, par exemple, des particules nues de magnétite (Fe_3O_4) ou de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) directement dans des suspensions argileuses, conduit à l'annulation de la charge négative de la surface des particules d'argile et à l'agglomération de ces particules colloïdales sous forme de floccs [1]. La séparation du catalyseur magnétique est donc quasi impossible. L'encapsulation des NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans des coquilles de silice pourrait donc être la meilleure solution alternative pour surmonter cet obstacle.

Avant de tester les billes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans des tests catalytiques en milieu turbide, nous allons effectuer, dans ce chapitre, des tests préliminaires pour évaluer l'efficacité de la séparation du catalyseur par tri sélectif magnétique des suspensions d'argile. Des techniques d'analyse qualitatives et quantitatives seront utilisées afin d'étudier la faisabilité des expériences catalytiques en présence des particules d'argile et évaluer l'efficacité de la récupération du matériau catalytique magnétique.

IV.2. Observation de la séparation magnétique par microscopie optique

A l'issue de leur synthèse, les microsphères pourraient être facilement visualisées individuellement par microscopie optique vue leur taille micrométrique et leur simple morphologie.

IV.2.1. Procédure expérimentale

Dans deux cuves à scintillation, introduire 0,31 g de catalyseur afin d'avoir la même concentration de catalyseur que dans les tests standards pour un volume total de 10 mL. Dans La première cuve, ajouter 10 mL d'eau distillée sur la masse du catalyseur pesée. Dans la deuxième cuve, 3,33 mL d'une suspension de beidellite à 15 g L^{-1} a été ajoutée sur la masse du catalyseur pesée avec un volume d'eau approprié de manière à obtenir des concentrations finales en argile de 5 g L^{-1} . Ensuite, les deux cuves ont été ultrasonifiées pendant 5 min, puis mélangées au vortex pendant 1 min.

Une goutte de chaque cuve a été déposée sur une lame de verre, puis recouverte délicatement avec une lamelle de verre. Les deux gouttes on été observées par microscopie optique à un grossissement $\times 40$ (Figure IV.2.A et Figure IV.2.C). Un petit aimant Nd-Fe-B a été mis sur le coté droit des lames afin d'observer la séparation magnétique des microsphères dans l'eau et en suspension d'argile (Figure IV.2.B et Figure IV.2.D). Les deux cuves ont été photographiées avant et après avoir placé un aimant Nd-Fe-B à coté (Figure IV.1.A et Figure IV.1.B).

IV.2.2. Résultats et discussions

Tout d'abord, nous avons observé les billes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dispersées dans de l'eau pure ou dans la suspension d'argile à 5 g L^{-1} , avant et après la séparation magnétique pendant 5 min sur un aimant Nd-Fe-B. Le résultat de ces observations est donné à la figure IV.1.

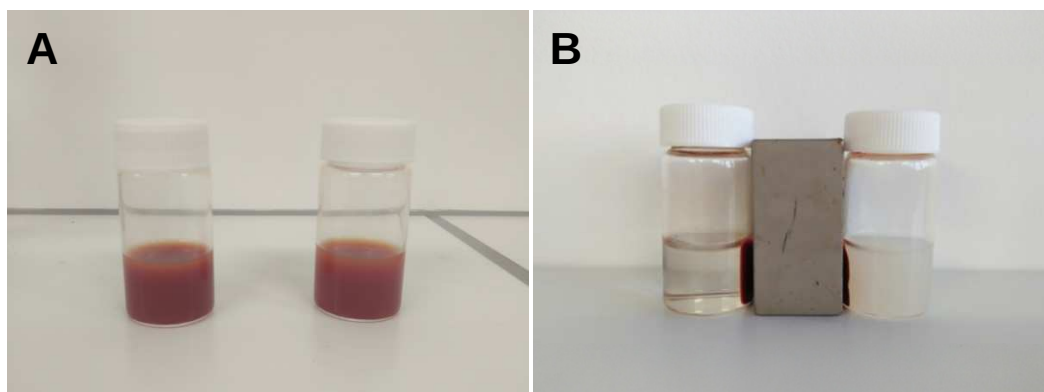


Figure IV.1. (A) Photographie des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sans aimant: dispersées dans de l'eau (à gauche), dispersée dans une suspension de beidellite à 5 g L^{-1} (à droite) ; (B) photographie des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ après cinq minutes près d'un aimant Nd-Fe-B (tri magnétique): dispersé dans de l'eau (gauche), dispersé dans une suspension de beidellite à 5 g L^{-1} (droite).

A l'œil nu, les billes se présentent sous forme d'une poudre marron qu'on conserve habituellement sous forme sèche ou en suspension dans l'eau (Figure IV.1. A). Dispersées dans l'eau ou dans une suspension d'argile à 5 g L^{-1} de beidellite, les photographies semblent indiquer qu'il est possible de récupérer les billes de MS par trie magnétique avec ou sans argile dans l'eau. La forte susceptibilité magnétique des billes fait qu'elles sont attirées par un gradient de champ magnétique provoqué par un aimant en quelques minutes. En effet, dès qu'on les soumet à un champ magnétique, les billes polydispersées ont tendance à aligner leur moment magnétique dipolaire dans la direction du champ en formant des « filaments » qui s'orientent vers le gradient du champ magnétique créé par l'aimant (Figure IV.2.B et Figure IV.2.D) [2].

En les regardant sous microscope optique, les billes se réunissent l'une après l'autre tout en se déplaçant vers l'aimant introduit sur le côté droit de la lame. Dans le cas de la séparation magnétique dans l'eau, les plus grandes billes se mettent en avant alors que les plus petites d'attachent derrière formant des filaments avec un ordre décroissant en taille (Figure IV.2.B). Dans le cas de la séparation magnétique du catalyseur de la suspension d'argile, les microsphères s'orientent aussi dans la direction du champ magnétique mais en formant des filaments avec un ordre croissant en taille (Figure IV.2.D). Cette différence de comportement des billes en présence et en absence de l'argile peut être liée à la résistance créée par les particules d'argile qui entrave les MS du catalyseur de circuler librement dans la suspension. En effet, les microsphères les plus grandes en taille ont systématiquement une susceptibilité magnétique plus importantes que les petites comme elles contiennent plus de NP magnétiques. Dans le cas de la séparation dans l'eau les petites microsphères se déplacent facilement en suivant la première bille la plus grande en taille qui les entraîne dans le sens du champ magnétique appliqué, mais, dans le cas de séparation dans la suspension d'argile, ce sont les plus grandes billes qui ouvrent le chemin pour les petites billes entre les particules fines de l'argile en les poussant vers l'aimant vu leur forte susceptibilité magnétique.

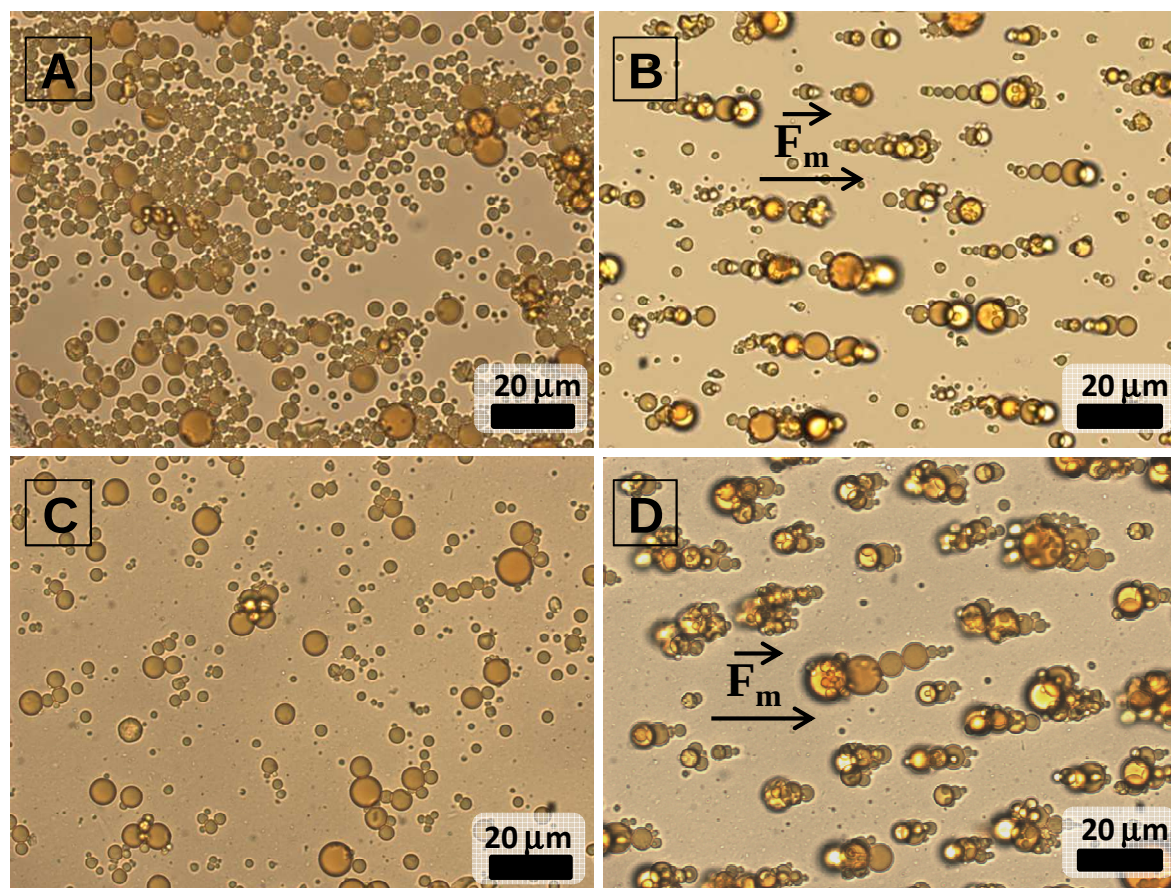


Figure IV.2. (A) MS dispersées dans de l'eau observées au microscope optique; (B) MS dispersées dans de l'eau observées au microscope optique en présence d'un champ magnétique de 500 Gauss; (C) MS dispersées dans une suspension de beidellite observées au microscope optique; (D) MS dispersées dans une suspension de beidellite observées au microscope optique en présence d'un champ magnétique de 500 Gauss. (Grossissement $\times 40$ pour tous les clichés de microscopie optique).

IV.3. Etude de l'influence de la concentration de l'argile sur la séparation magnétique

Pour quantifier et généraliser les résultats trouvés dans la partie précédente, des expériences ont été réalisées pour évaluer l'influence de la concentration en argile sur la séparation magnétique du catalyseur MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, à cet effet, la quantité des MS restantes dans le surnageant à la suite de la séparation magnétique a été mesurée en fonction de la concentration en argile.

IV.3.1. Procédure expérimentale

Une dose appropriée provenant d'une suspension de beidellite à 15 g L^{-1} a été ajoutée à 0,0465 g de catalyseur et introduite dans des tubes eppendorf avec un volume d'eau approprié de manière à obtenir des concentrations finales en argile de 0,5, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ou 15 g L^{-1} pour un volume total de 1,5 mL. Tous les tubes eppendorf ont été ultrasonifiés pendant 5 min, puis mélangés au vortex pendant 1 min. Après 15 min de séparation magnétique sur un aimant Nd-Fe-B, 1 ml de surnageant a été prélevé doucement de chaque tube eppendorf. La quantité de catalyseur non séparé dans tous les surnageants prélevés dans les tubes a été estimée en utilisant une méthode de dosage colorimétrique qui consiste à doser les ions Fe^{3+} en utilisant le thiocyanate de potassium KSCN. D'abord, les échantillons ont été acidifiés avec une solution aqueuse concentrée d'HCl et chauffés à 50°C pendant 5 min afin de dissoudre les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contenu dans les MS, puis un volume approprié d'une solution de thiocyanate KSCN (SCN^-) à $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a été ajouté. Les ions Fe^{3+} donnent en milieu acide des complexes ferrithiocyanates rouges, la couleur dépend donc directement des concentrations. L'absorbance a été lue avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 480 nm (courbe d'étalonnage annexe III) [3]. Une autre série d'essais de séparation supplémentaires a été préparées dans des conditions similaires, à l'exception du fait que la séparation entre les MS et les particules d'argile a été réalisée par décantation sous l'effet de la gravité pendant 4h. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3.

IV.3.2. Résultats et discussions

La figure IV.3 représente le pourcentage de récupération des MS en fonction de la concentration en argile dans le milieu. Les résultats montrent que, pour une large gamme de concentrations d'argile (de 0 à 9 g L^{-1}), le catalyseur était presque complètement séparé et que moins de 0,22% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ n'avait pas été récupéré. Pour des concentrations supérieures à 9 g L^{-1} , la densité et la viscosité élevées de la suspension d'argile commencent à ralentir le mouvement des billes vers l'aimant [4]. Malgré cela, le pourcentage de catalyseur non récupéré ne dépasse pas 5,8%, ce qui prouve l'efficacité de la séparation magnétique des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans la gamme de concentration d'argile étudiée.

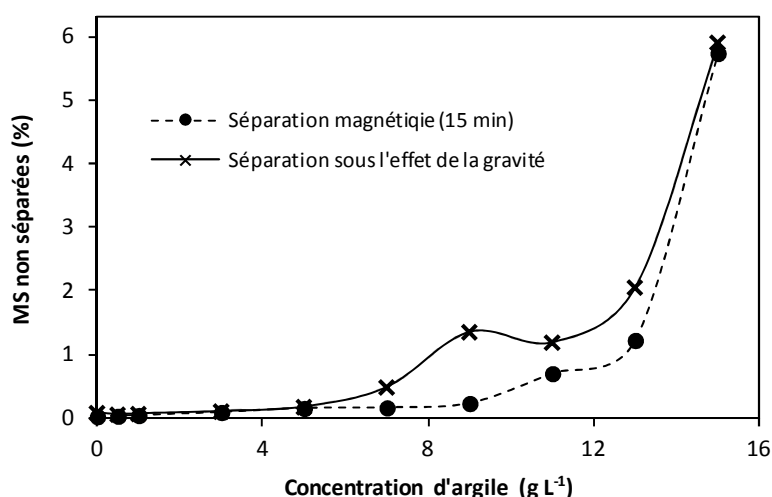


Figure IV.3. Concentration des MS restantes dans le surnageant après la séparation magnétique en fonction de la concentration en argile.

Des mesures similaires ont été également effectuées après 4h de décantation sous gravité. Une moins bonne séparation a été obtenue, en particulier à forte concentration d'argile, ce qui démontre l'intérêt évident de pratiquer la séparation magnétique pour récupérer sélectivement le catalyseur dispersé dans des boues.

IV.4. Observation de la séparation magnétique par MEB et MEB-EDX

D'autres expériences de tri magnétique sélectif ont été réalisées pour évaluer plus précisément l'efficacité de séparation du catalyseur dans des suspensions d'argile. Ces tests ont été effectués dans des conditions extrêmes de concentration en argile (15 g L^{-1}) et les échantillons préparés ont été observés par MEB et MEB-EDX.

IV.4.1. Procédure expérimentale

Quatre échantillons ont été préparés par la procédure suivante : dans une cuve relativement petite, 1 mL de la suspension initiale de beidellite a été ajouté à 0,031 g de MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, pour obtenir la même concentration du catalyseur que dans les tests standards. Ce mélange a été soumis à une ultrasonification pendant 5 min afin de disperser les billes, puis mélangé vigoureusement au vortex pendant 1 min. Le catalyseur a été séparé de la suspension d'argile en utilisant un aimant Fe-Nd-B placé à côté du récipient pendant 15 min. Les quatre premiers échantillons correspondent respectivement aux : MS pures, mélange

argile-SM avant la mise en contact de la cuve avec l'aimant, le surnageant (argile) et le sédiment (billes) après séparation magnétique (tableau IV.1). Le cinquième échantillon (billes lavées) a été prélevé après redispersion du sédiment dans 1 mL d'eau et élimination du surnageant par une nouvelle séparation magnétique pendant 15 min. Tous les échantillons ont ensuite été séchés et caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage / analyseur à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX). Des informations complémentaires ont été fournies par les cartographies simultanées EDX de l'aluminium (Al), du silicium (Si), de l'oxygène (O) et du fer (Fe).

Tableau IV.1. Nature des échantillons préparés pour l'analyse MEB-EDX

N° d'échantillon	Nature de l'échantillon
1	MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SiO_2 pures.
2	mélange argile-MS avant la séparation magnétique.
3	suspension d'argile après la séparation magnétique (surnageant).
4	MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SiO_2 après la séparation magnétique.
5	MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / SiO_2 après séparation magnétique et lavage à l'eau.

IV.4.2. Résultats et discussions

Une analyse plus détaillée de la composition du mélange d'argile et des MS séchées et des deux matériaux séchés après leur séparation par tri magnétique a été réalisée par analyse MEB-EDX. Les images MEB sont affichées à la figure IV.4.

La figure IV.4.A présente l'image MEB du mélange initial composé de billes de catalyseur dispersées dans la suspension de beidellite avant l'application du champ magnétique externe. L'image obtenue montre clairement un revêtement des microsphères du catalyseur avec une couche relativement épaisse pouvant être attribuée aux particules d'argile.

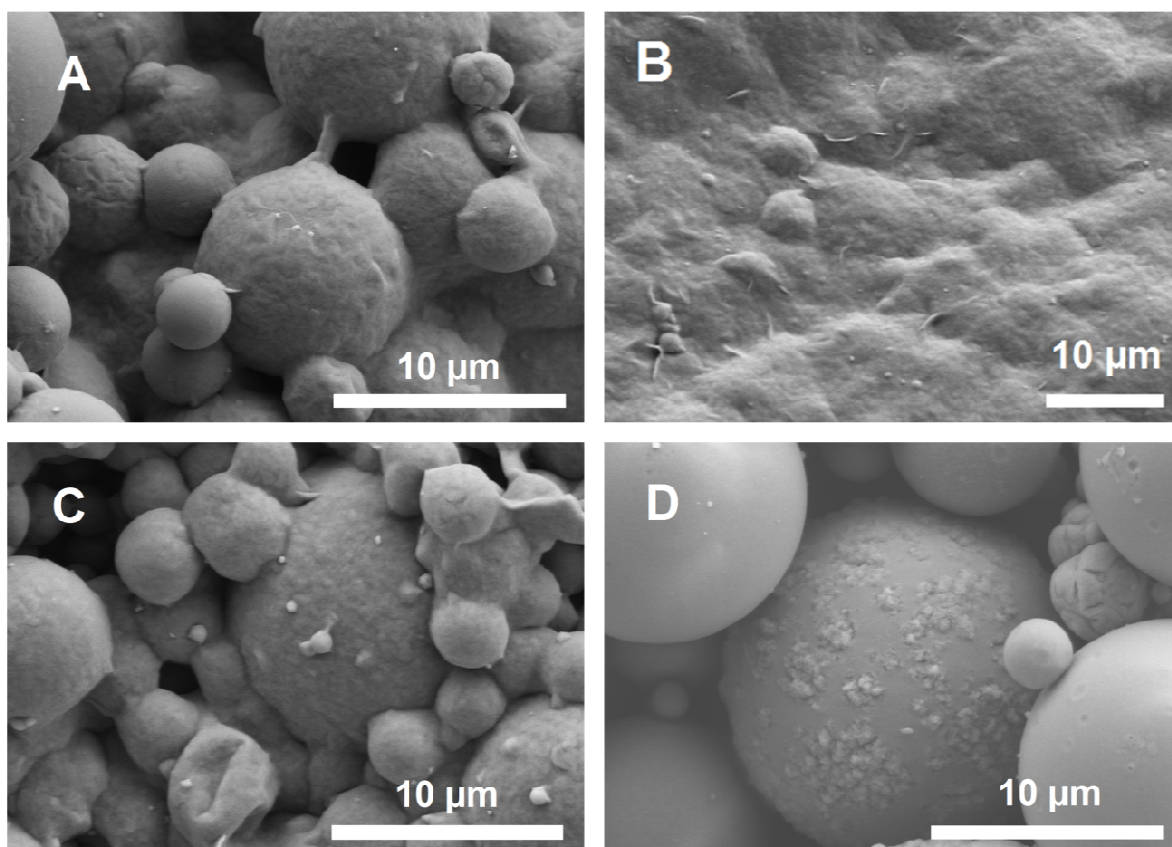


Figure IV.4. Images MEB de: **(A)** mélange de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS et de l'argile avant la séparation; **(B)** suspension d'argile après la séparation magnétique; **(C)** MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ après la séparation magnétique; **(D)** MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ après séparation magnétique et lavage à l'eau.

De plus, des structures sous forme de ponts ont été également observées dans les vides entre les billes. La diminution de l'humidité du mélange lors du séchage des échantillons avant les analyses MEB-EDX a entraîné la condensation orientée des lamelles d'argile, et donc l'apparition de ponts d'argile reliant les billes. Des ponts similaires ont été observés par E.D. Pittman et J.B. Thomas pour des particules fines de kaolinite et d'illite [5]. Les cartographies EDX présentées dans les figures IV.5- IV.9 confirment ces observations.

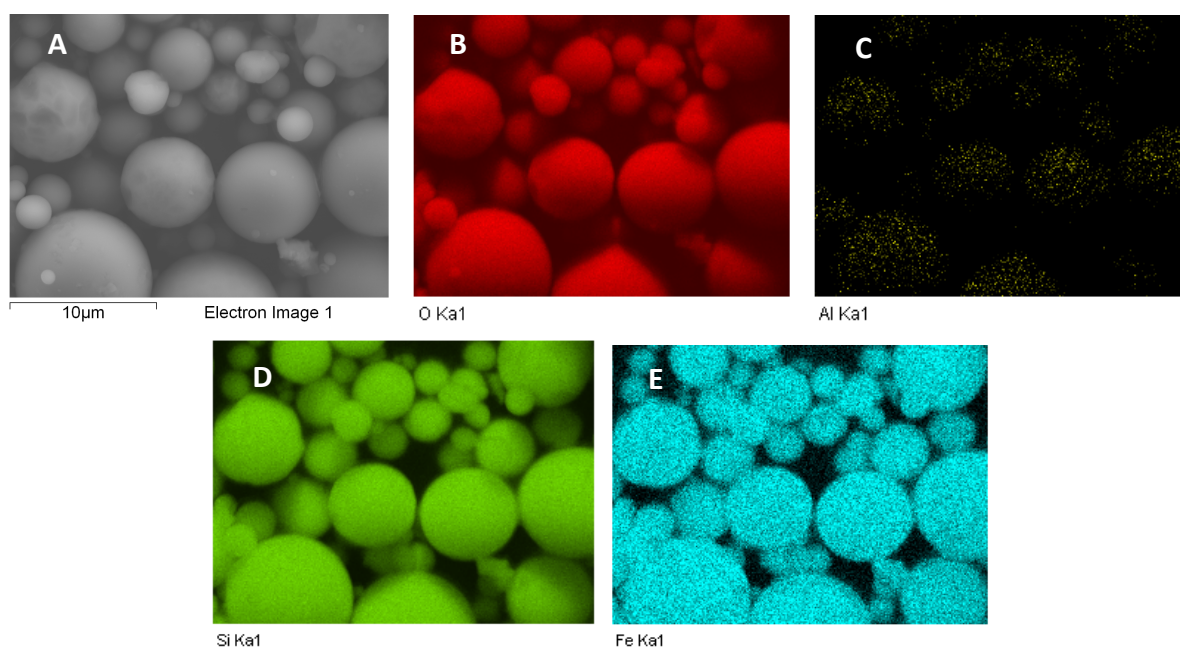


Figure IV.5. (A) Observation au MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pures et les cartes EDX associées : (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer.

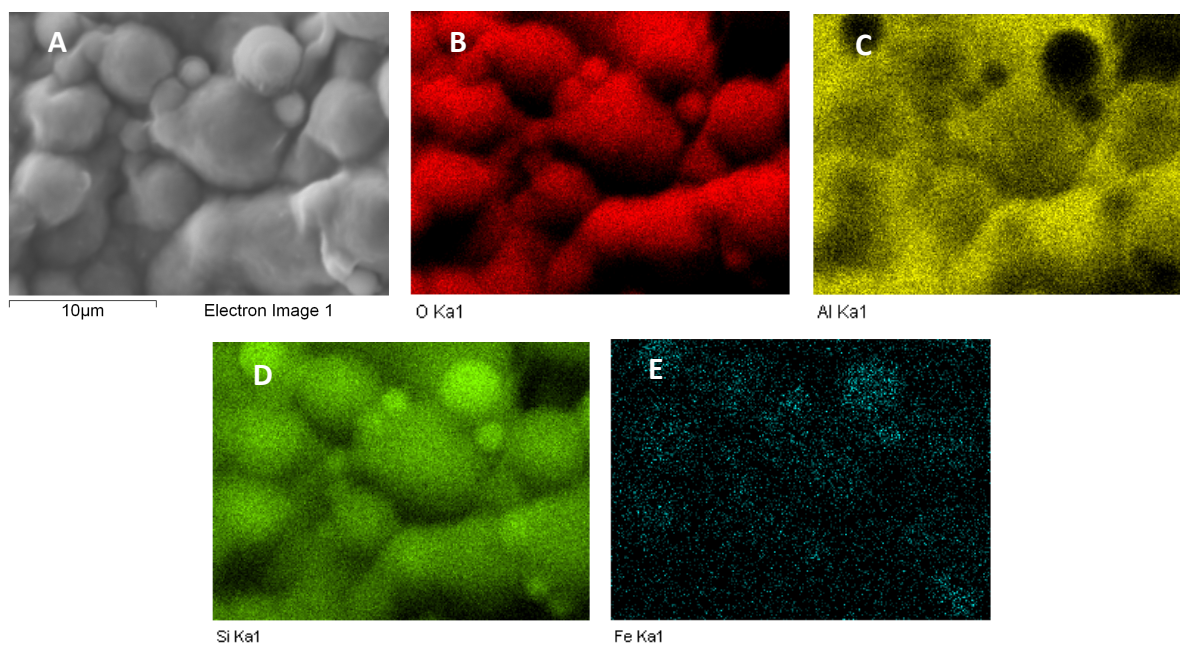


Figure IV.6. (A) Observation au MEB du mélange MS-Argile avant la séparation et cartes EDX associées : (B) d'oxygène, (C) d'aluminium, (D) de silicium et de fer (E).

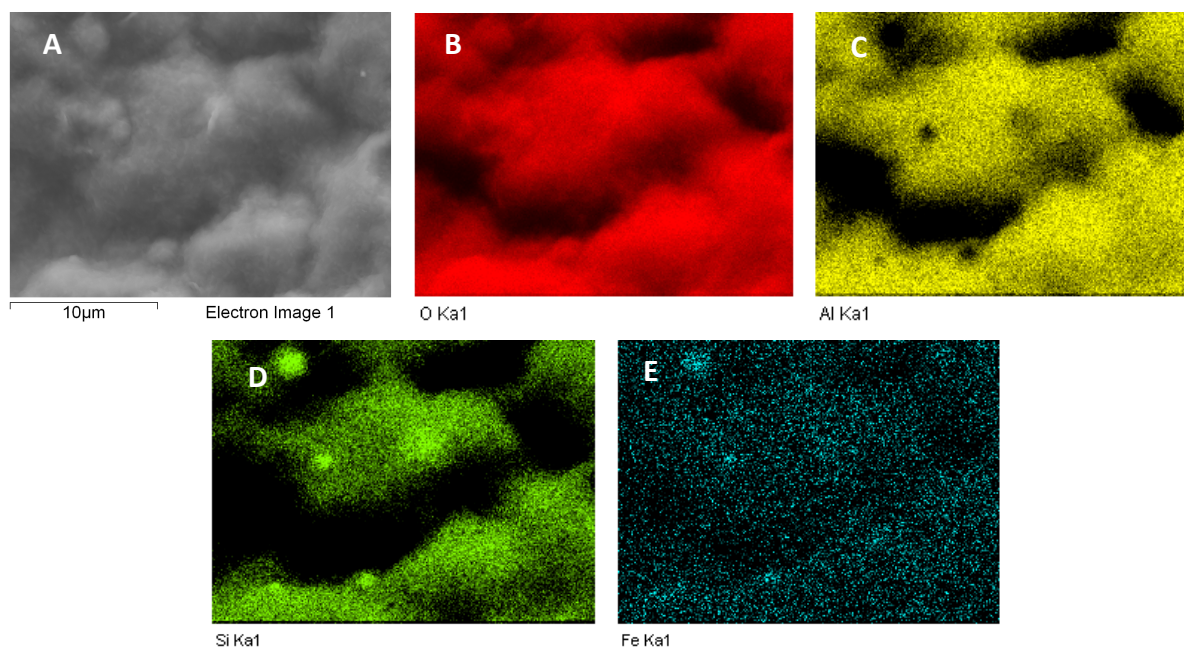


Figure IV.7. (A) Observation au MEB du surnageant d'argile récupéré après la séparation magnétique et les cartes EDX associées de (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer.

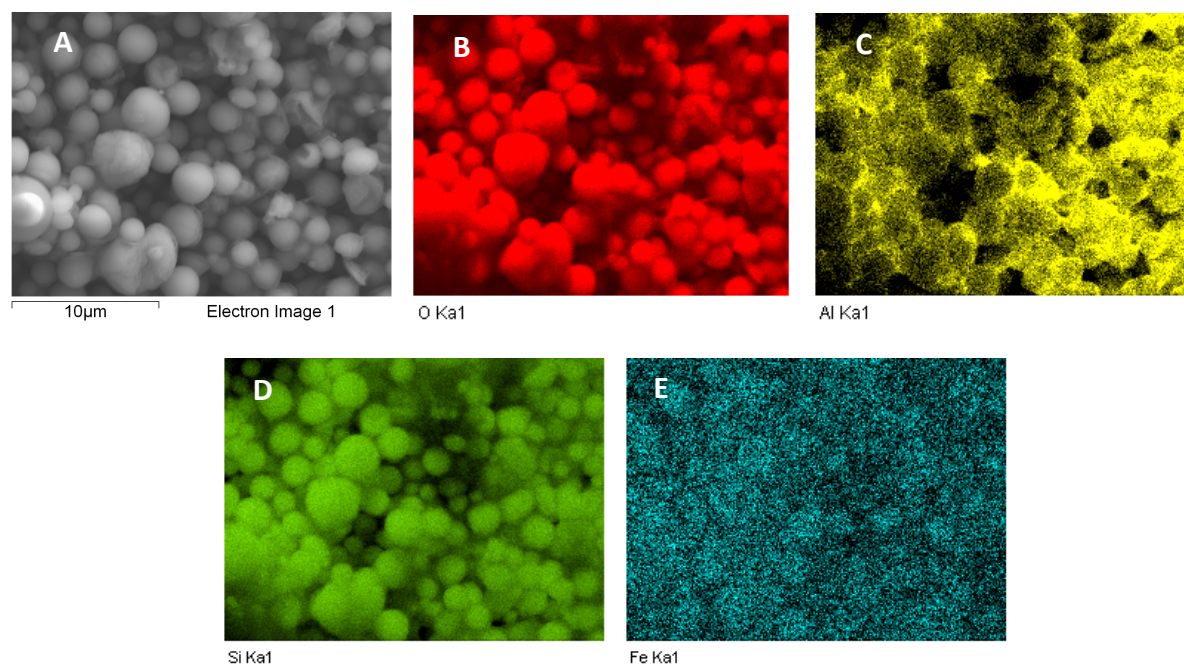


Figure IV.8. (A) Observation au MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ récupérées après la séparation magnétique et les cartes EDX associées: (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer.

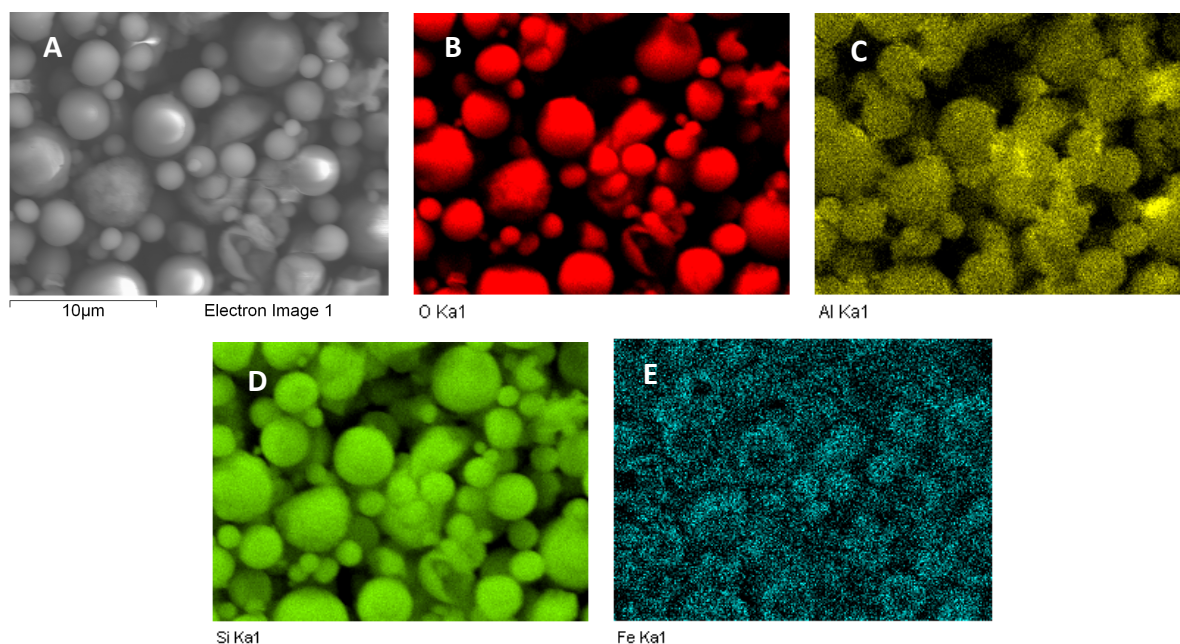


Figure IV.9. (A) Observation au MEB des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ récupérées et lavées après la séparation magnétique et les cartes EDX associées : (B) oxygène, (C) aluminium, (D) silicium et (E) fer.

Les billes MS contiennent une grande quantité de fer et une très faible quantité d'aluminium (Figure IV.5). Contrairement au catalyseur, la beidellite utilisée est caractérisée par une très faible quantité de fer et une grande quantité d'aluminium, (voir la figure. III.15, chapitre III). Donc la présence de l'élément d'aluminium indique la présence de l'argile, tandis que la présence de l'élément du fer indique la présence des MS. Pour le mélange argile-MS initial, les atomes d'Aluminium sont continuellement présents à la surface des billes et dans les vides entre ces dernières (Figure IV.6.C), ce qui confirme que les plaquettes d'argile forment une phase continue entre et autour des billes du catalyseur.

Après le tri magnétique, le surnageant d'argile prélevé et les billes de catalyseur récupérées ont été analysés. L'image MEB (Figure IV.5.B) et les cartes EDX (Figure IV.7) de la suspension d'argile séchée montrent clairement que le surnageant ne contient presque pas de billes de catalyseur, à l'exception de quelques petites billes qui ont apparemment résisté aux forces d'attraction magnétiques. En effet, la carte EDX de Al (Figure IV.7.C) montre quelques petites zones circulaires sombres (environ 1 μm de diamètre) dues à la présence de quelques petites billes de catalyseur. Ces cercles noirs sont brillants sur les cartes de Fe et Si (Figure IV.7.D et Figure IV.7.E). La présence de quelques petites billes peut être due à la

viscosité élevée de la suspension d'argile qui a créé une résistance au mouvement de ces petites billes et les a retenues dans la suspension d'argile [4].

L'image MEB des MS séparées magnétiquement montre la disparition de la majeure partie de la couche épaisse d'argile (Figure IV.4.C). Néanmoins, la cartographie Al indique qu'il y a une quantité notable d'argile beidellite qui est restée collée à la surface des billes (voir la Figure IV.8.C). Il est toutefois difficile de savoir si la présence de l'argile dans le sédiment est due à des plaquettes entraînées mécaniquement lors de la séparation des billes et/ou à des particules d'argile adsorbées à la surface des billes. Cependant, les plaquettes sont toujours observées après le lavage à l'eau des billes collectées (voir la figure IV.4.D et les cartes de la figure IV.9). Cela pourrait signifier qu'une petite partie des plaquettes de beidellite est adsorbée à la surface des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'efficacité de séparation du catalyseur par tri magnétique sélectif dans les suspensions d'argile a été évaluée. Vue leur taille micrométrique et leur simple morphologie, les microsphères ont été facilement visualisées individuellement par microscopie optique. Les observations sous champs magnétique dans la phase aqueuse, montrent que les MS se déplacent vers l'aimant en formant des filaments avec un ordre décroissant en taille. Dans la suspension de beidellite, les filaments de MS ont un ordre croissant en taille ce qui est dû à la résistance créée par les particules d'argile qui gêne le déplacement des MS vers l'aimant. Les résultats de l'évaluation quantitative de cette séparation ont montré que catalyseur était presque complètement récupéré par séparation magnétique pour une large gamme de concentration d'argile s'étalant entre $0,2 \text{ g L}^{-1}$ et 15 g L^{-1} , et que le pourcentage de catalyseur non récupéré ne dépasse pas 5,8% pour la suspension la plus chargée en argile. Les images MEB ainsi que les cartographies MEB-EDX des MS et de l'argile magnétiquement séparés montrent la disparition de la majeure partie de la couche épaisse de l'argile et que seulement quelques plaquettes de beidellite restaient adsorbées à la surface des MS. Cette bonne séparation magnétique des MS synthétisées nous permettra de les utiliser pour catalyser le procédé Fenton dans des milieux fortement turbides. L'étude de l'activité catalytique des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en tant que catalyseur de Fenton hétérogène dans des suspensions de beidellite sera l'objet du prochain chapitre.

IV.6. Références

- [1] S. Housni, floculation magnétiquement assistée pour le traitement de l'eau : étude d'un système modèle argile/NP magnétiques, Compus Pierre et Marie Curie - Sorbonne Université, (2018) 1-120.
- [2] S. Abramson, P. Beaunier, S. Borensztajn, V. Dupuis, L. Perrigaud, A. Bée, V. Cabuil, Nanocomposites magnétiques à base de silice préparés par des méthodes vertes : synthèse, propriétés et application dans le traitement de l'eau, Matériaux Tech. 100 (2012) 221–239.
- [3] G. Charlot, Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale, Masson et Cie. Paris, 1961.
- [4] C. Bonnoit, Écoulement de suspensions granulaires modèles, 2010.
- [5] E.D. Pittman, J.B. Thomas, Some Applications of Scanning Electron Microscopy to the Study of Reservoir Rock, Soc. Pet. Eng. 31 (1979) 1375–1380.

**Chapitre V : Activité catalytique des MS de
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans la dégradation du
méthylorange dans les suspensions d'argile**

Chapitre V : Activité catalytique des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans la dégradation du méthylorange dans les suspensions d'argile

V.1. Introduction

Après avoir étudié la faisabilité de la séparation des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ des suspensions d'argile dans le chapitre précédent, ce dernier chapitre de la thèse consiste à l'application des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en tant que catalyseur de Fenton hétérogène pour dépolluer des systèmes turbides complexes chargés en un polluant test : le méthylorange (MO). Les microsphères de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ présentaient déjà une bonne activité catalytique sur divers polluants modèles en phase aqueuse simple, il s'agit donc ici de comparer leur activité catalytique obtenue en suspension d'argile avec celle obtenue dans la phase aqueuse pure. Nous décrirons, dans ce chapitre, l'influence de l'argile sur l'activité catalytique des MS dans différentes conditions expérimentales (présence d'un inhibiteur de ROS, pH, concentration en H_2O_2 et catalyseur, concentration en argile...), ce qui nous permettra de proposer provisoirement des pistes pour l'explication des effets observés dus à la présence de l'argile dans le milieu réactionnel.

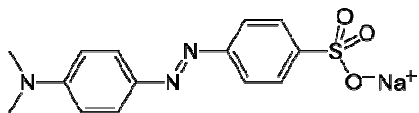
V.2. Tests d'activité catalytique

V.2.1. Polluant modèle

Afin d'évaluer l'activité des billes magnétiques en tant que catalyseur de Fenton dans des suspensions d'argile, une série de tests catalytiques a été réalisée en présence du méthylorange MO en tant que polluant cible. Le MO appelé aussi hélianthine, est un colorant chargé négativement qui appartient à la famille des colorants azoïques car il contient le groupe azoïque $-\text{N}=\text{N}-$. C'est un indicateur coloré, utilisé dans les dosages acide-base. Il est rose-rouge en milieu acide et jaune-orange en milieu basique. Il a un pK_a voisin de 3,4.

Le méthylorange absorbe la lumière dans le domaine visible, il a donc été dosé par spectrophotométrie UV-visible. Les mesures ont été effectuées à $\lambda = 502$ nm en milieu acide et à $\lambda = 465$ nm en milieu basique (les courbes d'étalonnage sont fournies dans l'annexe III). Le coefficient d'extinction molaire a été déterminé à partir d'une droite d'étalonnage effectuée avec des solutions de méthylorange de concentration connue. Sa valeur ainsi que les principales caractéristiques des polluants utilisés sont reportés dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques du méthylorange.

Identification du composé		Propriétés physico-chimiques	
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Nature	Colorant (indicateur coloré), poudre orange
Abréviation	MO	Masse Molaire (g mol⁻¹)	327,34
Autre nom (IUPAC)	sodium;4-[[4-(diméthylamino)phenyl]diazenyl]benzenesulfonate	Solubilité dans l'eau (mol L⁻¹)	1,5 × 10 ⁻²
Numéro CAS	547-58-0	pKa à 25°C	3,4
Structure chimique		à pH = 3 $\lambda_{\max}$ (nm) ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	502 34333
		à pH = 7 $\lambda_{\max}$ (nm) ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	465 24347

V.2.2. Protocole expérimental

Les tests de dégradation ont été effectués dans un récipient sombre et fermé. La température a été maintenue à 40°C. Cette température a été sélectionnée sur la base d'études antérieures ayant montré que la plage de température optimale conduisant à une meilleure dégradation et à une minéralisation accrue des polluants dans les procédés de type Fenton était définie à 35-45 °C [49]. Pour les tests standards, 0,3 g de MS de γ -Fe₂O₃/SiO₂ ont d'abord été ajoutés pour obtenir une concentration en fer équivalente de [Fe]_T = 3,15×10⁻² mol L⁻¹ dans le mélange réactionnel final. Des suspensions acides de beidellite ont été préparées par dilution d'une suspension initiale de beidellite à 15 g L⁻¹. Le pH des suspensions a été ajusté à une valeur de 3 en ajoutant du HNO₃ et cette valeur a été contrôlée pendant l'essai catalytique.

La suspension d'argile a été introduite dans le récipient de réaction sur le catalyseur MS et une ultrasonification de 5 minutes a été appliquée afin de disperser les billes. Ensuite, 528 μL d'une solution aqueuse de MO ont été ajoutés de manière à obtenir une concentration initiale en MO de $C_i = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans le mélange final. La suspension contenant le catalyseur, l'argile et le polluant a été agitée magnétiquement pendant 2 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Pour lancer la réaction de Fenton, 677 μL d'une solution aqueuse de H_2O_2 à 30% (w/w) ont été ajoutés à la suspension de manière à obtenir une concentration finale de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,68 \text{ mol L}^{-1}$. Le volume final du mélange réactionnel était de 10 ml. La cinétique de dégradation de MO a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (appareil UVIKON XL) selon la procédure suivante. Tout d'abord, les échantillons ont été prélevés (couramment 150 μL) à différents intervalles de temps et ont été placés dans un bain de glace au-dessus d'un aimant Nd-Fe-B afin de séparer sélectivement le catalyseur de la suspension contenant l'argile et le colorant restant. Le surnageant a été récupéré et dilué à une concentration appropriée, puis centrifugé pour séparer l'argile. Le surnageant final a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. La loi de Beer-Lambert a été appliquée à la longueur d'onde d'absorption maximale de MO ($\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$) afin de déterminer la concentration restante du polluant. Le temps zéro pour le démarrage de la réaction a été fixé au moment de l'ajout de H_2O_2 . La concentration de polluant estimée dans le surnageant à $t = 0$ a été notée C_0 . Le taux de décoloration initial (v_0) a été déterminé graphiquement en traçant la tangente à $t = 0$ de la courbe cinétique $C_t = f(t)$. Cette courbe a également été exploitée pour déterminer le rendement de décoloration (R) à un instant donné t , en utilisant la formule suivante :

$$R = 100 - 100 \cdot C_t / C_0 \quad (\text{Eq V.1})$$

où C_t et C_0 sont les concentrations de polluants dans le surnageant à t et $t = 0$ respectivement.

Les concentrations en ions de fer lessivé du catalyseur dans le surnageant à 4 h ont été déterminées en utilisant une méthode de dosage colorimétrique consistant à doser les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} séparément [1]. Les ions Fe^{3+} ont été dosés à l'aide de KSCN (partie IV.3.1. du 4^{ème} chapitre). Après la séparation magnétique pendant 5 min du catalyseur et l'élimination de l'argile par centrifugation pendant 5 min à 13000 t/min, les échantillons ont été d'abord acidifiés avec une solution aqueuse concentrée d'HCl et chauffés à 50 °C pendant 5 min, puis un volume approprié d'une solution de KSCN à 0,3 mol L^{-1} a été ajouté. L'absorbance a été lue avec un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 480 nm (la courbe d'étalonnage est

fournie dans l'annexe III). Pour doser les ions Fe^{2+} , un volume approprié de 1,10-phénantroline à 0,5% (w/w) (qui forme un complexe coloré avec les ions Fe^{2+} [$\text{Fe}(1,10\text{-phen})_3$] $^{2+}$) a été ajouté aux échantillons acidifiés qui ont été agités pendant 45 minutes avant que cette absorbance ne soit mesurée à 511 nm (la courbe d'étalonnage est fournie dans l'annexe III).

La détermination du taux de lixiviation du catalyseur est essentielle pour évaluer la stabilité chimique du catalyseur au cours de la réaction, et montrer également l'éventuelle participation la réaction catalysée en phase homogène par le fer lixivié dans la dégradation du MO. Le pourcentage de lixiviation (Fe_L) a été calculé avec la formule:

$$DY = 100. [\text{Fe}]_{4h} / [\text{Fe}]_T \quad (\text{Eq V.2})$$

où $[\text{Fe}]_T$ la concentration de fer équivalent utilisé dans le test catalytique ($[\text{Fe}]_T = 3,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et $[\text{Fe}]_{4h}$ est la concentration de fer dans le surnageant à 4 h calculée par la formule suivante :

$$[\text{Fe}]_{4h} = [\text{Fe}^{3+}]_{4h} + [\text{Fe}^{2+}]_{4h} \quad (\text{Eq V.3})$$

V.2.3. Cinétiques d'adsorption

L'adsorption est une étape essentielle dans toute réaction catalytique hétérogène. L'étude du comportement d'adsorption de la molécule modèle sur le catalyseur et sur l'argile pourrait fournir une référence pour ajuster l'efficacité du catalyseur et montrer l'éventuelle participation de l'adsorption dans l'élimination du polluant.

Les tests d'adsorption vont être réalisés en absence du H_2O_2 qui irait certainement s'adsorber partiellement à la surface des deux matériaux de manière compétitive au polluant choisie. A cet effet, les cinétiques d'adsorption du colorant en l'absence de H_2O_2 ne seront qu'un modèle imparfait des phénomènes d'adsorption qui pourraient avoir lieu au cours de la réaction catalytique.

Les cinétiques d'adsorption de MO sur l'argile beidellitique ($0,5 \text{ g L}^{-1}$ concentration optimale en argile donnant la vitesse de dégradation la plus importante, voir la partie V.3.2), sur le catalyseur MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (30 g L^{-1} correspondant à $3,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en Fe^{3+}) et sur l'argile et le catalyseur en même temps, ont été déterminés dans les mêmes conditions que les tests catalytiques standards ($[\text{MO}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 40°C , $\text{pH} = 3$, absence de lumière), sauf que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été remplacé par un volume égal d'une solution aqueuse de HNO_3 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ afin de maintenir le pH du mélange réactionnel à 3. La

concentration du MO dans les surnageants a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Les courbes cinétiques sont illustrées à la Fig. V.1.

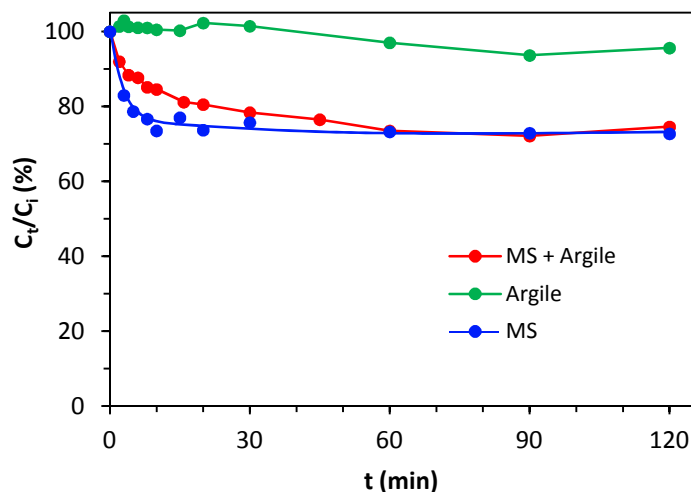


Figure V.1. Cinétique d'adsorption du MO sur l'argile, sur les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et sur l'argile et les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en même temps.

Le MO montre un très faible niveau d'adsorption sur l'argile comme on peut le voir sur la figure V.1, l'adsorption commence lentement jusqu'à atteindre un équilibre après une heure d'adsorption, la concentration à l'équilibre est de $2,39 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Sur le catalyseur MS, l'adsorption est plus rapide et l'équilibre d'adsorption est atteint en moins de 30 min. Dans le cas d'adsorption dans un milieu complexe contenant l'argile et le catalyseur, l'adsorption est comparable et la concentration à l'équilibre est atteinte en moins de 45 minutes. Après 2h, le pourcentage de MO adsorbé est estimé à 4,38 % sur l'argile (une même valeur a été retrouvée après 6h d'adsorption) et à 25,42 % sur le catalyseur (concentration à l'équilibre $1,82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). La quantité de MO adsorbée sur le catalyseur n'est pas modifiée par sa très faible adsorption sur l'argile. De plus, la cinétique d'adsorption rapide confirme que l'adsorption de MO ne fait pas concurrence à son oxydation catalytique car H_2O_2 est ajouté 2 h après le colorant dans le mélange réactionnel. La faible adsorption du MO sur l'argile et les microsphères pourrait être due au fait que les charges de cette molécule anionique sont semblables à celles de la surface de la silice (formant les coquilles des microsphères ou contenue dans l'argile) chargée négativement à des pH supérieurs ou égaux à 2,0.

V.2.4. Effet de la présence d'argile sur l'oxydation catalytique du MO

Afin d'étudier l'influence de la présence d'argile et de la variation de sa quantité dans de milieu réactionnel sur l'activité catalytique des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ces matériaux ont été utilisés comme catalyseur hétérogène de Fenton pour oxyder le MO en présence de H_2O_2 , à la fois en phase aqueuse et dans des suspensions d'argile. Pour faire cela, on a ajouté 0,3 g du catalyseur (MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) à des suspensions ayant des concentrations variables en argile. Des volumes adéquats ont été prélevés à partir de la suspension initiale de beidellite à 15 g L^{-1} afin obtenir des concentrations de 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,5, 5, 10 g L^{-1} et des doses de solutions aqueuses de MO et de H_2O_2 ont été ajoutés dans un milieu légèrement acide ($\text{pH} \approx 3$). La température a été fixée à 40°C en l'absence de lumière (conditions expérimentales des tests standards). Le volume de H_2O_2 a été ajouté après 2 h d'adsorption du polluant sur le catalyseur et sur l'argile ($t = 0$). La cinétique de décoloration des solutions a été suivie par spectroscopie UV-Visible. Les cinétiques de dégradation de MO en fonction de la concentration en argile et les taux de décoloration initiaux mesurés sont présentées en fonction de la concentration en argile de la figure V.2.

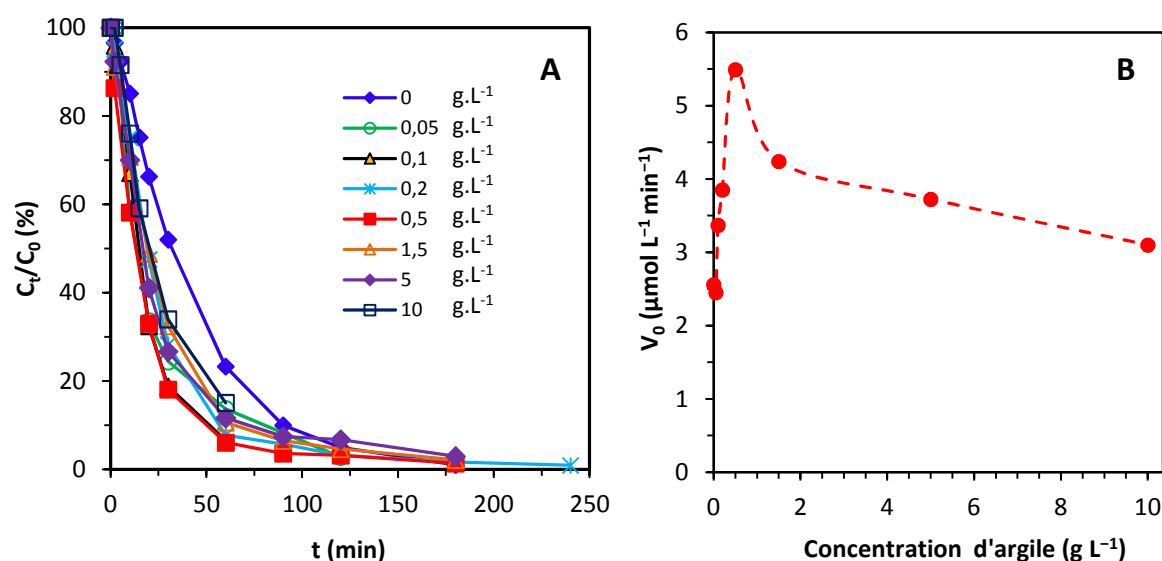


Figure V.2. Influence de la concentration de l'argile sur **(A)** les cinétiques, **(B)** les vitesses initiales de dégradation du MO par réaction de Fenton en présence de MS.

Nous avons constaté que, dans nos conditions fixées de pH, température, concentrations de catalyseur et de colorant, la présence des particules d'argile influe positivement la vitesse de dégradation du MO et qu'il existe une concentration optimale de beidellite de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, qui donne un taux de décoloration initial maximum de $6,5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. En dessous de cette valeur, la dégradation est proportionnelle à la concentration en argile, plus la concentration en

beidellite est élevée, plus le taux de décoloration initial est élevé. Par contre, le taux initial de dégradation a sensiblement diminué au-dessus de cette concentration optimale. Ce résultat a été confirmé par d'autres études portant sur la dégradation des polluants dans le sol par des méthodes d'oxydation chimique [2,3]. Cette inhibition pourrait s'expliquer par un effet isolant causé par les particules d'argile à forte concentration, de manière à gêner le transfert des réactifs et des produits de la solution à la surface du catalyseur. Dans ce cas, l'agitation du système peut également être amortie en raison de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'argile [4]. Par la suite cette concentration optimale en argile va être utilisée dans toutes les expériences réalisées dans des suspensions d'argile.

Pour mieux comprendre l'effet de la présence des particules d'argile sur la dégradation catalytique du MO, les activités catalytiques des MS, dans les conditions expérimentales standards en phases aqueuses pure et turbide, ont été comparées aux cinétiques de dégradation du MO obtenues dans ces deux cas :

- Dégradation du MO en présence de l'argile seule sans le catalyseur à la concentration optimale $0,5 \text{ g L}^{-1}$;
- Oxydation direct du MO par le H_2O_2 .

Les courbes cinétiques correspondantes sont présentées dans la figure V.3.A. Les taux de décoloration initiaux du MO ont également été mesurés, les résultats sont représentés sur la figure V.3.B.

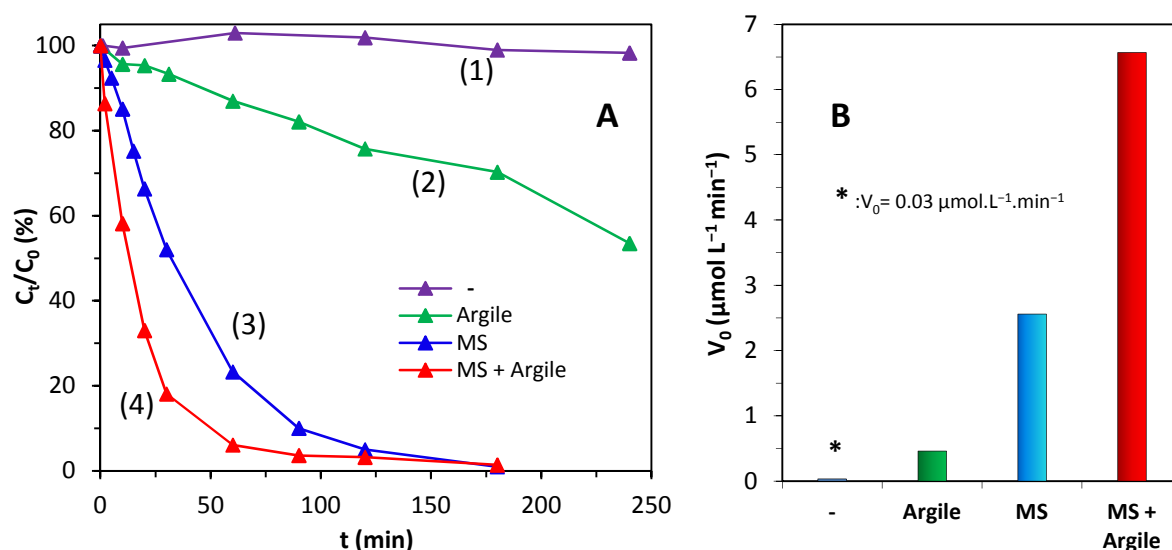


Figure V.3. (A) Courbes cinétiques pour la dégradation du MO par réaction de Fenton (1) sans le catalyseur et sans l'argile; (2) argile; (3) catalyseur; (4) catalyseur et argile **(B)** vitesses initiales correspondantes.

En l'absence de catalyseur et sous addition de H_2O_2 dans la phase aqueuse, on observe une décoloration négligeable de la solution de MO (courbe (1), figure V.3.A). Dans la suspension d'argile, la dégradation est un peu plus importante et la réaction d'oxydation a lieu progressivement même en l'absence de catalyseur (courbe (2), figure V.3.A). Les résultats montrent clairement que l'ajout du catalyseur MS $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ accélère considérablement la cinétique de dégradation du colorant, que ce soit dans l'eau, ou dans la boue d'argile (courbes (3) et (4), figure V.3.A). Néanmoins, dans la suspension d'argile, la décoloration est plus rapide et permet une décoloration presque totale des solutions de MO en seulement 2 heures (courbe (4), figure V.3.A).

En l'absence de catalyseur, une vitesse de décoloration initiale v_0 de $0,46 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ a été mesurée dans la suspension d'argile, ce qui est 15 fois plus rapide que dans l'eau. En présence des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, le taux de décoloration initial v_0 obtenu dans la suspension d'argile est de $6,5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, ce qui est environ 2,6 fois plus rapide qu'en phase aqueuse pure. Un effet synergique entre l'argile et le catalyseur MS pourrait avoir lieu, car v_0 en présence des matériaux simultanément présents dans l'eau est légèrement plus grand que la somme des deux v_0 avec les matériaux individuellement présents dans l'eau (voir tableau V.2).

Tableau V.2. Taux initiaux de décoloration (v_0), rendements de décoloration (R) à 1 h 30, rendements de minéralisation (R_M) à 24 h et pourcentages de fer lixivié (Fe_L) à 4 h pour les tests standard.

	$v_0 (\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$	R à 1 h 30 min (mol.%)	R_M à 24 h (ppm%)	Fe_L à 4 h (mol.%)
-	0,03	0	8,9	-
Argile	0,46	17,90	15,4	0,03
MS	2,56	89,99	49,4	0,11
MS + Argile	6,57	96,38	53,2	0,15

V.2.5. Tests de reproductibilité des mesures de la cinétique de dégradation du MO

A chaque nouvelle synthèse des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ un test catalytique serait fait dans les conditions standards afin de vérifier la reproductivité de l'activité catalytique des

microsphères et des mesures de la cinétique de la dégradation du MO. Les tests ont été réalisés dans les conditions suivantes : $[\text{MO}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 40°C , $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}] = 3,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, absence de lumière et $0,5 \text{ g L}^{-1}$ en argile pour les tests dans des suspensions d'argile. Pour chaque système, trois tests ont été choisis de trois périodes différentes, un mois entre les deux premiers tests (2016) et une année entière entre le deuxième et le troisième test (2017). Les courbes de la figure V.4 présentent les cinétiques de décoloration du MO par les trois matériaux en absence (Figure V.4.A) et en présence de l'argile (Figure V.4.B).

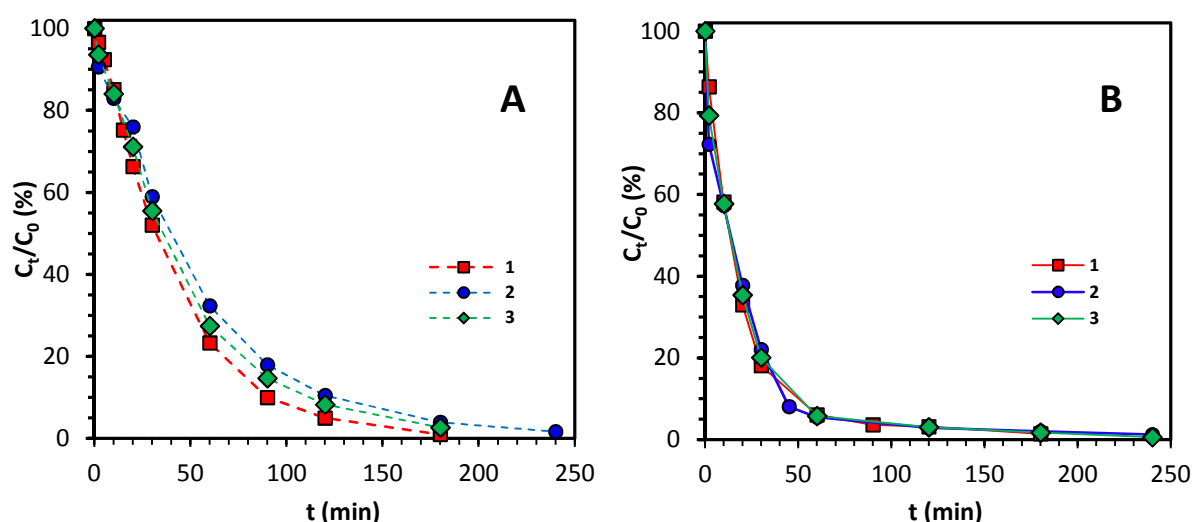


Figure V.4. Reproductibilité des cinétiques de décoloration du MO par les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (A) en phase aqueuse (B) en suspension d'argile.

Comme le montrent la figure, les résultats ne différaient pas de plus de 9% en absence d'argile et de 4% en présence de l'argile. Malgré les éventuelles petites différences structurales entre les différentes MS synthétisées (porosité, taille des particules...) qui pourraient avoir des conséquences sur l'activité catalytique des matériaux, une très bonne reproductibilité des tests catalytiques avec les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pour la dégradation du MO a été observée alors qu'à chaque test différentes de MS issues d'une nouvelle synthèse sont utilisées. Les histogrammes de la figure V.5.B reportent les vitesses initiales de dégradation (v_0) ainsi que les rendements de décoloration à 1h 30 min (R) des différents résultats obtenus lors des tests catalytiques de reproductibilité. Les valeurs obtenues montrent clairement que les synthèses répétées des MS n'affectent pas la reproductibilité des tests catalytiques ni en phase aqueuse ni en suspension d'argile. Ceci reflète une bonne maîtrise des méthodes de synthèse des nanoparticules (coprécipitation) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et des microsphères $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Sol-gel en émulsion).

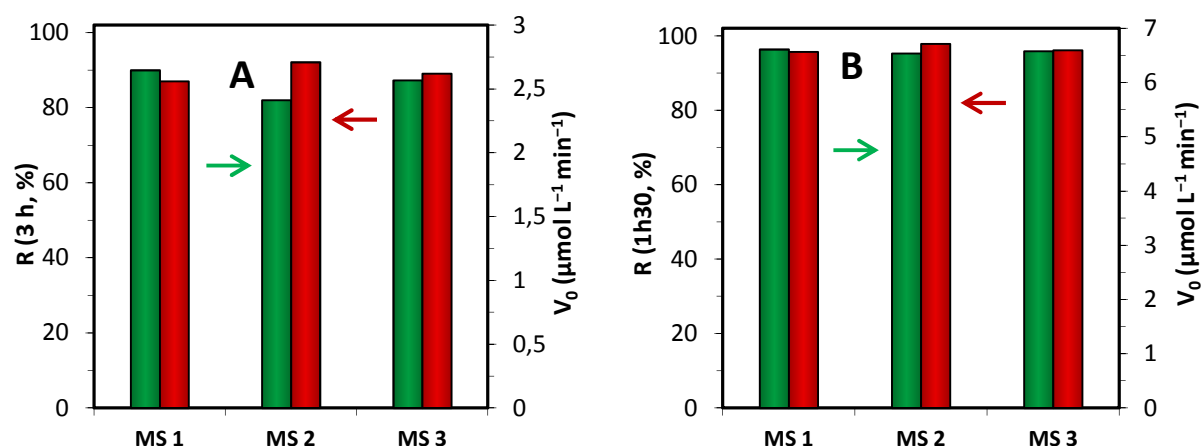


Figure V.5. Reproductibilité des paramètres cinétiques de dégradations (R et v_0) du MO par les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ **(A)** en phase aqueuse **(B)** en suspension d'argile.

V.2.6. Etude de la contribution de l'adsorption dans l'élimination du MO

Pour essayer de comprendre les raisons pour lesquelles un meilleur taux d'élimination du colorant a été obtenu en présence des particules fines de l'argile, et pour s'assurer qu'il s'agit bien d'un processus purement catalytique et non un effet d'adsorption ayant lieu simultanément à la réaction catalytique, des tests de vérification simples mais très parlants ont été effectués.

A cet effet, pour la plupart des tests catalytiques qui ont été faits, non seulement les surnageants ont été analysés par spectroscopie UV-Visible mais les fonds riches en argile aussi. Après la première étape du tri magnétique pour la récupération du catalyseur, tous les surnageants ont été centrifugés pendant 10 min à une vitesse de 13000 min/t afin de séparer l'argile. Ces nouveaux surnageants ont été analysés par spectroscopie UV-Visible pour mesurer la concentration du MO non dégradé. De l'autre côté, les fonds riches en argile récupérés après la centrifugation ont été redispersés dans un volume de NH_4OH (pH=3), ces nouveaux échantillons ont été passés au spectrophotomètre UV-Visible et les spectres correspondants ont été tracés. La facilité d'observation de la beidellite en suspension aqueuse par spectroscopie UV-Visible nous a permis de suivre l'évolution du MO adsorbé sur les particules de beidellite au cours de la réaction (c'est-à-dire, après l'ajout du H_2O_2). Les résultats obtenus pour un test réalisé à 15 g L^{-1} d'argile sont présentés sur la figure V.6.

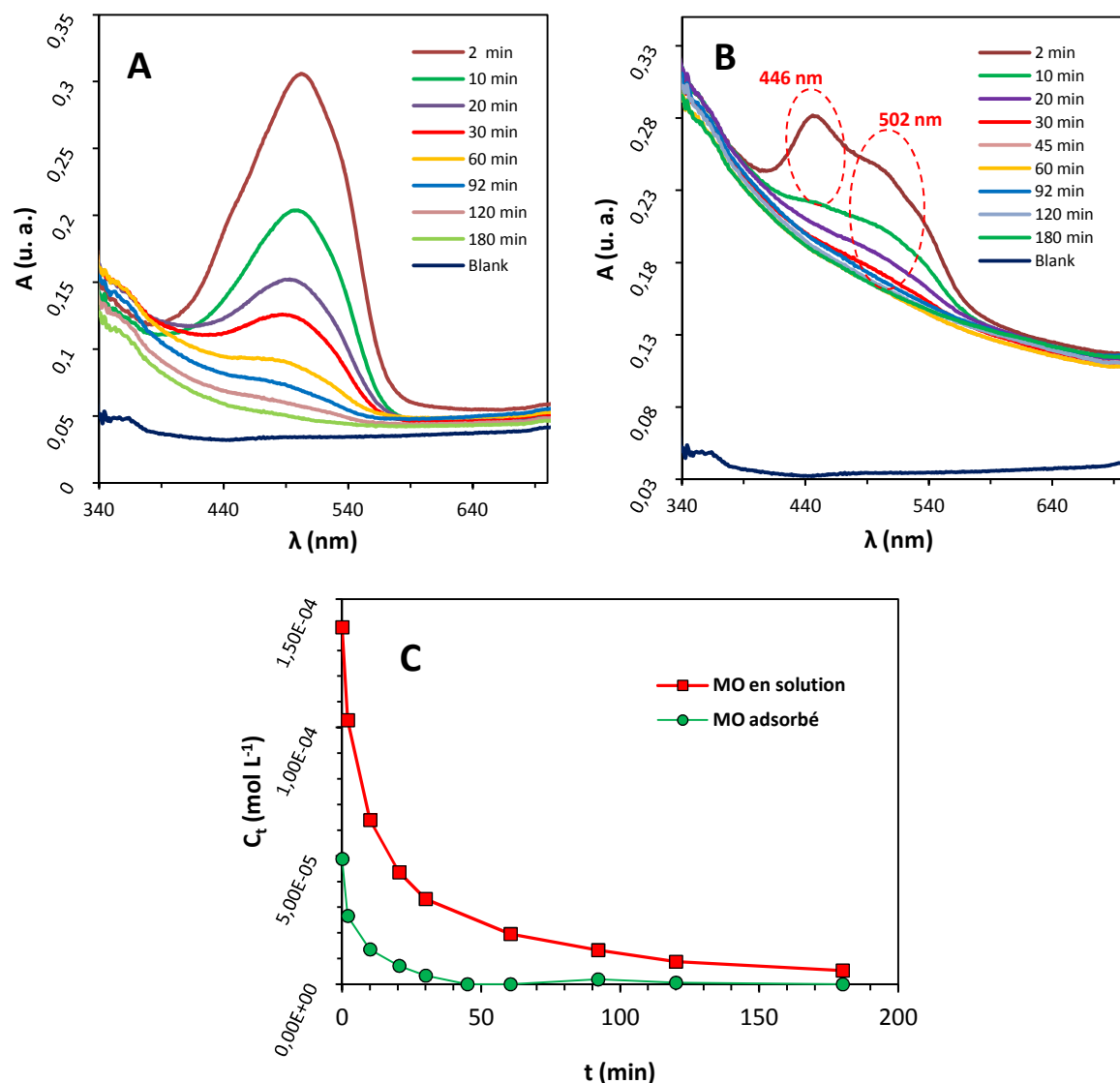


Figure V.6. Evolution spectrale UV-Vis de la dégradation du MO au cours de la réaction Fenton en présence des MS dans une suspension de beidellite à 15 g L^{-1} **(A)** MO restant en solution (facteur de dilution = 13) **(B)** MO adsorbé sur l'argile (facteur de dilution = 33) et **(C)** courbes cinétiques correspondantes.

Plusieurs remarques et conclusions pourront être tirées des trois graphiques de la figure V.6. La figure V.6.A montre l'évolution cinétique des spectres du MO dissout dans l'eau au cours de la réaction Fenton. Les spectres montrent la disparition complète du pic d'absorption du MO situé à 502 nm au bout de 180 min. La concentration C_0 du MO en solution à l'instant $t=0$ est estimée à $1,39 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$, ce qui montre que seulement 19,55% de MO ont été adsorbé à 15 g L^{-1} , ce résultat montre que la quantité du MO adsorbé n'est pas proportionnelle à la quantité d'argile dans notre système (4,38 % à $0,5 \text{ g L}^{-1}$ beidellite) ceci est une nouvelle

preuve que l'adsorption n'entre pas en compétition avec la dégradation catalytique du polluant.

La figure V.6.B représente les spectres enregistrés pour les fonds d'argile redispersés. Les spectres montrent deux pics le premier à 502 nm et le deuxième à 446 nm. Ce nouveau pic qui a apparu à 446 nm pourrait être un pic caractéristique du MO adsorbé. Ce dernier disparaît au bout de 20 min mais l'enregistrement est fortement gêné par la diffusion de l'argile dans cet endroit. Le pic à 502 nm disparaît complètement au bout de 45 min. La figure V.6.C présente les résultats de l'évolution de la concentration du MO en solution et de la concentration du MO adsorbé au cours du temps. Les résultats montrent clairement que le MO adsorbé se dégrade beaucoup plus vite que le MO en solution, après 45 min de réaction, il ne reste que 0,08 % du MO adsorbé sur la surface de la beidellite, alors qu'il reste encore 2,68 % du MO en solution après 180 min de réaction. Les résultats confirment, d'une manière concluante, d'une part, l'inexistence d'une compétition entre l'adsorption et la dégradation catalytique du polluant, et de l'autre part, la participation directe de l'argile dans la dégradation catalytique du MO.

V.2.7. Effet de la présence d'argile sur la cinétique de minéralisation du MO

La minéralisation du MO a été estimée dans plusieurs prélèvements effectués à différents temps de réaction catalytique (de $t = 4$ h à 24 h). Les tests de minéralisation ont été effectués selon la même procédure que celle utilisée dans les tests en analysant le carbone organique non purgeable (NPOC) dans le surnageant à l'aide d'un appareil Shimadzu TOC ASI-5000A. Le rendement de minéralisation à 24 h (R_M) a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$R_M = 100 - 100 \cdot \text{NPOC}_{24h} / \text{NPOC}_i \quad (\text{Eq. V.4})$$

où NPOC_{24h} et NPOC_i sont les concentrations de NPOC (en ppm) dans le surnageant à $t = 24$ h et avant l'étape d'adsorption préliminaire sur le catalyseur et/ou l'argile respectivement.

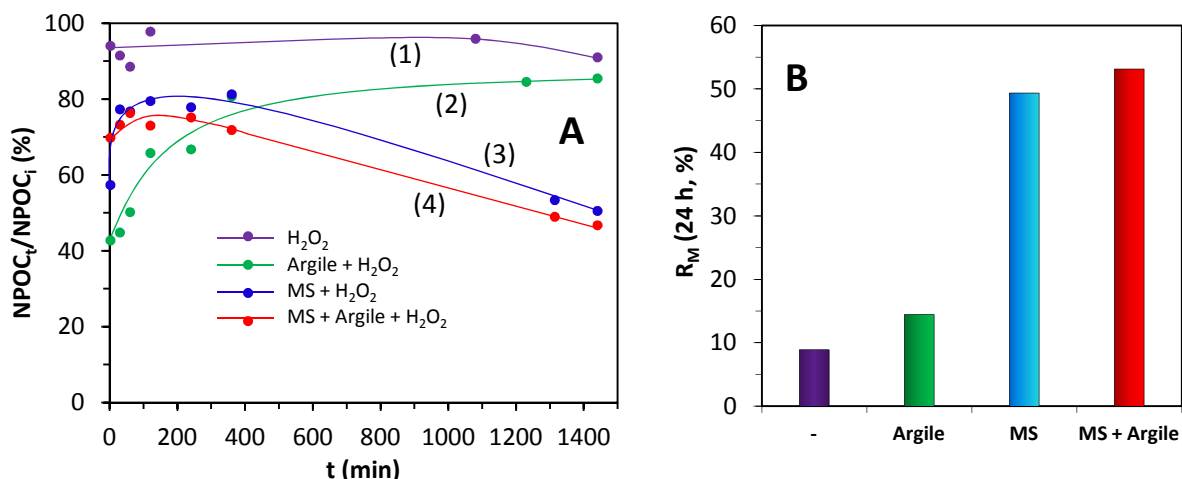


Figure V.7. (A) Courbes cinétiques de la minéralisation du MO et **(B)** rendements de minéralisations correspondants à 24 h.

La figure V.7.A confirme que la minéralisation est un processus beaucoup plus lent que le phénomène de décoloration. La minéralisation prend plusieurs heures et est loin d'être complète à 24 h. Bien que pratiquement aucune minéralisation n'ait été observée en l'absence de catalyseur, le meilleur rendement en minéralisation était de 53,2% obtenu à 24 h avec les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans la suspension d'argile (voir la Fig. V.7.B), ce qui est un peu plus grand que dans l'eau ($R_M = 49,4\%$). Ce résultat illustre bien l'effet d'amélioration obtenu par la présence des particules fines d'argile dans le milieu réactionnel. Les formes des courbes de minéralisation sont relativement complexes. À $t = 0$, les valeurs NPOC se situent entre 40 et 70% (sauf pour l'échantillon sans argile et catalyseur) en raison de l'adsorption de MO sur le catalyseur et sur l'argile avant l'ajout du réactif d'oxydation (H_2O_2). Les valeurs plus élevées de colorant adsorbé mesurées par NPOC par rapport à la spectroscopie UV-visible peuvent être dues à l'existence d'une faible proportion d'impuretés organiques non colorées dans la solution de MO, qui pourraient être fortement adsorbées sur l'argile et/ou sur le MS à la surface au début des tests catalytiques. Les courbes de minéralisation en présence du catalyseur (voir courbes (3) et (4), figure V.7.A) présentent une forme similaire. Dans les deux cas, la quantité de NPOC commence à augmenter jusqu'à 5-6 heures de réaction avant de diminuer. Le taux de décoloration étant presque complet au bout de 2h de réaction, cette observation ne peut s'expliquer que par la désorption de molécules organiques incolores, initialement présentes dans la solution de MO et/ou résultant de l'oxydation du MO. Ces molécules intermédiaires incolores sont relativement stables vis-à-vis de l'oxydation mais finissent par être minéralisées partiellement et lentement. Pour la suspension argileuse, le

NPOC dans la solution augmente lentement de $t = 0$ à $t = 24\text{h}$. Ceci indique que la désorption des espèces non colorées est principalement associée à une quasi-absence de minéralisation.

V.2.8. Suivi de la décomposition catalytique du H_2O_2 au cours de la réaction

L'activité du catalyseur sur le taux de décomposition de H_2O_2 en présence de l'argile a été évaluée dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour les tests standards à la différence que la solution de polluant n'a pas été ajoutée. Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps différents souhaités, et le surnageant a été récupéré (1 ml) par le même processus décrit et ajouté à une fiole jaugée de 10 ml contenant 282 μL de H_2SO_4 et de l'eau. Après remplissage avec de l'eau, 4 ml du contenu de la fiole ont été transférés dans un erlenmeyer. Le mélange a été dosé sous agitation avec une solution aqueuse de KMnO_4 à 0,02 mol L^{-1} . Le point d'équivalence est marqué à la première couleur rose persistante (due à un excès d'ions de permanganate) dans la solution titrée, le facteur stoechiométrique entre les quantités de H_2O_2 et de KMnO_4 est égal à 2,5.

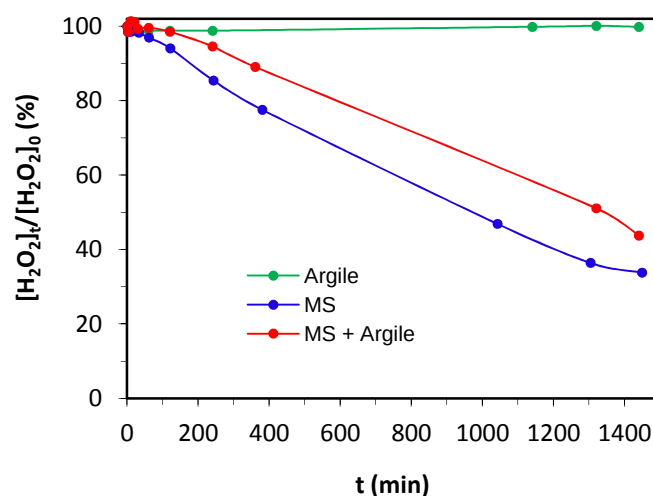


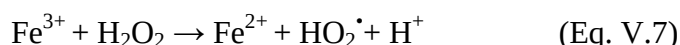
Figure V.8. Courbes cinétiques de la décomposition du H_2O_2 .

Contrairement aux attentes, le taux de décomposition de H_2O_2 n'est pas directement corrélé au taux de décoloration (voir figure V.8). Comme prévu, le taux de décomposition de H_2O_2 est relativement élevé en présence du catalyseur MS. Cependant, le taux dans la suspension d'argile reste inférieur à celui de la phase aqueuse pure, contrairement à ce qui est observé pour les taux de décoloration. De plus, malgré le taux de décoloration appréciable observé pour le MO en l'absence de catalyseur, la décomposition de H_2O_2 est non significative. Ainsi, l'effet supplémentaire de l'argile sur l'oxydation du MO ne peut pas être

expliqué par un effet sur le taux de décomposition de H_2O_2 . Dans le procédé classique de Fenton, la dismutation de H_2O_2 (réaction V.5) est catalysée par un catalyseur homogène ou hétérogène à base de fer.



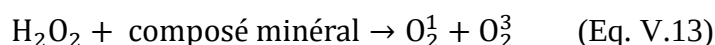
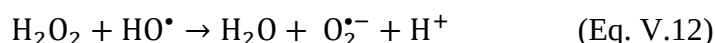
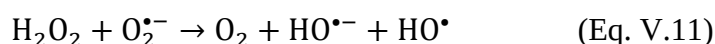
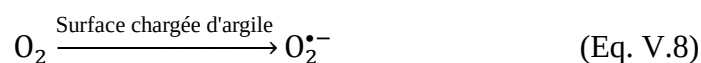
Cette réaction entraîne la formation de radicaux $\text{HO}^\bullet$ comme intermédiaires, responsables de l'oxydation des polluants organiques aqueux, selon le mécanisme bien connu de Haber-Weiss



Par conséquent, le taux de décomposition de H_2O_2 affecte la quantité de radicaux $\text{HO}^\bullet$ produits, ce qui influe à son tour sur le taux de dégradation des polluants. Ici, ce mécanisme ne peut pas être directement proposé pour expliquer l'effet positif de l'argile sur la dégradation du MO car, en l'absence de colorant, l'argile a un rôle important dans la décomposition de H_2O_2 . Plusieurs hypothèses alternatives peuvent être formulées. Il se peut que d'autres $\text{HO}^\bullet$ supplémentaires soient formés d' H_2O_2 à la surface de l'argile, en présence du colorant, par un mécanisme réducteur secondaire des traces d'ions Fe^{3+} impliquant une espèce organique dérivée de MO, comme cela a déjà été observé dans procédés de Fenton homogènes ou hétérogènes avec des espèces organiques chélatantes telles que le citrate, le malonate, l'acide éthylènediaminetétraacétique ou l'oxalate [5–7]. Une autre explication pourrait être que le meilleur taux de décoloration est dû à une adsorption améliorée sur l'argile. Cependant, nous avons précédemment montré que l'adsorption de MO sur l'argile est négligeable (voir la partie V.3.1). Ensuite, cette hypothèse est valable si la plus forte adsorption résulte des premiers intermédiaires colorés issus de la dégradation primaire du MO. Une troisième hypothèse est que la dégradation améliorée du MO provient d'une oxydation de ce composé à la surface de l'argile via la génération d'autres espèces de ROS, ou d'une réaction d'oxydation directe. Plusieurs auteurs ont proposé la formation de $\text{HO}^\bullet$ ou d'autres ROS (espèces à oxygène réactif), tels que le radical anion superoxyde $^\bullet\text{O}_2^-$ ou l'oxygène singulet O_2^1 à la surface des smectites à partir de O_2 ou de H_2O_2 via des voies alternatives au mécanisme de Haber-Weiss [8–16].

En fait, les particules d'argile présentent de nombreuses ruptures de liaisons homolytiques et hétérolytiques à leur surface [8]. Gournis et al. ont proposé que les particules d'argile possèdent des états de surface chargés hautement réactifs pouvant agir en tant que catalyseurs

potentiels et générer un radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ en activant des molécules d'oxygène par chimisorption ou polarisation sur les liaisons rompues (voir réaction V.8) [9]. Dans une étude précédente, Thompson et Moll avaient démontré que les bords cassés de la smectite, par chimisorption, cédaient un électron à O_2 pour générer un radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [10], Khoobiar et al. ont également proposé une formation analogue de $\text{O}_2^{\bullet-}$ pour le O_2 adsorbé sur $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. La génération de $\text{O}_2^{\bullet-}$ conduit à la génération d'autres ROS telles que H_2O_2 , $\text{HO}_2^{\bullet}$ et $\text{HO}^{\bullet}$ qui peuvent également participer à la décomposition de MO [8]. Des études antérieures ont montré que l'oxygène singulet O_2^1 peut être directement formé par la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 par des composés minéraux dans des solutions aqueuses (voir réaction V.13) [12,13]. En raison de sa forte réactivité, O_2^1 peut réagir avec les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ d'un grand nombre de composés organiques non saturés, entraînant leur destruction ou leur minéralisation [14–16].



La composition chimique du beidellite utilisé dans cette étude a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage/analyseur à rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDX). Les résultats sont présentés dans la figure III.15 (chapitre III). L'analyse EDX a montré que l'argile contient environ 2,65% (w/w) de fer dans sa structure, ce faible pourcentage, si on y contribuait, représenterait une concentration de $2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de fer dans le mélange réactionnel final. Gournis et al. ont rapporté que le fer divalent, situé dans la couche octaédrique de SWy-1montmorillonite, peut céder des électrons à l'oxygène pour produire des radicaux superoxydes (réaction V.14) [9], alors que d'autres études précédentes ont rapporté que le fer structural présent dans le réseau octaédrique a montré une très faible réactivité dans la décomposition catalytique de H_2O_2 et qu'une quantité négligeable de radicaux $\text{OH}^{\bullet}$ était produite (voir réaction V.15) [8,17].



V.2.9. Effet de la présence des inhibiteurs de ROS sur la dégradation du MO

Afin d'obtenir une idée sur le mécanisme de l'oxydation du MO résultant de l'addition du catalyseur MS et de H_2O_2 dans les suspensions de beidellite (et dans les phases aqueuses), des agents de piégeage de ROS spécifiques ont été ajoutés dans le milieu réactionnel. Le 2-propanol a été choisi comme agent piègeur d' $\text{HO}^\bullet$ en raison de sa forte réactivité avec cette espèce oxydante ($k_{\text{HO}^\bullet, \text{2-propanol}} = 3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et de sa faible réactivité avec les espèces réductrices ($k_e = 1 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), tandis que le chloroforme a été choisi comme agent piègeur d' $\text{O}_2^{\bullet-}$ en raison de sa grande réactivité avec les espèces réductrices ($k_e = 3 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et de sa faible réactivité avec les espèces oxydantes ($k_{\text{HO}^\bullet, \text{chloroforme}} = 7 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [18].

L'effet du 2-propanol et du chloroforme sur la dégradation de MO a été étudié à des concentrations de 6,8 et 0,5 mol L^{-1} pour le 2-propanol et le chloroforme respectivement. La concentration de l'agent inhibiteur était choisie par rapport à la concentration de l'espèce avec laquelle elle entre en compétition (par exemple, le colorant MO et le peroxyde d'hydrogène). La concentration de chloroforme était 2000 fois supérieure à la concentration molaire du MO. Étant donné que H_2O_2 réagit avec $\text{OH}^\bullet$ pour former du superoxyde lors de réactions de propagation, une concentration en isopropanol égale à 10 fois la concentration molaire en H_2O_2 a été utilisée pour arrêter les réactions de propagation [18]. Ces tests catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour les tests standards ($[\text{MO}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 40°C , $\text{pH} = 3$, absence de lumière et $[\text{Fe}] = 3,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dans les tests en présence du catalyseur et 0,5 g L^{-1} en beidellite dans les tests en présence d'argile).

Les résultats montrent que la présence de 2-propanol inhibe considérablement la dégradation de MO en phase aqueuse (voir les figures V.9.A et V.9.B): la valeur de v_0 diminue de $2,56 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ en l'absence de 2-propanol à $3,54 \times 10^{-4} \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ par sa présence. Dans la suspension de beidellite, la réaction est également inhibée par la présence de 2-propanol, mais pas au même degré que dans la phase aqueuse: v_0 diminue à une valeur modérée de $2,01 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Même si aucun catalyseur n'est ajouté à la suspension d'argile, la réaction n'est pas complètement inhibée par la présence de propanol-2, la valeur v_0 est estimée à $0,24 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, ce qui est relativement proche de la valeur dans l'eau ($0,44 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Ces résultats prouvent clairement que les radicaux hydroxyles sont les principales espèces réactives pour la dégradation de MO en phase aqueuse avec les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en tant que catalyseur. Cependant, il est certain que, en présence de l'argile, $\text{HO}^\bullet$

n'est pas la seule entité oxydante responsable de la dégradation du MO et que d'autres ROS peuvent être générés dans la suspension d'argile.

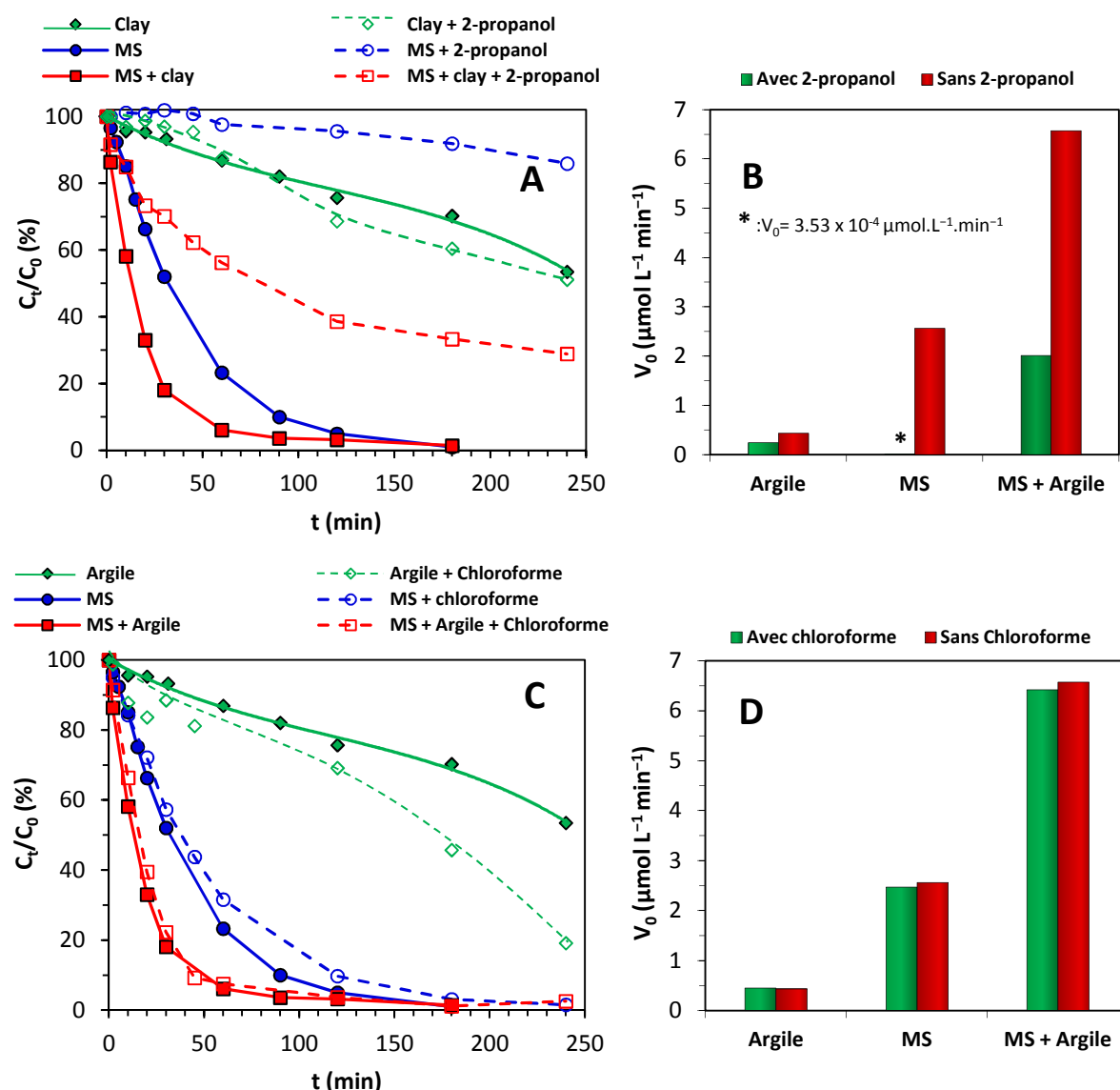


Figure V.9. Influence de la présence de 2-propanol sur : **(A)** les cinétiques, **(B)** les vitesses initiales de dégradation du MO, et influence de la présence du chloroforme sur : **(C)** les cinétiques, **(D)** les vitesses initiales de dégradation du MO par réaction de Fenton en présence de MS.

L'étude cinétique de la dégradation catalytique de MO en présence de chloroforme est présentée dans les figures V.9.C et V.9.D. Les résultats révèlent qu'il n'y a pas d'inhibition induite par la présence de chloroforme. Cela indique que, dans les conditions habituelles, la dégradation de MO ne peut probablement pas être expliquée par la présence d'espèces réductrices telles que $\text{O}_2^{\cdot -}$ ou $\text{HO}_2^{\cdot}$. À la lumière de ces résultats, il est possible d'attribuer

l'augmentation de la dégradation de MO observée dans les suspensions de beidellite à la participation d'autres espèces de type ROS, telles que l'oxygène singulet (O_2^1) produit dans le milieu réactionnel par la décomposition de H_2O_2 ou de l' O_2 dissous sur la surface du minéral argileux, à une réaction d'oxydation directe entre l'argile et le MO adsorbé, ou à l'amélioration de l'adsorption des espèces colorées résultant de l'oxydation primaire du MO [19,20].

V.2.10. Effet du pH initial

Le pH est un paramètre clé pour la réalisation de la réaction de Fenton car l'efficacité du procédé de Fenton dépend fortement du pH [21]. En outre, les sols et les boues contaminés ont des niveaux de pH distincts dus aux processus de formation des sols et/ou aux activités anthropiques, susceptibles d'influencer le processus d'oxydation catalytique des polluants [22]. Pour étudier l'influence du pH initial sur la cinétique de dégradation du MO avec le catalyseur MS en phase aqueuse ou dans les suspensions de beidellite, une série d'expériences a été réalisée avec un pH initial de 3, 5 et 8. Le pH a été ajusté à la valeur désirée en utilisant HNO_3 et $NaOH$.

Comme le montre la figure V.10.D, l'augmentation des valeurs de pH à des pH alcalins entraîne une diminution du taux de dégradation. La même tendance est observée dans la phase aqueuse avec le catalyseur MS et dans la suspension de beidellite avec ou sans catalyseur. Des activités catalytiques significatives sont encore enregistrées à pH 5, mais l'oxydation de MO à pH = 8 devient négligeable à la fois en phase aqueuse et en suspension d'argile. Cependant, l'effet de l'argile sur l'oxydation catalytique du MO varie fortement avec le pH initial. Malgré qu'à pH acide, v_0 obtenu dans la suspension d'argile est environ 2,6 fois plus grand que dans la phase aqueuse, l'effet de l'argile est beaucoup plus marqué à pH proche de la neutralité (pH = 5) puisque v_0 obtenue avec le catalyseur MS dans la suspension d'argile est $2,47 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, ce qui est 4 fois plus rapide que dans l'eau. Par conséquent, le rendement de décoloration mesuré à 1h30 est passé de 20,7% dans la phase aqueuse à 81,5% dans la suspension d'argile. Il est important de noter que l'activité de l'argile en l'absence de catalyseur est très faible à pH 5 (v_0 n'est que de $0,13 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$). Ainsi, l'effet synergique de la présence à la fois de MS et de particules d'argile dans le milieu réactionnel à pH 5 est significativement plus élevé qu'à pH 3.

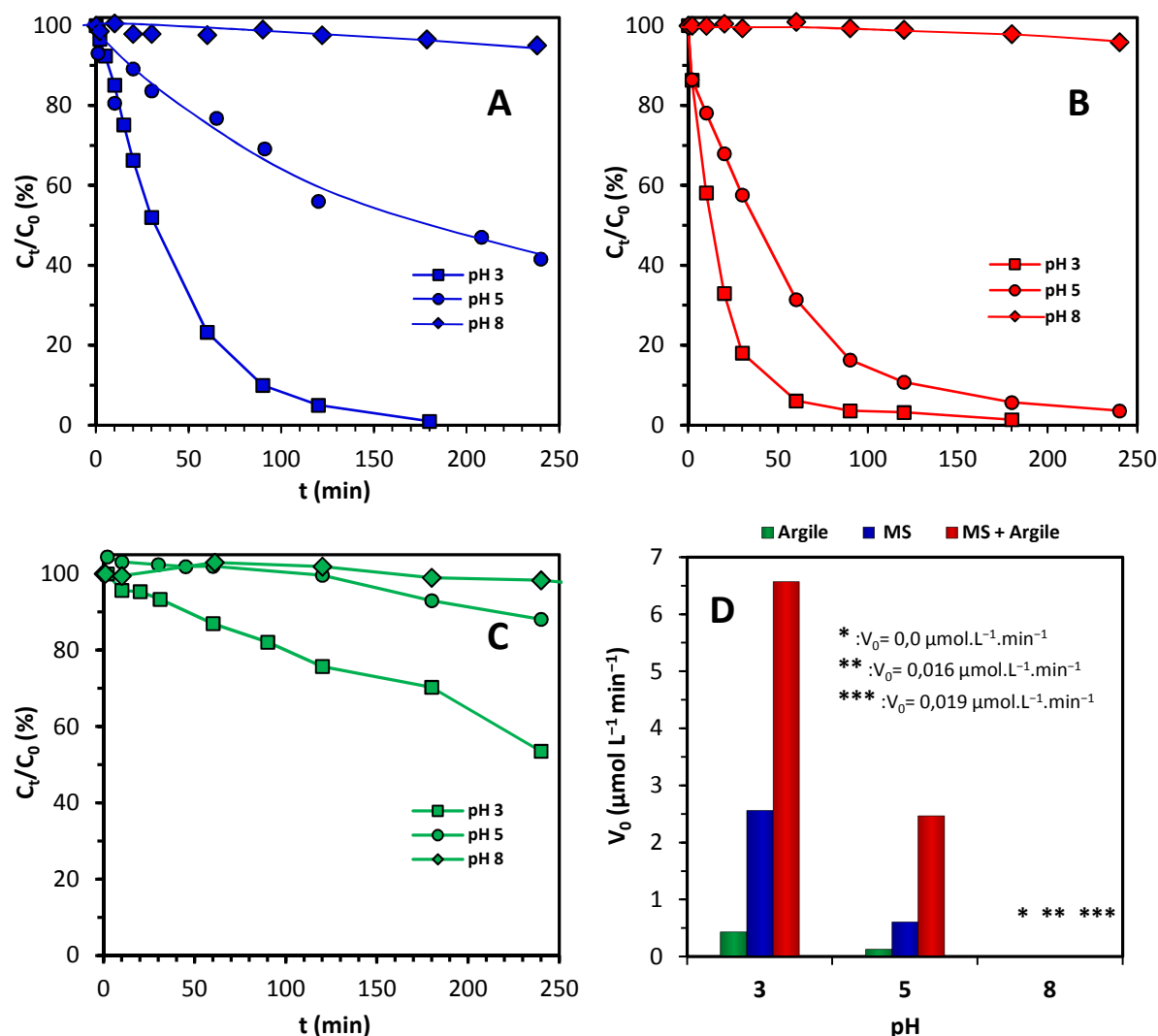


Figure V.10. Influence du pH initial sur les cinétiques de dégradation du MO, (A) MS; (B) MS et argile; (C) argile. (D) Les vitesses initiales correspondantes.

La variation importante de l'influence de l'argile sur le pH peut être interprétée en termes d'existence de deux voies de dégradation du MO, caractérisées par une différence de sensibilité au changement de pH. Il est probable que la dégradation de MO résultant de la présence de l'argile est moins sensible à l'augmentation de pH de 3 à 5 que l'oxydation directe de MO à la surface du catalyseur MS via un mécanisme de Haber-Weiss hétérogène. Cela augmente l'effet positif de l'argile à pH 5. Cependant, à pH=8, les vitesses de réaction diminuent fortement pour les deux voies. Ces résultats mettent en évidence la complexité du mécanisme de réaction lorsque les deux matériaux sont présents. Néanmoins, notre travail suggère que les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ utilisées comme catalyseur de Fenton hétérogène dans

des suspensions d'argile contaminées peuvent potentiellement surmonter l'obstacle de la plage de pH étroite de la réaction de Fenton conventionnelle.

V.2.11. Effet de la concentration initiale du H_2O_2

La concentration en H_2O_2 est un facteur important dans le processus de Fenton, car H_2O_2 est la principale source de radicaux $\text{HO}^\bullet$ qui initie la réaction d'oxydation des polluants organiques à dégrader. L'influence de la concentration initiale de ce paramètre ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) sur la cinétique de décoloration du MO en phase aqueuse et dans la suspension d'argile a été étudiée. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ variait de $6,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à $0,68 \text{ mol L}^{-1}$, dans les conditions habituelles des tests catalytiques. La relation entre v_0 et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est présentée à la figure V.11.C.

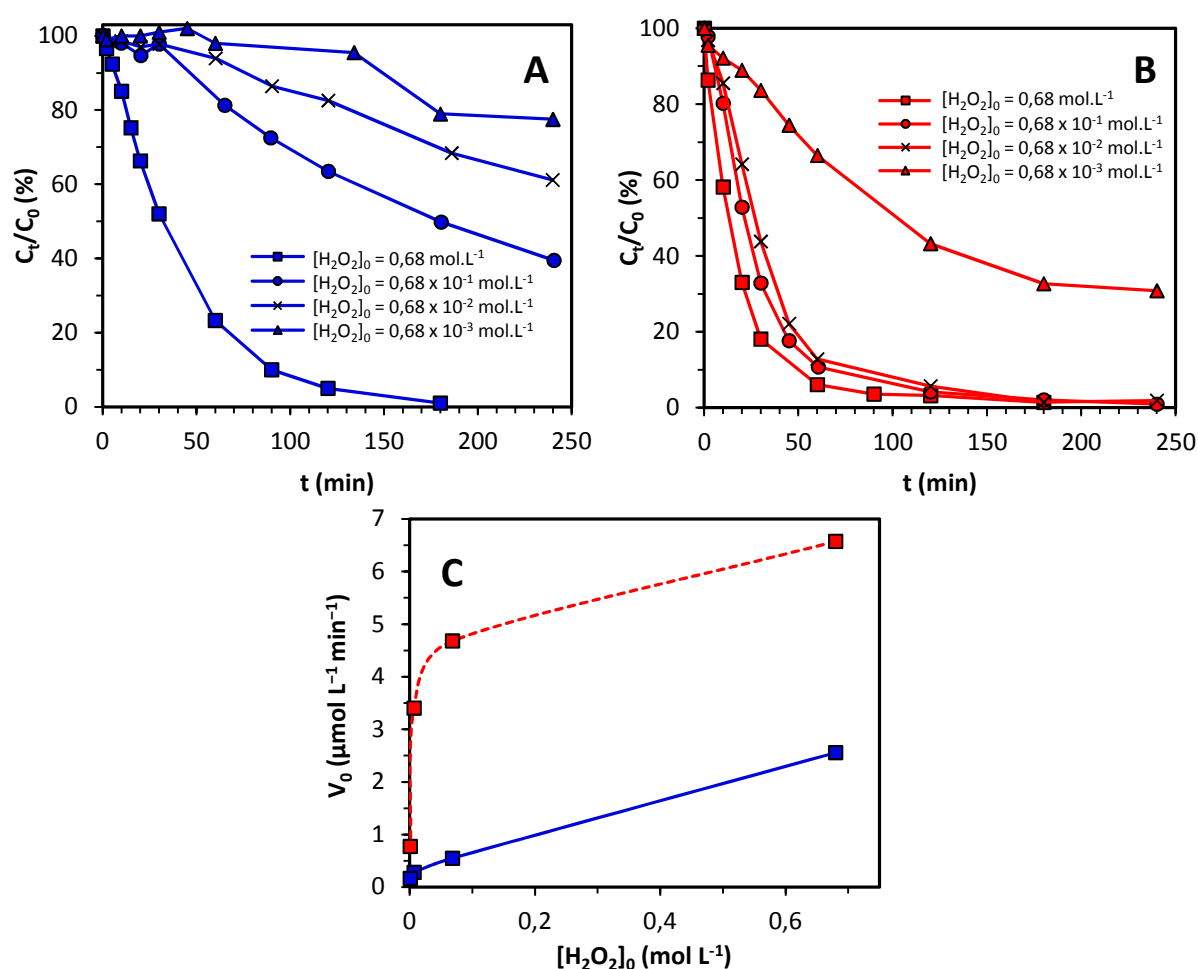
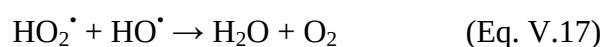
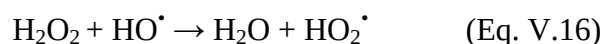


Figure V.11. Influence de la concentration initiale du H_2O_2 sur les cinétiques de dégradation du MO par la réaction Fenton (A) en phase aqueuse ; (B) en suspension d'argile. (C) Les vitesses initiales correspondantes.

Dans les deux cas, v_0 augmente avec l'augmentation de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. En effet, l'augmentation progressive de la concentration en peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus importante d' $\text{HO}^\bullet$ (réaction V.6) et améliore ainsi les rendements de l'oxydation de la matière organique [23,24]. Il convient toutefois de noter que l'augmentation de la vitesse d'oxydation de MO avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ diminue progressivement à mesure que la concentration de H_2O_2 augmente. Cela s'explique par le fait qu'une concentration plus élevée en H_2O_2 peut amener le $\text{HO}^\bullet$ à réagir avec l'excès de H_2O_2 pour former des radicaux hydroperoxyde ($\text{HO}_2^\bullet$) à faible pouvoir oxydatif (réactions V.16 et V.17) [25].



De plus, la variation du taux de décoloration avec le dosage de H_2O_2 est différente, que ce soit dans l'eau ou dans les suspensions d'argile. Dans la suspension d'argile, l'augmentation de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à $6.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a considérablement amélioré l'efficacité de la dégradation de MO, v_0 passant de 0,77 à $3,41 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A titre de comparaison, l'augmentation de v_0 en phase aqueuse pour la même gamme de concentrations de H_2O_2 est beaucoup plus modérée (v_0 augmente de $0,16 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ à $0,28 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). À $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, l'effet de l'argile est maximisé, car la valeur de v_0 dans la suspension d'argile est 12 fois supérieure à celle de la phase aqueuse. Cependant, lorsque la concentration en H_2O_2 est supérieure, l'augmentation de v_0 pour les deux systèmes est assez similaire. Ce comportement peut s'expliquer par l'existence d'au moins deux mécanismes d'oxydation en concurrence. L'un de ces mécanismes serait lié à la présence de l'argile et pourrait nécessiter une très faible quantité de H_2O_2 .

V.2.12. Effet de la quantité de catalyseur

La concentration du catalyseur est un autre paramètre important qui affecte considérablement le processus de Fenton. Normalement, une forte concentration de catalyseur entraîne une dégradation plus rapide des composés organiques. Pour déterminer l'effet de la quantité de catalyseur sur la dégradation catalytique de MO, des expériences ont été effectuées en faisant varier la masse des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ajoutées pour obtenir des concentrations équivalentes en fer total allant de $[\text{Fe}]_T = 0$ à $3,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dans les phases aqueuse et en suspension d'argile. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.12. La figure V.12.C montre la relation entre le taux de décoloration initial de MO (v_0) et la

concentration en fer équivalente $[\text{Fe}]_T$. Dans les deux cas, les résultats montrent que la valeur v_0 augmente linéairement avec l'augmentation de la quantité de catalyseur pour la plage testée. Cela nous permet de proposer un modèle pseudo-ordre 1 en quantité de catalyseur et d'écrire v_0 sous la forme:

$$v_0 = k_{obs}[\text{Fe}]_T + v_{0,uncat} \quad (\text{Eq. V.18})$$

où k_{obs} est la constante apparente de la réaction catalysée (les pentes de la figure V.12.C), $[\text{Fe}]_T$ la concentration en fer équivalente et $v_{0,uncat}$, la vitesse initiale non catalysée (les ordonnées y de la figure V.12.C).

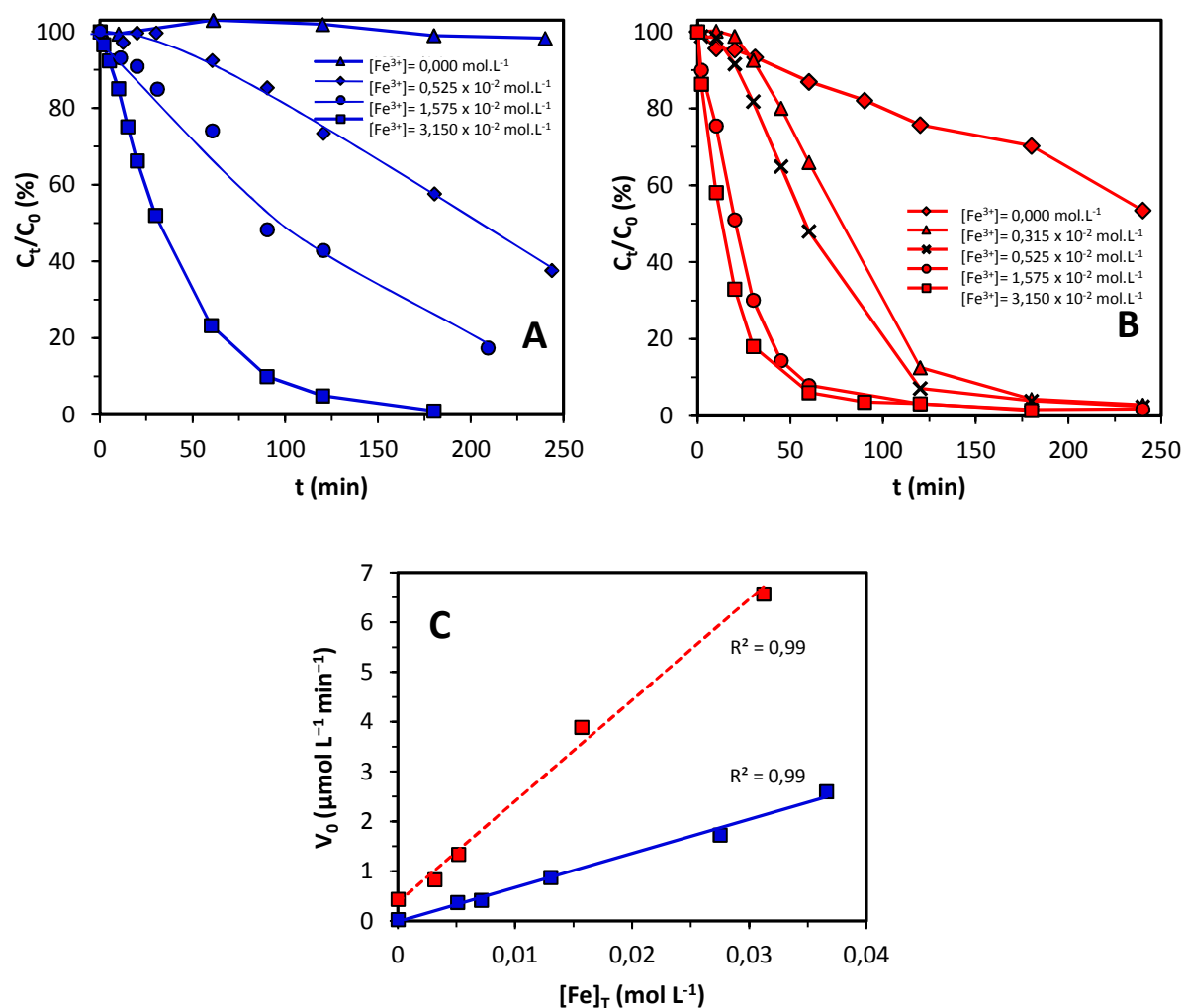


Figure V.12. Influence de la concentration du catalyseur sur les cinétiques de dégradation du MO par la réaction Fenton (A) en phase aqueuse ; (B) en suspension d'argile. (C) les vitesses initiales correspondantes.

Les valeurs de la pente sont respectivement $k_{obs} = 68 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ et $203 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ dans la phase aqueuse et dans la suspension d'argile. Cette différence significative confirme de manière spectaculaire l'effet synergique entre l'argile et le catalyseur. Un simple ajout des activités des deux matériaux conduirait aux mêmes valeurs de pente, avec seulement des différences dans les ordonnées y. De plus, le rapport entre les valeurs de k_{obs} est 3, ce qui donne une quantification précise de cet effet. Ainsi, on peut dire qu'en présence de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ d'argile beidellite, les espèces catalytiques liées à l'ajout des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sont trois fois plus actives que dans l'eau.

V.2.13. Effet de la composition de l'argile

D'autres expériences de dégradation ont été réalisées pour révéler l'effet du type d'argile sur la cinétique de décoloration de MO dans des boues d'argile. Outre le beidellite, trois autres argiles différentes, la nontronite, l'illite et la kaolinite, ont été testées en absence et en présence du catalyseur MS. Les argiles ont été choisies essentiellement pour leurs différentes teneurs en fer et charge de surface. La même procédure utilisée pour les tests standards a été appliquée. Cependant, à $0,5 \text{ g L}^{-1}$, le nontronite présentait une très forte activité catalytique, de sorte que la contribution du catalyseur était négligeable. Cela s'explique par la forte quantité de fer dans cette argile (le pourcentage en poids de fer dans cette argile est de 24,2%, ce qui est 25 fois supérieur au pourcentage en poids de fer dans l'échantillon de beidellite). Par conséquent, pour la nontronite et l'illite, la concentration en argile choisie n'était que de $0,05 \text{ g L}^{-1}$. Les taux de décoloration initiaux ont été mesurés et présentés sur la figure V.13.

Dans tous les cas, l'activité catalytique des billes de MS était nettement accrue en présence de l'argile (voir le tableau V.3 pour les données complètes). Comme on pouvait s'y attendre, l'activité catalytique la plus élevée de MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a été observée dans la suspension de nontronite en raison de la teneur élevée en fer. À $0,05 \text{ g L}^{-1}$, le fer fourni par le nontronite représente 0,7% du fer fourni par le catalyseur MS. Cette quantité relativement élevée pourrait constituer une source supplémentaire d'espèces oxydantes réactives (ROS). Il est important de noter que même en absence du catalyseur MS, environ 83,7% de MO ont été dégradés après seulement une heure de réaction pour seulement $0,05 \text{ g L}^{-1}$ de cette argile. Cela confirme la très forte activité catalytique des ions Fe dans le nontronite, même si on a signalé que le fer structural réagissait faiblement avec H_2O_2 [8,17]. L'activité catalytique de la MS a été fortement augmentée dans la suspension d'illite, le taux de dégradation initiale a presque été doublé (de $2,56 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ dans la suspension aqueuse à $4,68 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ dans la

suspension d'illite), cependant, sans catalyseur ajouté, la réaction dans la suspension d'illite était très lente, le taux de dégradation initiale était presque égal à zéro et la réaction donnait une conversion inférieure à 10% après 4 h, ce résultat est en accord avec l'hypothèse du fait que le fer structural participe faiblement dans réaction fenton [8,17].

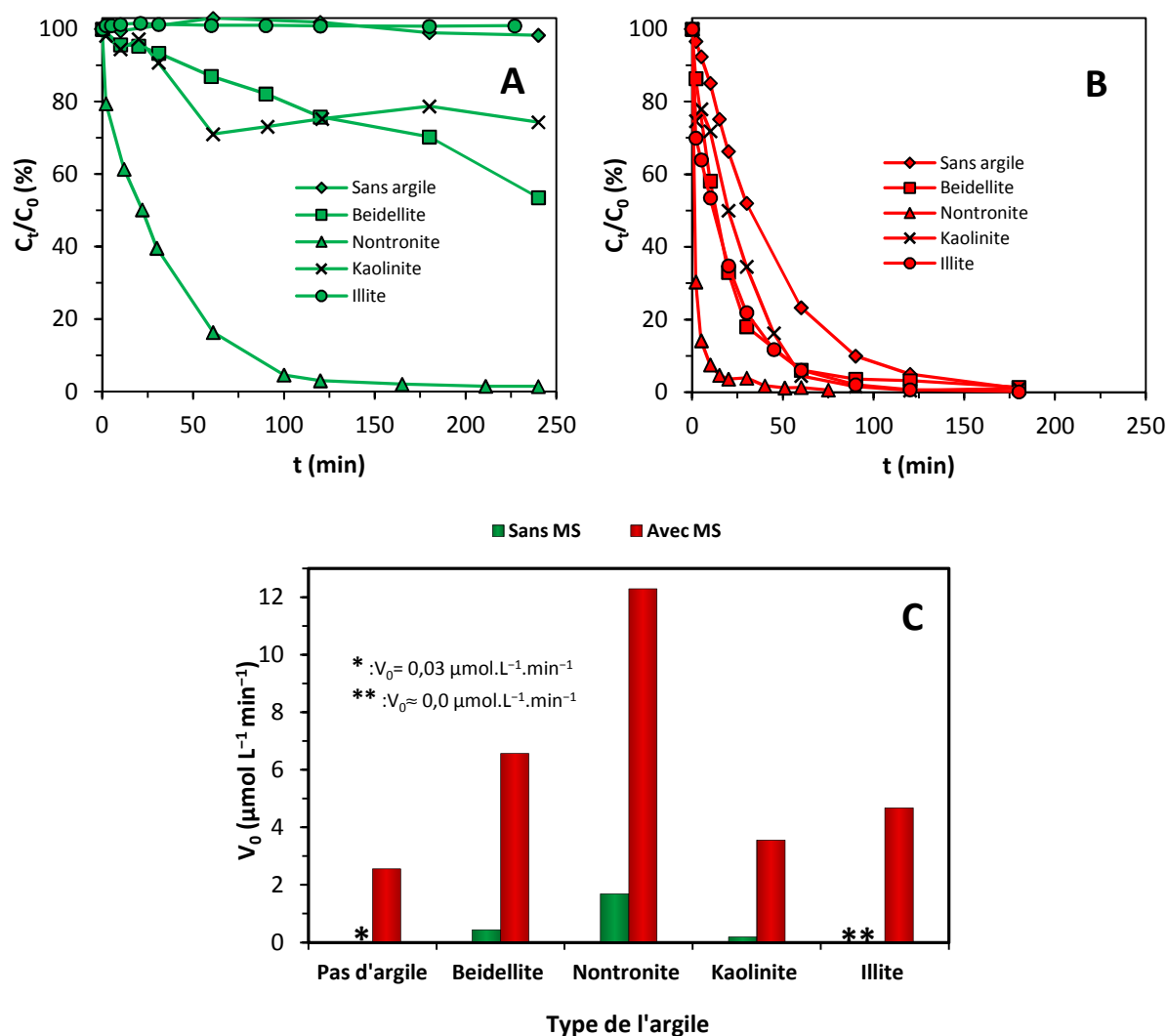


Figure V.13. Influence de la nature d'argile sur les cinétiques de dégradation du MO par la réaction Fenton (A) en suspension d'argile (B) en suspension d'argile et de catalyseur. (C) Les vitesses initiales correspondantes.

D'autre part, l'activité catalytique de MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ était plutôt améliorée dans la suspension de kaolinite puisque v_0 était 1,4 fois plus grande qu'en phase aqueuse, avec un taux de conversion de 95,5% mesuré après 1h. L'augmentation de l'activité catalytique avec la kaolinite est cependant modérée par rapport au beidellite et à la nontronite. Le test en l'absence de catalyseur a également montré une activité plus faible pour cette argile. La

kaolinite se caractérise par une très faible quantité de fer (le pourcentage en poids de fer dans cette argile est de 0,6%, ce qui correspond à seulement 0,2% du fer fourni par le catalyseur MS) et par une faible charge en surface. Cette observation semble indiquer que l'effet des particules d'argile dans la réaction de Fenton est augmenté lorsque leur charge de surface et/ou leur teneur en Fe est augmentée, comme déjà indiqué par d'autres auteurs [8,9].

Tableau V.3. Influence du type d'argile sur les taux initiaux de décoloration (v_0) et de rendement de décoloration (R) à 1 h 30.

Argile	Présence de fer	C (g L ⁻¹)	v_0 (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)		R à 1 h 30 min (mol. %)	
			Sans MS	Avec MS	Sans MS	Avec MS
Pas d'argile	-	0,0	0,03	2,56	0,0	89,9
Beidellite	Oui (2,65%)	0,5	0,46	6,57	17,9	96,4
Nontronite	Oui (24,2%)	0,05	1,69	12,3	93,4	99,4
Kaolinite	Oui (0,6 %)	0,5	0,19	3,56	26,9	98,4
Illite	Oui (/)	0,05	0,0	4,68	5,5	97,7

V.2.14. Stabilité et réutilisation du catalyseur MS

La réutilisation de MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pour cinq tests catalytiques consécutifs a été réalisée comme suit. Le catalyseur a été récupéré magnétiquement de la suspension après chaque test catalytique (ce qui correspond à 4 h de réaction) en utilisant un aimant Fe-Nd-B placé à côté du récipient. La suspension d'argile a été séparée et le catalyseur a été lavé consécutivement deux fois avec une solution aqueuse de HNO_3 (10^{-3} mol L⁻¹) et deux fois avec de l'eau distillée pour éliminer toute contamination éventuelle de la surface. Le catalyseur a finalement été séché toute la nuit à 70 ° C avant le cycle suivant.

La stabilité et la facilité de recyclage des matériaux catalytiques sont les propriétés les plus importantes pour un catalyseur hétérogène efficace. Dans nos travaux précédents [23], des tests d'utilisation des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ au cours de cinq cycles consécutifs de dégradation catalytique de MO ont été étudiés en phase aqueuse. Les résultats ont montré que les MS présentaient une activité significative au cours des cinq cycles et maintenaient une

stabilité élevée, bien qu'une diminution de l'activité catalytique ait été constatée. D'autre part, la caractérisation poussée du matériau après ces utilisations a montré que les MS restaient en grande partie inchangée en termes de porosité et de phase cristalline. Cependant, une différence de morphologie a été observée et la présence de traces de molécules organiques provenant de la dégradation de MO a été démontrée [23]. Ici, étant donné que les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ peuvent être facilement retirées des suspensions d'argile après quelques minutes de sédimentation sur un aimant, elle a été appliquée à cinq expériences répétées sur la dégradation de MO dans $0,5 \text{ g L}^{-1}$ en argile dans les mêmes conditions habituelles. Les résultats des tests dans l'eau et la suspension d'argile sont résumés à la figure V.14.

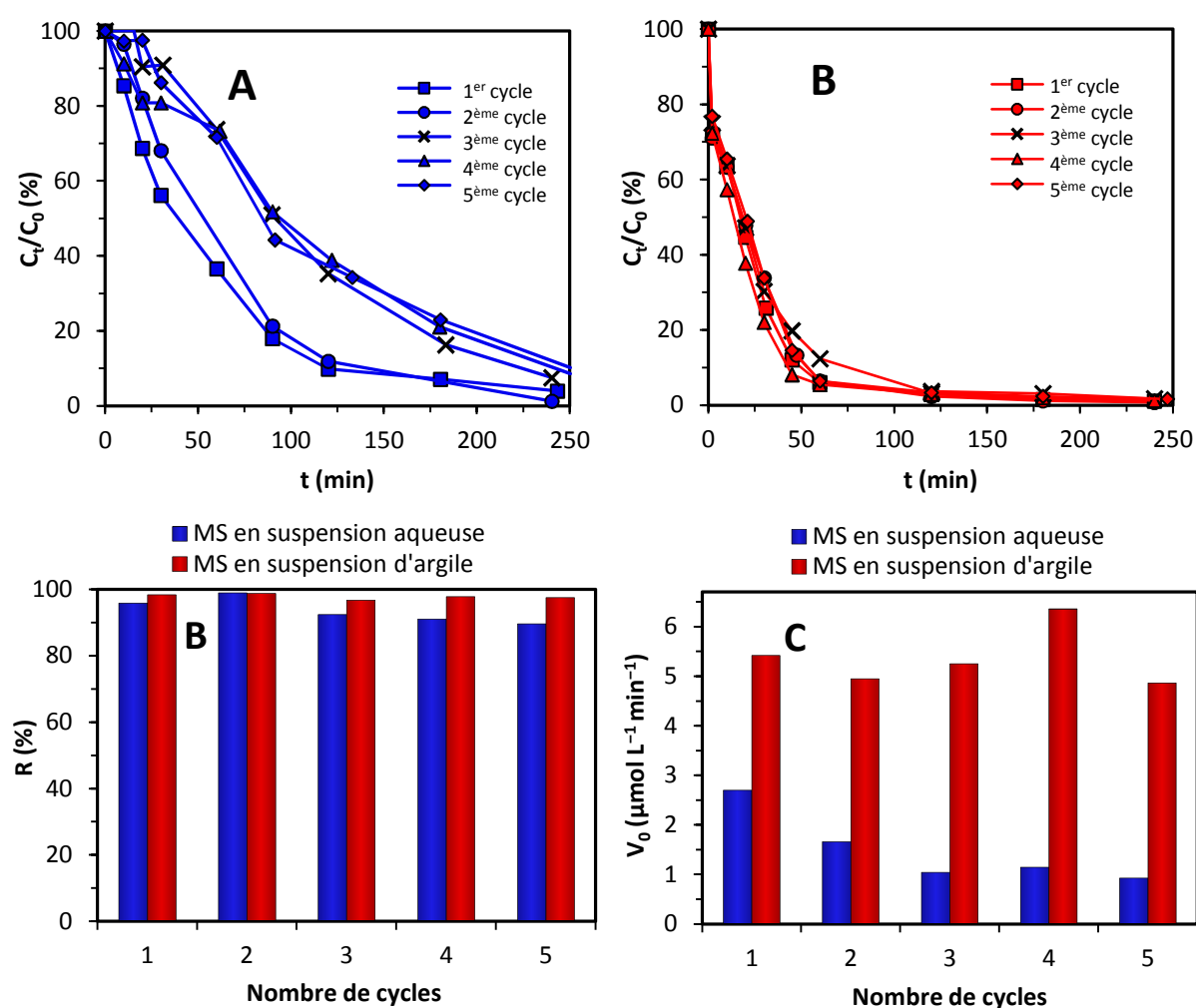


Figure V.14. Comparaison des paramètres de réutilisation pour cinq tests consécutifs du catalyseur MS. Courbes cinétiques : **(A)** en phase aqueuse et **(B)** en suspension d'argile. **(C)** Rendements de décoloration (R) (pris à $t = 4 \text{ h}$ et $t = 3 \text{ h}$, pour la suspension aqueuse et la suspension d'argile, respectivement). **(D)** Taux de décoloration initiaux (v_0).

Contrairement aux tests de réutilisation dans de l'eau pure, le taux de décoloration initial du MO ne change pas beaucoup pendant les cinq cycles de réutilisation dans les suspensions d'argile. La même observation a été faite en ce qui concerne le rendement de dégradation à 3h qui reste élevé à plus de 96% pendant les cinq cycles. Globalement, les mêmes différences entre les activités catalytiques dans l'eau et dans la suspension d'argile sont obtenues au cours des tests consécutifs.

Ces résultats prometteurs nous ont conduit à mesurer les taux de lixiviation du fer à 4 h (à partir des concentrations de fer dans le surnageant après 4 h de test catalytique), afin de nous faire une première idée de la stabilité des catalyseurs et du rôle de la réaction catalysée par Fe^{3+} (ou Fe^{2+}) en phase homogène, les résultats sont présentés dans le tableau V.4. Comme on peut le constater, le taux de lixiviation du fer reste faible (0,15% en moyenne et le taux de lixiviation total après 5 cycles est de 0,67 %) et comparable aux valeurs obtenus dans l'eau. Ces faibles valeurs de fer lessivé sont la preuve de la bonne stabilité des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ au cours de la réaction catalytique, ce qui est fondamental pour le maintien de leur activité catalytique au cours des cycles de réutilisation successifs. la majeure partie du fer lessivé est sous forme ferreuse, ce qui peut indiquer que la lixiviation est due à la réduction des ions Fe^{3+} à la surface du NP $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tableau V.4. Taux de lixiviation des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pour chaque cycle d'essais de réutilisation.

Nombre d'utilisation	Fe _L (mol.%) à 4 h dans la phase aqueuse [26]	Fe _L (mol.%) à 4 h dans la suspension d'argile		
	Fe _L total	Fe ³⁺ _L	Fe ²⁺ _L	Fe _L total
1	0,26	0,005	0,15	0,15
2	0,24	0,017	0,09	0,11
3	0,30	0,010	0,07	0,08
4	0,22	0,003	0,22	0,23
5	0,22	0,013	0,18	0,19

De plus, une image au microscope MEB (figure V.15.B) des billes après le cinquième cycle dans la suspension d'argile a révélé que, globalement, aucune déformation importante n'avait été observée à la suite de l'utilisation répétée des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ qui conservaient leur forme sphérique avec une surface plus lisse que dans la phase aqueuse (voir

figure V.15.A). La raison de cette meilleure performance pourrait être due à une éventuelle protection causée par la présence de particules fines d'argile autour des billes.

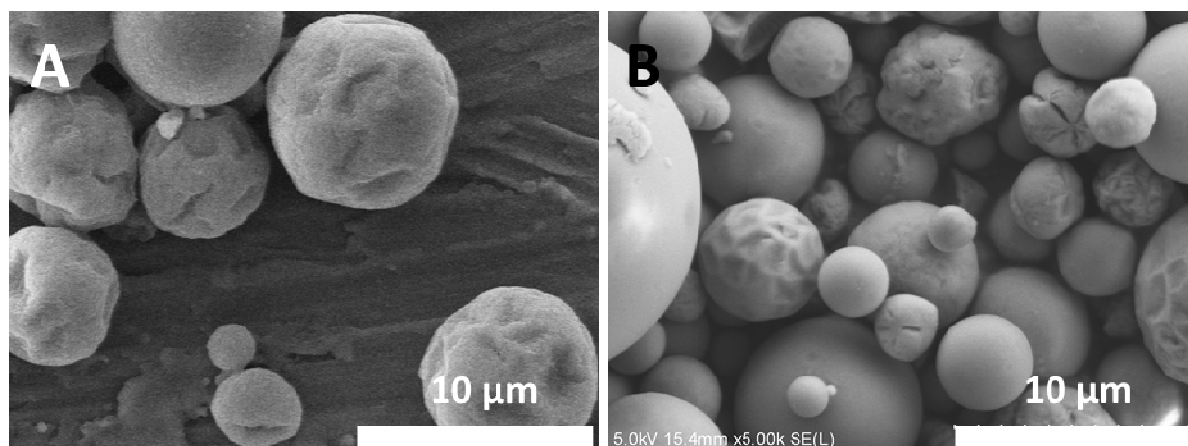


Figure V.15. Images MEB du catalyseur MS après les cinq tests consécutifs **(A)** dans de l'eau; **(B)** dans la suspension d'argile.

Pour évaluer la réutilisation des MS dans des conditions plus sévères en terme de concentration du milieu en argile, deux cycles de réutilisation ont été réalisés à 30 g L^{-1} de beidellite. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.16. Les MS montrent encore de bons résultats d'activité de dégradation. Malgré la légère diminution de la vitesse initiale de dégradation qui a été observée ($3,26 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour le premier cycle et $2,97 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour le deuxième cycle), le rendement de dégradation à 3 h est supérieur à 99 % pour les deux cycles de réutilisation.

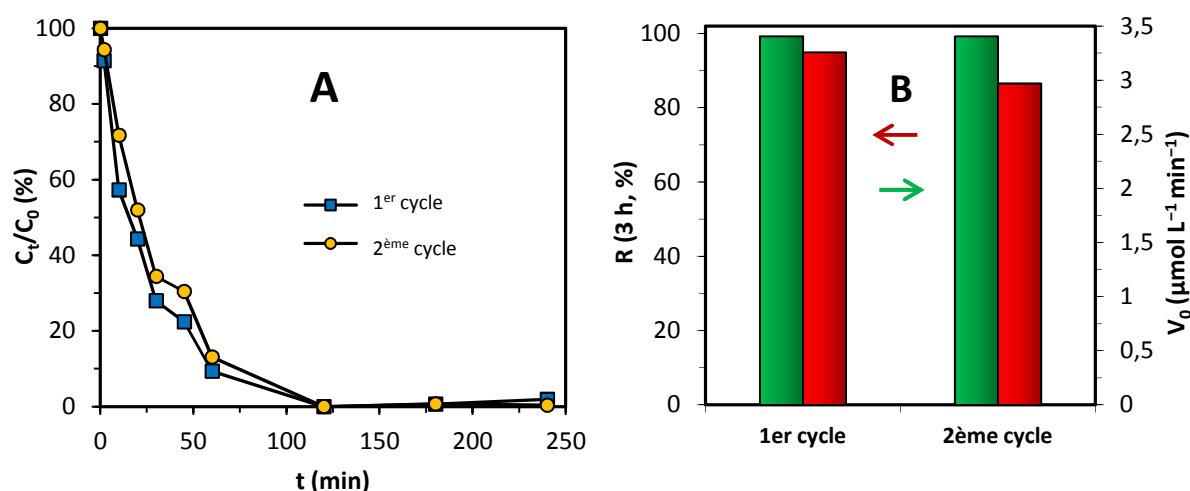
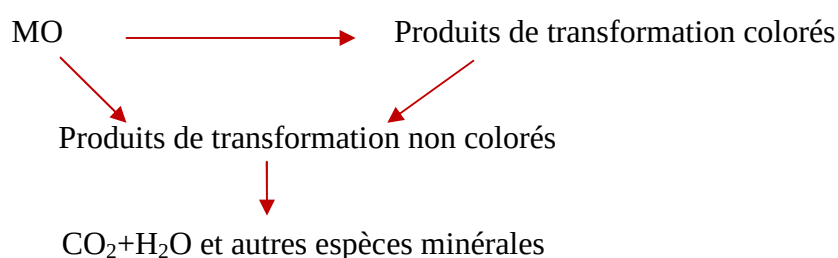


Figure V.16. Réutilisation MS dans une suspension d'argile à 30 g L^{-1} **(A)** courbes cinétiques **(B)** Rendements de décoloration (R) pris à $t = 3 \text{ h}$ et taux de décoloration initiaux (v_0).

V.2.15. Discussion sur un mécanisme possible pour l'effet synergique

Deux voies concurrentielles pour la dégradation de MO ont été mises en évidence, la première est liée à la présence du catalyseur MS et suit un mécanisme classique de Haber-Weiss via la génération de radicaux $\text{HO}^\bullet$ à partir de la réaction de H_2O_2 avec les atomes de fer en surface du catalyseur. La deuxième voie résulte de la présence de l'argile. Bien que le mécanisme exact de cette deuxième voie n'ait pas été élucidé, nous avons prouvé qu'il ne s'agissait pas d'un mécanisme Heber-Weiss traditionnel, car il n'est pas lié à la présence de radicaux $\text{HO}^\bullet$ résultant de la dégradation de H_2O_2 . De plus, nous avons montré que la vitesse de dégradation de MO dans le mélange argile-MS est supérieure à la somme des vitesses de dégradation de MO lorsque les deux constituants sont séparés. Cet effet est particulièrement fort à pH neutre ou à faible concentration de H_2O_2 . Cela démontre l'existence d'un effet synergique et prouve que les deux voies concurrentielles ne procèdent pas indépendamment. En raison de la complexité du système, il est difficile pour le moment de comprendre le lien qui existe entre ces deux mécanismes. Cependant, l'hypothèse suivante peut être faite. L'effet synergique pourrait s'expliquer par le fait que le MS et l'argile pourraient avoir certains effets catalytiques conjugués, respectivement sur le MO et sur ses produits de transformation colorés.

La décoloration et la minéralisation du MO se déroulent selon une voie complexe impliquant des réactions d'oxydation successives et compétitives. Ce processus peut être schématisé comme suit [27]:



Par conséquent, le taux de décoloration dépend de l'oxydation du MO et de ses produits de transformation colorés. En absence d'argile, le MO adsorbé sur le catalyseur MS est d'abord oxydé par les radicaux $\text{HO}^\bullet$ en produits de dégradation colorés, tels que les composés cycliques hydroxylés et les composés N-déméthylés [27]. Ces espèces sont désorbées et doivent être ré-adsorbées sur le catalyseur pour être oxydées en espèces non colorées. Il est possible que l'adsorption ou les réactions de ces composés sur la surface des MS soient moins

favorisées que pour le composé parent MO, ce qui limite leurs taux d'oxydation et donc le taux de décoloration global.

Par contre, en absence de MS, l'adsorption préalable de MO sur l'argile n'est pas favorisée. Cela conduit à de faibles taux d'oxydation primaire et diminue considérablement les taux de décoloration, bien que certains des produits d'oxydation colorés puissent être plus fortement adsorbés et dégradés sur l'argile. Lorsque l'argile et les particules de MS sont présentes, l'oxydation du MO est favorisée à la surface du MS, tandis que les produits de transformation colorés peuvent être rapidement dégradés à la surface de l'argile. Par conséquent, le processus global n'est plus ralenti par aucune étape limitante, ce qui entraîne une forte augmentation du taux de décoloration global.

V.3. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont clairement montré que le méthylorange (MO) peut être dégradé avec succès par un processus d'oxydation hétérogène de Fenton catalysé par des microsphères (MS) nanocomposites $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en phase aqueuse aussi bien qu'en suspensions d'argile. En outre, la présence des particules de beidellite avec le catalyseur dans le milieu réactionnel augmentait considérablement la vitesse de dégradation du polluant modèle, ce qui donnait un effet catalytique synergique surprenant. Dans nos conditions expérimentales, les résultats ont également indiqué que $0,5 \text{ g L}^{-1}$ est la concentration optimale du beidellite qui donne le taux de décoloration maximal de MO. Des tests de reproductibilité ont été effectués et les résultats ne différaient pas de plus de 9% et de 4% en suspension aqueuse et en suspension d'argile respectivement. Contrairement à ce qui a été observé dans la phase aqueuse, les résultats en présence de piègeurs de ROS spécifiques dans la suspension d'argile ont indiqué que la génération du radical $\text{HO}^\bullet$ par un mécanisme de Haber-Weiss n'était pas la voie unique qui a provoqué la dégradation de MO. Les expériences étudiant l'influence de la variation des paramètres opératoires ont confirmé l'effet synergique de l'argile et ont montré que ce phénomène est plus marqué à un pH proche de la neutralité et à faible dosage de H_2O_2 . L'effet synergique a été expliqué par le fait que le MS et l'argile pourraient avoir certains effets catalytiques conjugués, respectivement sur le MO et sur ses produits de transformation colorés. De plus, nous avons prouvé que cette étude pouvait être étendue à d'autres types d'argiles. Enfin, la bonne stabilité des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans les

suspensions d'argile a été mise en évidence par la forte activité stable et le faible taux de lixiviation du fer au cours de cinq cycles consécutifs.

V.4. Références

- [1] G. Charlot, Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale, Masson et Cie. Paris, 1961.
- [2] Y. Ma, N. Gu, J. Gao, K. Wang, Y. Wu, X. Meng, Remediation of Anthracene-Contaminated Soil by ClO₂ in the Presence of Magnetic Fe₃O₄-CuO@Montmorillonite as Catalyst, Water. Air. Soil Pollut. 227 (2016) 303.
- [3] X. Tang, M.Z. Hashmi, B. Zeng, J. Yang, C. Shen, Application of iron-activated persulfate oxidation for the degradation of PCBs in soil, Chem. Eng. J. 279 (2015) 673–680.
- [4] C. Bonnoit, C.B. Ecoulement, Écoulement de suspensions granulaires modèles, 2010.
- [5] B.G. Kwon, E. Kim, J.H. Lee, Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe(III)-EDTA, Chemosphere. 74 (2009) 1335–1339.
- [6] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂- radicals in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data. 14 (1985) 1041–1100.
- [7] X. Xue, K. Hanna, C. Despas, F. Wu, N. Deng, Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH, J. Mol. Catal. A Chem. 311 (2009) 29–35.
- [8] F. Wu, J. Li, Z. Peng, N. Deng, Photochemical formation of hydroxyl radicals catalyzed by montmorillonite, Chemosphere. 72 (2008) 407–413.
- [9] D. Gournis, M.A. Karakassides, D. Petridis, Formation of hydroxyl radicals catalyzed by clay surfaces, Phys. Chem. Miner. 29 (2002) 155–158.
- [10] T.D. Thompson, W.F. Moll, Oxidative power of smectites measured by hydroquinone, Clays Clay Miner. 21 (1973) 337–350.
- [11] S. Khoobiar, J.L. Carter, P.J. Lucchesi, The electronic properties of aluminum oxide and the chemisorption of water, hydrogen, and oxygen, J. Phys. Chem. 72 (1968) 1682–1688.
- [12] D.R. Kearns, Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen., Chem.Rev. 71 (1971) 395–427.
- [13] J.M. Aubry, Search for Singlet Oxygen in the Decomposition of Hydrogen Peroxide by

- Mineral Compounds in Aqueous Solutions, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5844–5849.
- [14] J.R. Odum, S.R. McDow, R.M. Kamens, Mechanistic and Kinetic-Studies of the Photodegradation of Benz a Anthracene in the Presence of Methoxyphenols, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 1285–1290.
- [15] R.M. Cory, K. McNeill, J.B. Cotner, A.M. Amado, J.M. Purcell, A.G. Marshall, Singlet oxygen in the coupled photo- and biochemical oxidation of dissolved organic matter, Environ. Sci. Technol (2010) 3683-3689.
- [16] H. Kim, W. Kim, Y. MacKeyev, G.S. Lee, H.J. Kim, T. Tachikawa, S. Hong, S. Lee, J. Kim, L.J. Wilson, T. Majima, P.J.J. Alvarez, W. Choi, J. Lee, Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: Tin porphyrin versus C60 aminofullerene systems, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 9606–9613.
- [17] W. Song, M. Cheng, J. Ma, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Decomposition of hydrogen peroxide driven by photochemical cycling of iron species in clay, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 4782–4787.
- [18] A.L. Teel, R.J. Watts, Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent, J. Hazard. Mater. 94 (2002) 179–189.
- [19] L. Kong, J.L. Ferry, Effect of Salinity on the Photolysis of Chrysene Adsorbed to a Smectite Clay, (2003).
- [20] D.D. Sackett, M.A. Fox, Adsorption of alkyl-substituted phenols onto montmorillonite: investigation of adsorbed intermediates via visible absorption spectroscopy and product analysis, Langmuir. 6 (1990) 1237–1245.
- [21] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 182–192.
- [22] Gobena Huluka, Systems, Buffer Solutions, and Methods for Predicting Acidic Amendment Requirements in Soils, US Pat. 2015.
- [23] N. Ferroudj, J. Nzimoto, A. Davidson, D. Talbot, E. Briot, V. Dupuis, A. Bée, M.S. Medjram, S. Abramson, Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants, Appl. Catal. B Environ. 136–137 (2013) 9–18.
- [24] N. Ferroudj, D. Talbot, A. Michel, A. Davidson, S. Abramson, Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible

- lamp, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 338 (2017) 85–95.
- [25] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodriguez, An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, J. Chem. Technol. Biotechnol. 83 (2008) 1323–1338.
- [26] N. Ferroudj, Dégradation de micropolluants par oxydation avancée catalysée par des microsphères nanocomposites magnétiques : application en traitement des eaux, Université de Skikda (2014) 1-241.
- [27] M. Cohen, N. Ferroudj, A. Combes, V. Pichon, S. Abramson, Tracking the degradation pathway of three model aqueous pollutants in a heterogeneous Fenton process, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 102987.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse consistait à développer un procédé Fenton hétérogène efficace et applicable dans le traitement des eaux turbides polluées, tel que les eaux de surface, les eaux souterraines ou les boues de traitement provenant de sols contenant naturellement des particules fines d'argile. L'enjeu était de pouvoir récupérer sélectivement le catalyseur ajouté de ces milieux complexes afin de pouvoir le recycler et le réutiliser. Pour cela, des microsphères nanocomposites magnétiques de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont été synthétisées puis employées en tant que catalyseur hétérogène dans le traitement des suspensions aqueuses d'argile beidellitique contaminées avec du méthylorange en présence de peroxyde d'hydrogène.

Les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont été obtenues par polymérisation de la silice par la méthode sol-gel dans des émulsions inverses préparées par dispersion d'un sol magnétique de NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ précédemment synthétisées dans une huile végétale. Elles ont été ensuite calcinées à 400°C. Les caractérisations effectuées sur les NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont montré que les NP ne sont pas altérées ni par leur encapsulation dans de la silice, ni par le traitement thermique de calcination des MS.

L'activité catalytique des MS a été évaluée, les résultats obtenus ont clairement montré que le méthylorange peut être dégradé avec succès par un processus d'oxydation de Fenton hétérogène catalysé par les MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ dans des suspensions de beidellite dont la concentration variait de 0,2 g L⁻¹ à 15 g L⁻¹. Le catalyseur se caractérise par une forte susceptibilité magnétique et peut donc être facilement récupéré des suspensions d'argile par un simple gradient de champ magnétique. Par conséquent, l'efficacité de séparation du catalyseur des suspensions d'argile par tri magnétique sélectif a été évaluée. Le catalyseur était facilement, rapidement et presque complètement séparé pour une large gamme de concentration d'argile. En outre, la présence des particules de beidellite, en plus du catalyseur, dans le milieu réactionnel augmentait considérablement la vitesse de dégradation du polluant modèle, ce qui donnait un effet catalytique synergique surprenant où la vitesse initiale de dégradation a été multipliée par 2,6. Contrairement à ce qui a été observé dans la phase aqueuse, les résultats en présence de piègeurs spécifiques de ROS dans les suspensions d'argile ont indiqué que la génération du radical HO[•] par le mécanisme de Haber-Weiss n'était pas l'unique voie qui a provoqué la dégradation de MO.

L'influence de divers paramètres expérimentales tels que le pH initial, les concentrations de H_2O_2 et de catalyseur, ainsi que la concentration et la composition de l'argile, sur l'activité catalytique a également été examinée. Ces études ont confirmé l'effet synergique de l'argile et ont montré que ce phénomène est plus marqué à un pH proche de la neutralité et à une faible quantité de H_2O_2 . Dans nos conditions expérimentales fixées, les résultats ont également indiqué que $0,5 \text{ g L}^{-1}$ est la concentration optimale du beidellite qui donne le taux de décoloration maximum de MO. De plus, nous avons prouvé que cette étude pouvait être étendue à d'autres types d'argile. Enfin, la bonne stabilité des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ dans les suspensions argileuses a été mise en évidence par la forte activité stable et le faible taux de lixiviation du fer pendant cinq cycles consécutifs.

Pour conclure, nous sommes convaincus que ces bons résultats, dues à l'activité catalytique améliorée dans les suspensions d'argile et à la facilité de récupération magnétique sélective du catalyseur, permettront l'utilisation des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en tant que catalyseur magnétique hétérogène de Fenton dans le traitement des eaux pollués turbides ou même des boues d'épuration contenant naturellement des particules fines d'argile. La réalisation de l'objectif principal de cette thèse nécessitera d'étendre ce travail à d'autres classes de micropolluants organiques et de travailler sur des matrices contenant des argiles brutes pour s'approcher au mieux des conditions réelles d'application. Pour améliorer notre compréhension du mécanisme de réaction à l'origine de l'effet synergique observé, il sera intéressant de suivre les produits intermédiaires formés suite à l'oxydation du colorant par des analyses LC-MS (la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse) ou GC-MS (la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). Dans notre système assez complexe, des analyses RPE (la résonance paramagnétique électronique) pourraient également nous aider à identifier avec précision les ROS générés lors de la réaction qui sont responsables de la dégradation du polluant.

Annexes

ANNEXE I : Types de comportements magnétiques dans les matériaux

AI.1.

Les différents comportements magnétiques possibles d'un matériau sont :

AI.1.1. Le diamagnétisme : Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau.

AI.1.2. Le paramagnétisme : Dans un matériau paramagnétique, il y a des électrons non-appariés (métaux de transition, etc.) et le moment magnétique total n'est pas nul. Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origines de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme (Figure AI.A).

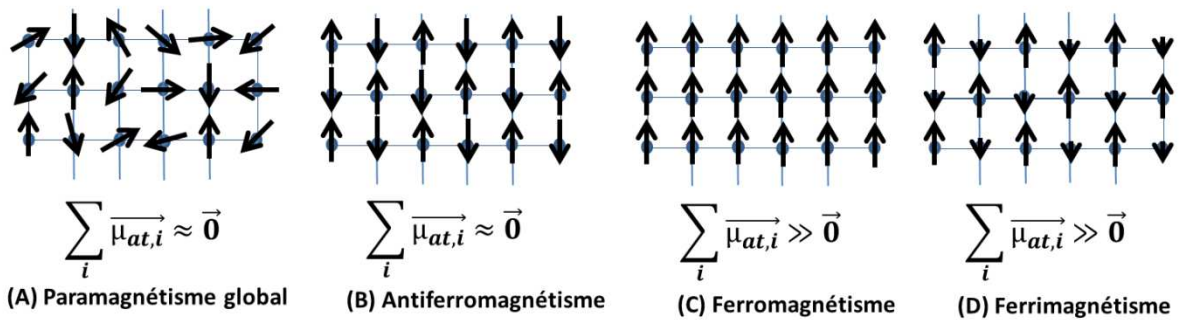


Figure AI. Les quatre principaux types de comportement magnétique dans les matériaux magnétiques [1].

AI.1.3. L'antiferromagnétisme : Dans un matériau antiferromagnétique, les moments magnétiques de spin dans les couches adjacentes ont la même intensité et s'orientent de façon antiparallèle, ce qui donne une χ nulle ou très faible (Figure AI.B).

AI.1.4. Le ferromagnétisme : Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction coopérative entre les moments magnétiques des atomes individuels sont à l'origine de

l'attraction forte. Au niveau thermodynamique, une interaction d'échange, qui tend de garder les spins alignés en parallèle ($\uparrow\uparrow$) et une interaction de dipôles magnétiques qui favorise l'alignement antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) des spins font la compétition (Figure AI.C).

AI.1.5. Le ferrimagnétisme : Dans un matériau ferrimagnétique (ex. Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les moments magnétiques de spin s'orientent de façon antiparallèle comme dans un antiferromagnétique. Cependant, les moments magnétiques dans les couches en alternance n'ont pas la même intensité de sorte qu'il y a une magnétisation spontanée comme dans un ferromagnétique (Figure AI.D).

AI.1.6. Le superparamagnétisme : c'est un comportement des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques de grains de dimensions nanométriques. Le comportement s'apparente donc au paramagnétisme, sauf que les moments magnétiques des atomes sont remplacés par les moments magnétiques géants des NP qui résultent de l'addition de très nombreux moments magnétiques atomiques.

AI.2. Références

- [1] S. Abramson, Préparation de nanomatériaux magnétiques pour l'environnement. Synthèses éco-compatibles et application à des procédés de traitement de l'eau, thèse HDR, Sorbonne Université, (2018) 1-261

ANNEXE II : Les méthodes BET et Dubinin–Astakhov pour le calcul de la surface spécifique.

AII.1. La méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La surface spécifique peut être déterminée expérimentalement par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante [1]:

$$\frac{P}{(P-P_0)V} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Eq. AII.1})$$

Avec :

P : est la pression partielle du gaz qui s'adsorbe,

P₀ : est pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption

C : la constante BET qui traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide,

V : le volume adsorbé,

V_m : est le volume du gaz adsorbé quand la monocouche est atteinte (cm³).

Une fois le volume à la monocouche déterminé par la méthode B.E.T., la surface spécifique (SBET en m² g⁻¹) peut être calculé selon la formule suivante [1]:

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N \times A_m}{M \times g} \quad (\text{Eq. AII.2})$$

Où

N: le nombre d'Avogadro,

A_m : la surface occupée par une molécule d'adsorbat (m²), (dans le cas de l'azote, par exemple, A_m = 0,162 nm² à la température de condensation (à 77K selon l'IUPAC),

M : le volume molaire du gaz adsorbé (22414 cm³ mol⁻¹),

g : la masse de l'échantillon analysée (g).

AII.2. La méthode de Dubinin–Astakhov (DA)

Les isothermes d'adsorption de CO₂ des solides microporeux peuvent être modélisés avec l'équation de Dubinin–Astakhov (DA), (Eq. AII.3) ce qui permet de calculer la surface spécifique S et le volume V_p des micropores [1,2].

$$N_a = N_{a0} \exp \left[\left(\frac{A}{BE_0} \right)^n \right] \quad (\text{Eq. AII.3})$$

Où

N_a : est la quantité adsorbée de gaz en mol g⁻¹.

N_{a0} : est la quantité limite adsorbée possible en mol g⁻¹ pour un adsorbant donné.

A : le potentiel thermodynamique de Polanyi (KJ mol⁻¹)

B: est le coefficient d'affinité : il permet de prendre en compte la nature de l'adsorbat.

E₀ : l'énergie caractéristique du solide. (J mol⁻¹)

n : reflète l'hétérogénéité du solide, plus il est élevé, plus la structure du solide est homogène.

En outre si on connaît le volume molaire du gaz V_{m, ads} dans l'état adsorbé, le volume des micropores V_p est obtenu à partir de V_p = N_{a0} × V_{m, ads}

Enfin la surface spécifique du solide S (en m² g⁻¹) peut être obtenue par la relation S=N_{a0}×N_a×s où N_a= nombre d'Avogadro et s= surface d'une molécule de CO₂ adsorbée (s=17 10⁻²⁰ m²)

AII.3. Références

- [1] N. Ferroudj, Dégradation de micropolluants par oxydation avancée catalysée par des microsphères nanocomposites magnétiques : application en traitement des eaux, thèse de doctorat, Université de Skikda (2014) 1-241.
- [2] M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, Mol. Sieve Zeolites-II. 102 (1971) 69–85.

ANNEXE III : Courbes d'étalonnage de spectroscopie UV-Visible

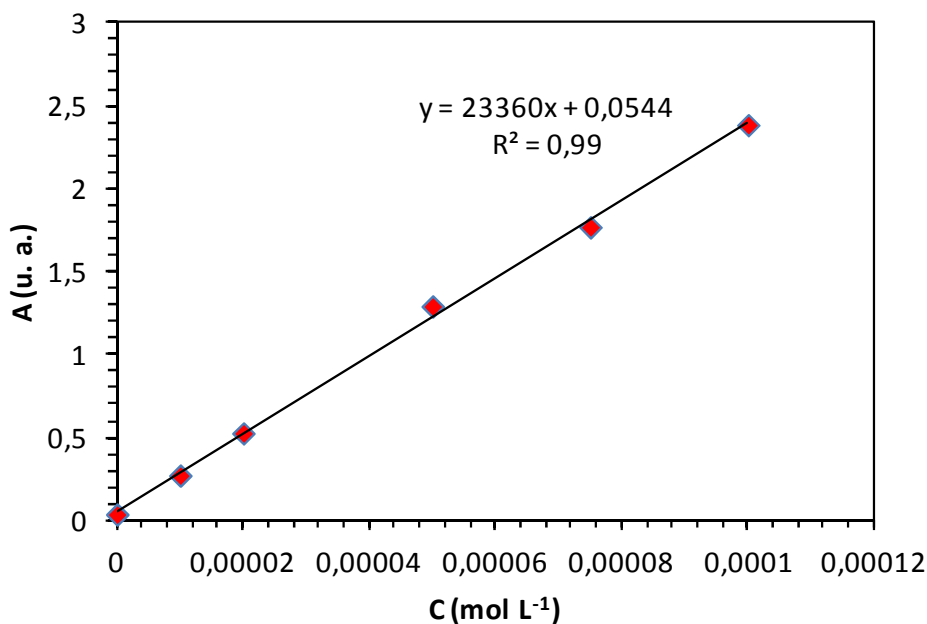


Figure AIII.1. Droite d'étalonnage des ferrithiocyanates à $\lambda = 480 \text{ nm}$ pour le dosage du Fe^{3+} par colorimétrie.

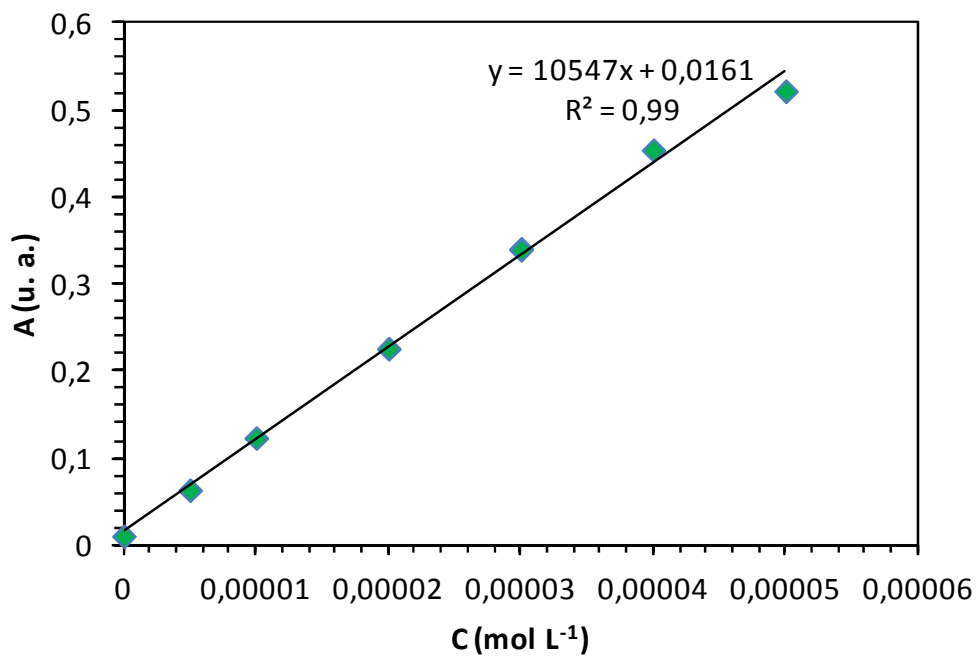


Figure AIII.2. Droite d'étalonnage du complexe $[\text{Fe} (1,10\text{-phen})_3]^{2+}$ à $\lambda = 511 \text{ nm}$ pour le dosage du Fe^{2+} par colorimétrie

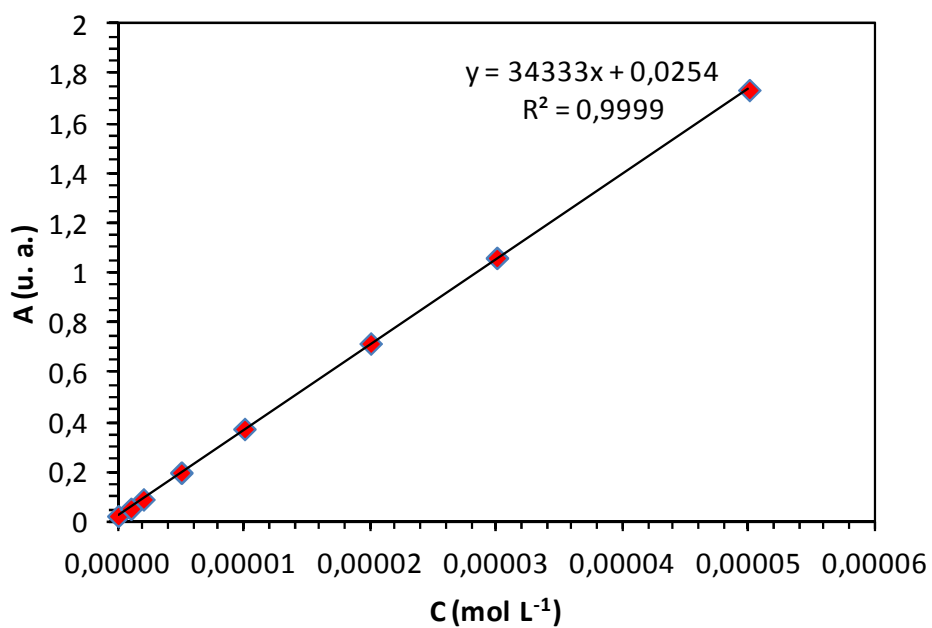


Figure AIII.3. Droite d'étalonnage du MO à $\lambda = 502 \text{ nm}$ ($\text{pH} = 3$)

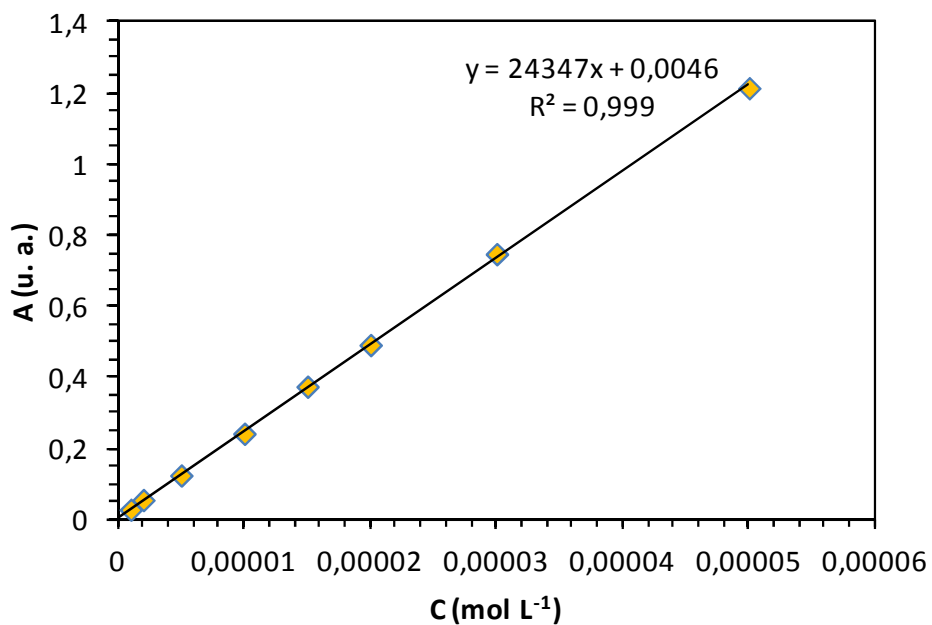


Figure AIII.4. Droite d'étalonnage du MO à $\lambda = 465 \text{ nm}$ ($\text{pH} = 7$)

Publication scientifique



Unexpected activity of magnetically separable Fenton catalyst in clay slurries

Ibtissam Boussouf^a, Mohamed Salah Medjram^a, Nassira Ferroudj^a and Sébastien Abramson^b

^aLaboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCEs), Université 20 Août 1955 Skikda, Skikda, BP 26 Route d'El Hadaiek, Algeria;

^bLaboratoire de PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX UMR 8234, UPMC-CNRS), Faculté des Sciences et Ingénierie, Sorbonne Université, Compus Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

ABSTRACT

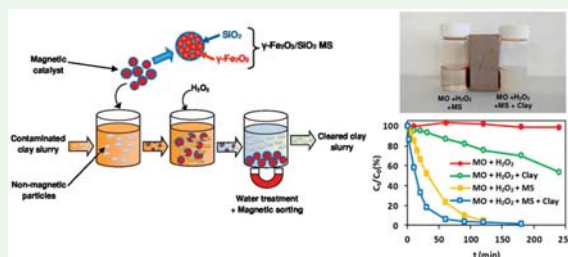
Maghemite/silica nanocomposite microspheres ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS) have been tested as magnetically separable heterogeneous Fenton catalyst in beidellite clay slurries in the presence of methylorange (MO) as a model pollutant. Due to its strong magnetic susceptibility, the catalyst was easily recovered from the clay slurries by a selective magnetic sorting, even in highly concentrated slurries. The Fenton oxidation of MO was strongly enhanced in the clay slurries in comparison to the reaction in aqueous phase, highlighting a synergistic catalytic effect. The influence of different experimental parameters such as the presence of specific Reactive Oxygen Species (ROS) scavengers, pH, H_2O_2 , catalyst and clay concentrations, on the catalytic activity was also evaluated. Contrary to what was observed in aqueous phase, generation of hydroxyl radicals via the Haber–Weiss mechanism was not the unique pathway that caused MO degradation in the beidellite slurries. We also observed that the synergistic effect is more marked at pH near neutrality and low amounts of H_2O_2 and clay. Furthermore, the unchanged activity of the catalyst during five successive cycles together with the low level of iron leaching, makes it suitable candidate for an application as a magnetic heterogeneous Fenton catalyst in wastewater treatment, especially for surface waters or sludges naturally containing fine clay particles.

ARTICLE HISTORY

Received 31 December 2018
Accepted 13 May 2019

KEYWORDS

Heterogeneous Fenton;
magnetic nanocomposite
microspheres; beidellite clay;
magnetic selective sorting;
water-treatment



1. Introduction

In many parts of the world, freshwater resources are declining rapidly both in quality and availability, not only because of the increase in withdrawals and expanding pollution caused by the population and economic growth, but also as a result of the climate changes brought about by the anthropogenic global warming [1–4]. The development of new effective and inexpensive water treatment strategies turned into an essential issue, since it can contribute to the safeguarding of water resources [5,6]. In both fields of drinking water and wastewater treatment, finely divided solids are frequently used in various unit processes. They are particularly used as adsorbents, flocculating agents, or catalysts

for oxidation or reduction. Their main advantage results from their large accessible active surface area which allows fast and effective processes [7–9]. However, their use is constrained by the difficulty of their recovery after treatment, in view of their elimination or recycling. Traditional separation methods, such as filtration, settlement or centrifugation can be expensive, slow or even inefficient. The difficulty to recover an added solid is strongly amplified when it is necessary to treat effluents already containing fine particles. This situation can be found for example for the treatment of contaminated groundwater, sludges, sediments, or soil samples [10–12]. To overcome this issue, an efficient solution can be to add solids with high magnetic susceptibility

CONTACT Ibtissam Boussouf  ibtissam_boussouf@yahoo.fr  Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCEs), Université 20 Août 1955 Skikda, BP 26 Route d'El Hadaiek, Skikda, Algeria

 Supplemental data for this article can be accessed <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1620865>.

© 2019 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

because they are easily recoverable through the use of a magnetic field gradient obtained with a magnet or an electromagnet. These solids can therefore be selectively recovered by magnetically assisted settlement or filtration. Magnetic sorting is a very old process which has been used first by mining industry since the end of the nineteenth century to separate magnetic particles from non-magnetic particles in colloidal suspensions [13,14]. Because of its simplicity, this separation method has been applied in many fields, including mineral purification [13–16], food and pharmaceutical industries [17], biomedical analysis [18–20], and water treatment [15,21–25].

In our previous studies, we have been working on the use of magnetic nanomaterials as heterogeneous Fenton catalysts [26,27]. The main idea of the present work is to use this heterogeneous magnetically separable Fenton catalyst on a model pollutant dissolved in colloidal suspensions containing fine clay particles that are widely found in surface water or in treatment sludges, instead of a simple aqueous phase. We will show how the presence of clay in slurry influences both selective recovery of the catalyst by magnetically assisted settlement and the catalytic activity. Although clays have been largely studied as heterogeneous catalyst or as catalytic support for Fenton-like reactions in simple aqueous solutions [28,29], few works reported the effect of the addition of clay particles on the catalytic activity of an homogeneous or heterogeneous Fenton catalyst. These studies have shown that the efficiency of the Fenton system for the degradation of various model pollutants can be considerably modified in the complex heterogeneous media constituted by clays slurries. Li et al. studied the degradation of 2,4,6-trinitrotoluene, an organic soil contaminant, by homogeneous Fenton oxidation in different aqueous clay slurries [30]. They noted that the catalytic activity of the Fe^{2+} ions can be increased or decreased, depending on the clay-type. This was explained by a competition between the beneficial effect due to the adsorption of the iron ions on the clay surface, and the detrimental effect due to the desorption of Ca^{2+} ions from the clay. Chen et al. investigated the effect of different clay minerals on the degradation efficiency of diethyl phthalate by homogenous Fenton catalyst [31]. They reported that the clays have a slight inhibiting effect on the oxidation of the pollutant, except for nontronite, since this iron-rich clay has a strong catalytic activity. Sun et al. described the successful degradation of carbamazepine and ibuprofen by a nano-magnetite (Fe_3O_4) heterogeneous Fenton catalyst in aqueous suspensions, in the absence and presence of montmorillonite clay at neutral pH [32]. They observed that the degradation rate was increased for ibuprofen,

whereas it was decreased for carbamazepine, which was attributed to a competition between the adsorption rate of the pollutant onto the clay, having an inhibiting effect, and a slight catalytic effect of the clay, increasing the degradation efficiency. Other studies demonstrated that anodic Fenton treatment could be a very reliable technique to degrade pesticides and nitroaromatic compounds in montmorillonite clay slurries [33,34]. It was noticed that the degradation rate could be diminished when the pollutant is strongly adsorbed on the clay. Although these works have proved that high degradation efficiency can be obtained in clay slurries, no study was carried out on the selective recovery of the Fenton catalyst at the end of the process, even if this step can be of major concern in these complex media.

Herein, we will use maghemite/silica nanocomposite microspheres ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS) as magnetically separable heterogeneous Fenton catalyst. This material already showed a good catalytic activity on various model pollutants in simple aqueous phase [26]. In this paper, we will study first how the catalyst recovery by magnetically assisted settlement is influenced by the presence of the clay slurry. Then, we will compare its catalytic activity in aqueous phase and clay slurries on a model dye, methyl orange (MO). We will describe how the clay influences the magnetic separation and the catalytic activity in different experimental conditions (presence of a ROS inhibitors, pH, concentration of H_2O_2 and catalyst, concentration of the clay ...), which will allow us to propose a few paths to tentatively explain the observed effects due to the presence of the clay. In comparison to the previous studies on the Fenton reaction in clay slurries [28–34], we have used here an heterogeneous catalyst which can be selectively recovered by the use of a magnet. The only magnetically separable heterogeneous Fenton catalyst which was previously added to clay slurries is nano-magnetite [32]. However, no separation and recycling study has been done, and it is possible that in such a case, the small size of the nano-magnetite particles prevents their selective recovery. To the contrary, the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS are characterized by a much larger size which allows a good separation from the clay, and we have performed a thorough study about the recovery and the recycling of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS catalyst in this complex medium.

2. Experimental

2.1. Preparation procedures of the catalyst and the clay slurries

The catalyst was obtained by a method described in our previous papers [26,27]. First, magnetite (Fe_3O_4)

nanoparticles were prepared according to Massart's method [35]. Then, Fe_3O_4 was oxidized to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by addition of HNO_3 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [36]. The $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP were gotten as an aqueous acidic dispersion with a high colloidal stability (ferrofluid). The $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS were prepared using a combined emulsion and solvent evaporation (ESE) method [26,27,37]. First, a mixture of silica precursor (tetraethoxysilane, TEOS) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP was prepared in an acidic medium to obtain a magnetic sol which was added dropwise to an organic phase composed of a vegetable oil (rapeseed oil) and an emulsifier (Arlacel P135). The obtained emulsion was then stirred under reduced pressure (35 mm Hg) at 35°C. During this step, suction of ethanol resulting from the hydrolysis of TEOS accelerated the condensation of SiO_2 in the water droplets. The emulsion was finally broken by the addition of a large amount of acetone. The MS beads were recovered by magnetic decantation with a magnet. They were washed with acetone and water, and dried at 70°C for 4 h. Finally, the MS were calcined in a static air oven at 400°C for 18 h to remove any traces of organic matter.

The clay slurries used in this study for the catalytic tests principally contain beidellite clay originating from a natural deposit (Wyoming, USA). It was previously purified according to the following procedure [38]. First, the raw clay was washed three times using aqueous solutions of sodium chloride to replace the cations in the interlamellar space by Na^+ . The clay suspension was then treated using sodium acetate to get rid of the carbonates. After that, the suspension was dialyzed against water for 15 days until the conductivity dropped below $5 \mu\text{S cm}^{-1}$. This step served to eliminate the chloride ions. Finally, we placed the suspension in an Imhoff cone so that the largest particles constituted of impurities settled. We obtained then a purified clay suspension which was sorted by size thanks to successive ultracentrifugation steps at different speeds. This gave us different platelets sizes varying from 200 to 500 nm. This publication is limited to the 500 nm fraction. The initial 500 nm-sized platelets suspension is diluted at 15 g L^{-1} .

2.2. Catalyst characterization methods

The catalyst and clay were fully characterized by electronic microscopies (SEM and TEM), magnetometry, XRD, UV-vis-NIR spectroscopy, and sorption volumetry. These methods were described in our previous works [26,27].

2.3. Magnetic separation experiences

First, experiments were carried out to evaluate the influence of the clay concentration on the magnetic

separation of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS catalyst. Appropriate dose from a beidellite suspension at 15 g L^{-1} was added over 0.0465 g of catalyst and introduced in an eppendorf tubes with an appropriate volume of water in a way to get final clay concentrations of 0.5, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, or 15 g L^{-1} for a total volume of 1.5 mL. All the eppendorf tubes were ultrasonicated for 5 min and then vortex mixed for 1 min. After 15 min of magnetic separation over an Nd-Fe-B magnet, 1 mL of supernatant was gently taken from each eppendorf tube. The quantity of the unseparated catalyst in the supernatants taken from the tubes was estimated by dissolution of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP contained in the MS catalysts with a concentrated HCl aqueous solution, and by dosing the resulting Fe^{3+} ions by colorimetry using a 0.3 mol L^{-1} KSCN solution. Additional separation tests were carried in similar conditions except that separation between clay and MS particles was performed by settlement under gravity during 4 h. Further selective magnetic sorting experiences were carried out to evaluate more accurately the separation efficiency of the catalyst from the clay slurry using a scanning electron microscope coupled with an energy dispersive X-ray analyzer (SEM-EDX). The results are provided in the ESI.

2.4. Catalytic tests

In order to evaluate the activity of the magnetic beads as a Fenton catalyst in clay slurry, a series of catalytic tests were carried out in the presence of MO as a target pollutant. Degradation tests were performed in a closed dark vessel. Temperature was maintained at 40°C. This temperature was selected based on some earlier studies which have found that optimum temperature range which leads to better degradation and mineralization of pollutants in Fenton-type processes was defined as 35–45°C [39]. For standard tests, 0.3 g of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS catalyst was first added to get an iron equivalent concentration of $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 3.15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in the final reaction mixture. An acidic beidellite suspension with a concentration of 0.5 g L^{-1} was prepared. The pH of the suspension was adjusted to a value of 3 by adding HNO_3 and this value was controlled during the catalytic test. The clay suspension was introduced in the reaction vessel over the MS catalyst and an ultrasonication of 5 min was applied in order to disperse the beads. Then, 528 μL of an aqueous MO solution was added in a way to get an initial MO concentration of $C_i = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ in the final mixture. The suspension containing the catalyst, the clay and the pollutant was magnetically stirred for 2 h to achieve adsorption equilibrium. To launch Fenton reaction, 677 μL of a H_2O_2 30% (w/w) aqueous solution was added to the suspension in a

way to get a final concentration of $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.68 \text{ mol L}^{-1}$. The final volume of the reaction mixture was 10 mL. The degradation kinetics of MO was followed using an UV-visible spectrophotometer (UVIKON XL apparatus) by the following procedure. First, the samples were taken (routinely 150 μL) at different time intervals and were put in an ice bath over an Nd-Fe-B magnet to separate selectively the catalyst from the suspension containing the clay and the remaining dye. Supernatant was retrieved and diluted to a suitable concentration and then centrifuged to separate the clay. The final supernatant was analyzed using UV-visible spectrophotometer. Beer-Lambert law was applied at the maximum absorption wavelength of MO ($\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$) in order to determine the remaining concentration of the pollutant. Time zero for reaction take-off was fixed at the moment of adding H_2O_2 . The concentration of the pollutant estimated in the supernatant at $t = 0$ was noted C_0 . Initial decolorization rate (v_0) was determined graphically by plotting the tangent at $t = 0$ of the kinetic curve $C_t = f(t)$. This curve was also exploited to determine decolorization yield (DY) at a given time t , using the following formula $\text{DY} = 100 - 100 \cdot C_t/C_0$, where C_t and C_0 are the pollutant concentrations in the supernatant at t and $t = 0$ respectively.

Same procedure was followed to estimate mineralization at different times by analyzing the non-purgeable organic carbon (NPOC) in the supernatant using a Shimadzu TOC ASI-5000A apparatus. The mineralization yield at 24 h (MY) was calculated using the formula $\text{MY} = 100 - 100 \cdot \text{NPOC}_{24\text{h}}/\text{NPOC}_i$, where $\text{NPOC}_{24\text{h}}$ and NPOC_i are the NPOC concentrations (in ppm) in the supernatant respectively at $t = 24 \text{ h}$ and before the preliminary adsorption step on the catalyst and/or clay.

By a similar procedure, adsorption kinetics of MO on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ beads, on the clay and on clay and beads simultaneously were determined, the only difference is that H_2O_2 was not added, the corresponding volume was replaced by an equal volume of an aqueous solution of $\text{HNO}_3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in order to maintain the pH of the reaction mixture at 3.

The reuse of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS for five consecutive catalytic tests was performed as follow. Catalyst was magnetically recovered from the suspension after each catalytic test (corresponding to 4 h of reaction) by using a Fe-Nd-B magnet put next to the vessel. The clay suspension was removed and the catalyst was consecutively washed two times with an aqueous HNO_3 solution ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) and two times with distilled water to eliminate any eventual contamination from the surface. The catalyst was finally dried nightlong at 70°C before the next cycle.

The concentrations of iron ions leached from the catalyst in the supernatant at 4 h were determined by using

a colorimetric dosage method which consists of dosing Fe^{2+} ions and Fe^{3+} ions separately. Fe^{3+} ions were dosed using KSCN. First, samples were acidified with concentrated HCl aqueous solution and heated at 50°C for 5 min, and then an appropriate volume of a 0.3 mol L^{-1} KSCN solution was added. The absorbance was read with a spectrophotometer at a wavelength of 480 nm. To dose Fe^{2+} ions, appropriate volume of a 0.5% (w/w) 1,10-Phenolphthalein was added to the acidified samples which were stirred for 45 min before that absorbance was measured at 511 nm.

The activity of the catalyst on the decomposition rate of H_2O_2 in the presence of the clay was evaluated in the same experimental conditions except that the pollutant solution was not added. Samples were taken at desired different time intervals, and the supernatant was recovered (1 mL) by the same described procedure and added to a volumetric flask of capacity 10 mL containing 282 μL of H_2SO_4 and water. After filling with water, 4 mL of the flask contents were transferred to an Erlenmeyer flask. The mixture was assayed under stirring with an aqueous solution of KMnO_4 at 0.02 mol L^{-1} . The equivalence point is marked at the first persistent pink colour (due to excess permanganate ions) in the titrated solution, the stoichiometric factor between the amounts of H_2O_2 and KMnO_4 is 2.5.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the materials

3.1.1. Characterization of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS catalyst

The characterization of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS (SEM, TEM, XRD, UV-Vis-NIR spectroscopy, magnetometry, and adsorption volumetry) has been already fully described in our previous works [26,27] and is also provided in ESI. In brief, the SEM image (Figure S1A) shows that the silica beads are spherical in shape and polydisperse in size, with a mean diameter of $2.0 \mu\text{m}$, and a standard deviation of $1.7 \mu\text{m}$. The TEM images of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS are depicted in Figure S1B and Figure S1C. The observation of the micrographs clearly demonstrates that the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP are homogeneously distributed and essentially located in the heart of the silica beads. A discussion about the other characteristics of the MS catalyst (nature of the iron oxide phase, magnetic properties, porosity) can be found in ESI.

3.1.2. Characterization of the clay suspension

The main part of our work was carried out with an aqueous suspension of beidellite platelets which had been previously purified and sorted in size. Beidellite

belongs to the class of dioctaedral smectites which are characterized by a high capacity to be exfoliated owing to their low surface charge (between 0.2 and 0.6 negative charge per half-cell) which is due for beidellite to substitution by low valence cations in the tetrahedral sheet [40].

The raw aqueous suspension contains 15 g L^{-1} of beidellite, and has a low ionic strength with a pH of 6.5. Because of the exfoliation of the beidellite platelets, it has a relatively high colloidal stability. Elemental analysis of the dried sample was performed using Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) coupled with Scanning Electron Microscopy (SEM). This led us to determine the raw formula of the unit cell which is: $(\text{Si}_{7.33}\text{Al}_{0.67})(\text{Al}_{3.87}\text{Fe}_{0.13})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.67}$.

It should be noted however that the beidellite clay sample contains small amounts of iron, and traces of magnesium (Mg) (not quantifiable by SEM-EDX). The presence of small amounts of iron in the clay may affect the Fenton oxidation of the model dye, although it represents 0.3% of the iron provided by the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS in the catalytic tests. One point to be noted is that the major part of the trace iron is probably located in the central octahedral sheet of the platelets [41].

The cation-exchange capacity (CEC) of the beidellite clay is 64 meq g^{-1} . This value is in accordance with the previously reported values for smectite clays, and confirms the moderate negative charge of the clay platelets, and the mobility of the Na^+ cations which can be totally exchanged, due to the complete exfoliation of the platelets.

The clay was also characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Figure 1 shows a typical TEM image and the X-ray diffractogram obtained for the beidellite sample. The TEM image clearly shows the hexagonal morphology of the clay platelets. The particles are relatively monodisperse, because of the size-sorting procedure. Their mean Ferret determined from several TEM images by counting the size

of 100 particles with an image analysis software is $D = 480 \text{ nm}$, with a standard deviation of 80 nm .

The X-ray diffractogram depicts a very intense peak at $2\theta = 7.02^\circ$ corresponding to a interplanar distance of $12.5 \text{ \AA}$. This can be attributed to the d_{001} basal spacing of the clay layers. In addition, several small peaks at $2\theta = 14.8^\circ$, 21° , 34.7° and 61° (corresponding receptively to distances of 6 , 4.2 , 2.6 and $1.45 \text{ \AA}$) can be attributed to the d_{002} , d_{003} , d_{200} and d_{060} interreticular spacings of beidellite. The additional peaks at $2\theta = 12^\circ$, 20° and 28° are due to impurities. The first peak at $7.3 \text{ \AA}$ is attributed to the d_{001} spacings of kaolinite while the two other peaks at 4.4 and $3.2 \text{ \AA}$ are attributed the d_{100} and d_{101} spacings of quartz. Thus, XRD demonstrates that small amounts of mineral impurities remain in the beidellite suspension despite the purification procedure.

3.2. Efficiency of the selective magnetic separation in the clay slurries

Prior to the catalytic tests in the clay slurry, we attempted to evaluate the separation efficiency of the catalyst from the clay in water. Selective magnetic sorting experiences experiments were performed as described in the experimental section. First, we observed the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ beads dispersed in pure water or in the clay slurry at 5 g L^{-1} , before and after magnetic settlement during 5 min over a Nd-Fe-B magnet. The result of these observations is given in Figure 2. The photographs seem to indicate the practicability of the recovery of the MS beads by magnetic settlement with or without clay in water.

To quantify and generalize these results, we determined the amount of MS beads remaining in the supernatant following the magnetic separation, with respect to the clay concentration, using the analytical method described in the experimental section. Figure 3 represents the percentage of remaining MS in the

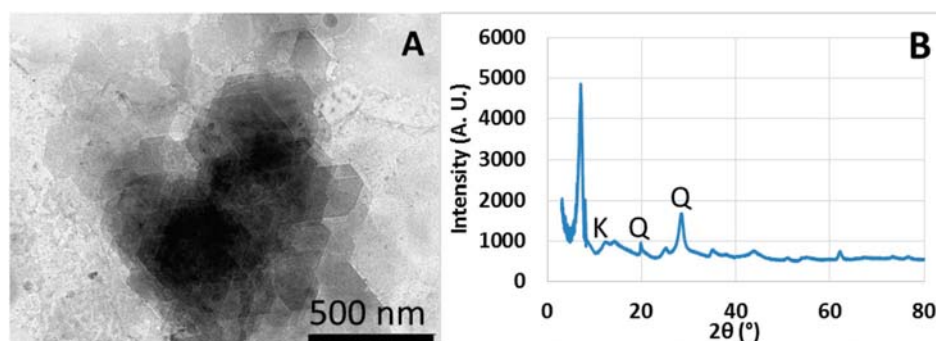


Figure 1. (A) TEM image and (B) X-ray diffractogram of the beidellite sample used as the model clay suspension (the peaks labelled with K and Q correspond respectively to kaolinite, and quartz).

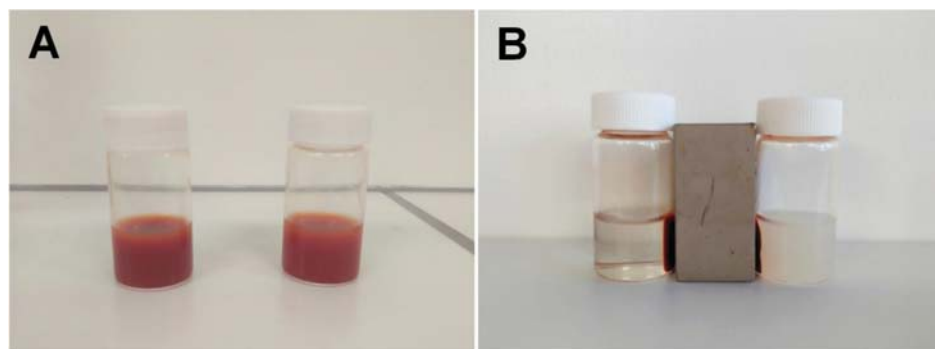


Figure 2. (A) photograph of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS without magnet: dispersed in water (left), dispersed in beidellite slurry at 5 g L^{-1} (right), (B) photograph of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS after five minutes near a Nd-Fe-B magnet (magnetic sorting): dispersed in water (left), dispersed in beidellite slurry at 5 g L^{-1} (right).

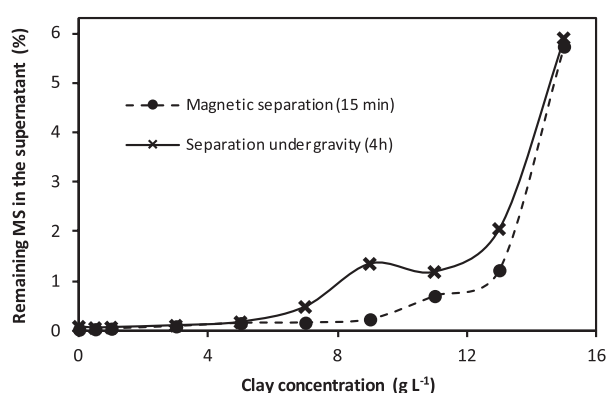


Figure 3. Percentage of remaining MS in the supernatant after the catalyst separation as a function of the clay concentration.

supernatant after the magnetic separation and the separation under gravity, as a function of the clay concentration in the medium.

The results show that, for a wide range of clay concentration (from 0 to 9 g L^{-1}), the catalyst was almost completely separated after the magnetic separation and only less than 0.22% of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ has not been recovered. For concentrations over 9 g L^{-1} , the high viscosity of the clay suspension starts to slow down the movement of the beads toward the magnet. Despite that, the percentage of unrecovered catalyst does not exceed 5.8% which proves the effectiveness of the magnetic separation of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS in the range of clay concentration studied. After 4 h of settlement under gravity, less good separation was obtained, especially at high concentration of clay, this demonstrates the clear interest to practice magnetic separation to selectively recover the catalyst dispersed in slurries.

A more detailed analysis of the structure of the dried mixture of clay and MS, and of the two dried materials after their separation by magnetic settlement has

been carried out by practicing SEM-EDX analysis. The results of these additional experiences can be found in the ESI.

3.3. Catalytic activity

3.3.1. Adsorption kinetics

In our previous study [26], the adsorption kinetic of MO on the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS catalyst in water was determined and it has been shown that adsorption of MO on the catalyst does not compete with its catalytic oxidation. For this study, adsorption kinetics of MO on the beidellitic clay (0.5 g L^{-1}) and on both clay (0.5 g L^{-1}) and catalyst (30 g L^{-1} corresponding to $3.15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ of Fe) were also determined under the same conditions as the standard catalytic tests (40°C , $\text{pH} = 3$, absence of light except that $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0 \text{ mol L}^{-1}$). The concentration of MO in the supernatants was followed by UV-visible spectroscopy. The kinetic curves are shown in Figure 4.

MO shows a very low level of adsorption on the clay, and as can be seen in Figure 4, the adsorption starts slowly with an equilibrium concentration reached in more than 1 h. On the MS catalyst, the adsorption is

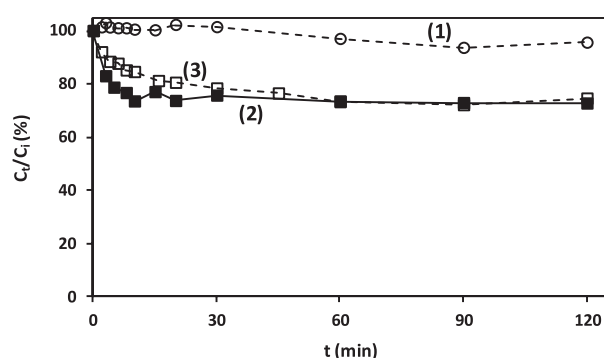


Figure 4. Adsorption kinetics of MO on: (1) Clay, (2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS and (3) Clay + $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS.

faster and the adsorption equilibrium is attained in less than 30 min. When clay is present with the catalyst, the adsorption is comparable and the equilibrium concentration is reached within 45 min. After 2 h, the percentage of adsorbed MO is estimated at 4% on the clay (a same value was found after 6 h of adsorption) and 25% on the catalyst. The amount of MO adsorbed on the catalyst is not modified by its very low adsorption on the clay. Moreover, the fast adsorption kinetics confirm that MO adsorption does not compete with its catalytic oxidation since H_2O_2 is added 2 h after the dye in the reaction mixture.

3.3.2. Effect of the presence of clay on the catalytic oxidation of MO

In order to investigate the influence of the presence of the clay particles on the catalytic activity of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS, these materials were used as Fenton heterogeneous catalyst to oxidize MO in the presence of H_2O_2 both in the aqueous phase and in the clay slurry (0.5 g L^{-1}), the pH was maintained at 3 and the

temperature was fixed at 40°C, in the absence of light (experimental conditions of the standard tests). H_2O_2 was added after 2 h of adsorption of the pollutant on both catalyst and clay ($t = 0$). Hence, the decolorization of the solutions, the mineralization of MO, the decomposition rate of H_2O_2 , and the iron leaching were respectively followed by UV-visible spectroscopy, NPOC analysis, permanganate titration, and iron dosage colorimetric method (see the experimental part). Figure 5 shows the kinetic curves obtained for the MO decolorization (Figure 5(A)), the MO mineralization (Figure 5(B)), and the H_2O_2 decomposition in the supernatant (Figure 5(C)), in presence or in absence of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS, in aqueous phase or in clay slurry. The values for the initial rates of decolorization (v_0), the decolorization yields at 1 h 30 (DY), the mineralization yields at 24 h (MY), and the percentage of leached iron at 4 h (Fe_L) can be found in Table S1.

In the absence of catalyst and under the addition of H_2O_2 in the aqueous phase, a negligible decolorization of the MO solution is observed (see curve (1), Figure 5

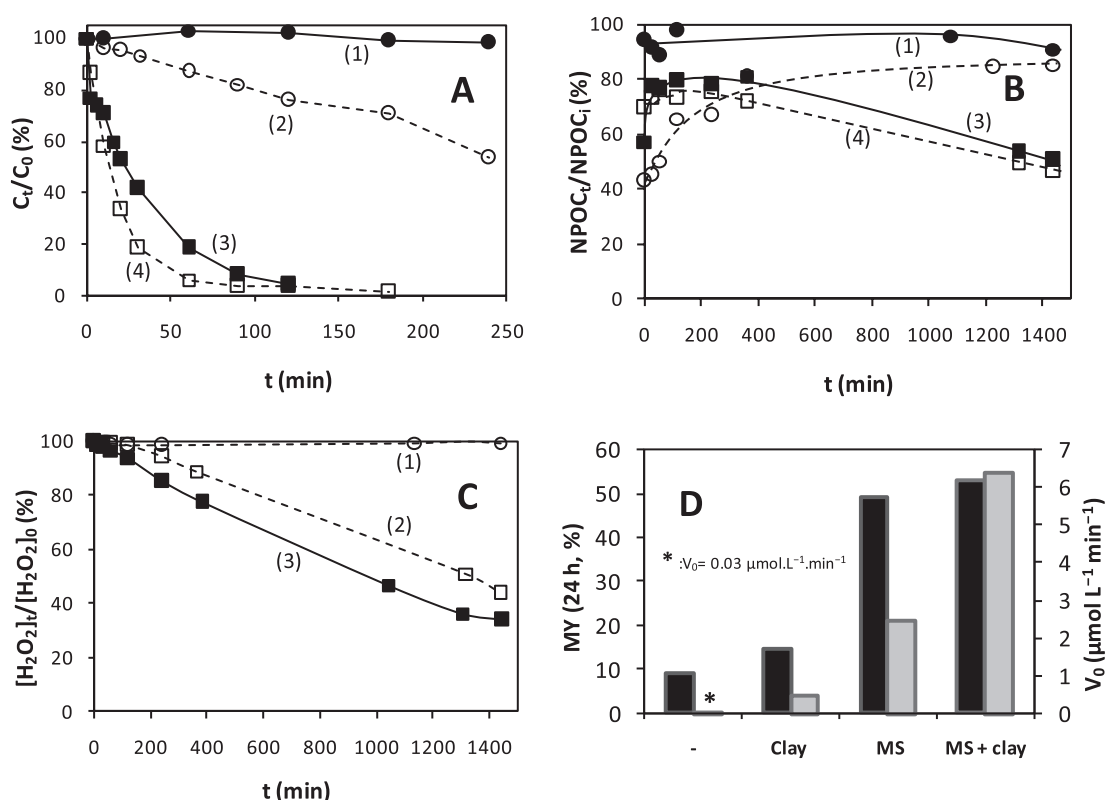


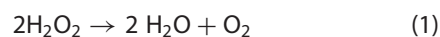
Figure 5. (A) Kinetic curves for the decolorization of the MO solutions resulting from Fenton reactions. (1) absence of catalyst and clay; (2) clay; (3) catalyst; (4) catalyst and clay. The concentration of the pollutant in the supernatant C_t is normalized to C_0 , the concentration of the pollutant in the supernatant at $t = 0$ corresponding to the addition of H_2O_2 . (B) Kinetic curves for the mineralization of the MO solutions (the NPOC concentration, NPOC_t is normalized to NPOC_i , the initial NPOC concentration, before adsorption equilibrium) (1) absence of catalyst and clay, (2) clay; (3) catalyst; (4) catalyst and clay. (C) Kinetic curves for the H_2O_2 decomposition (the H_2O_2 concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$ is normalized to $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, the H_2O_2 concentration at $t = 0$): (1) clay (2) catalyst and clay (3) catalyst. (D) v_0 (grey histogram, right scale), and MY at 24 h (black histogram, left scale). (For the kinetic curves with real concentrations see Figure S9).

(A)). In the clay slurry, the degradation is a little bit more important and the oxidation reaction gradually takes place even if there is no catalyst (see curve (2), Figure 5(A)). The results clearly show that the addition of the γ -Fe₂O₃/SiO₂ MS catalyst significantly accelerates the kinetics of degradation of the dye, either in water or in the clay slurry (see curves (3) and (4), Figure 5(A)). Nevertheless, in the clay slurry, the decolorization is faster and allows nearly total decolorization of the MO solutions after only 2 h (see curve (4), Figure 5(A)). The initial MO decolorization rates were also measured, the results are plotted in Figure 5(D). In the absence of the catalyst, an initial decolorization rate v_0 of $0.46 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ was measured in the clay slurry, which is 15 times faster than in water. In the presence of the γ -Fe₂O₃/SiO₂ MS, the initial decolorization rate v_0 obtained in the clay slurry is $6.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, which is about 2.6 times faster than in pure aqueous phase. A synergistic effect between the clay and the MS catalyst may operate, since v_0 in presence of the materials simultaneously present in water is slightly larger than the sum of both v_0 with the compounds individually present in water (see Table S1).

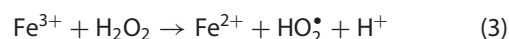
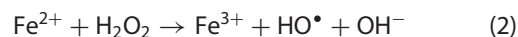
Figure 5(B) confirms that mineralization is a much slower process than the decolorization phenomenon. The mineralization takes several hours and is far to be complete at 24 h. While nearly no mineralization was observed in the absence of the catalyst, the best mineralization yield was 53.2% obtained at 24 h with the γ -Fe₂O₃/SiO₂ MS in the clay slurry (see Figure 5(B)), which is a little bit larger than in water (MY=49.4%). This result clearly illustrates the improvement effect due to the presence of the clay fine particles in the reaction medium. The shapes of the mineralization curves are relatively complex. At $t=0$, the NPOC values range between 40% and 70% (except for the sample without clay and catalyst) due to the adsorption of MO on the catalyst and on the clay before addition of the oxidation reagent (H₂O₂). The larger values of adsorbed dye measured by NPOC in comparison to UV-visible spectroscopy may be due to the existence of a small proportion of uncoloured organic impurities in the MO solution, which could be strongly adsorbed on the clay and/or the MS at the beginning of the catalytic tests. Mineralization curves in the presence of the catalyst (see curves (3) and (4), Figure 5(B)) exhibit a similar shape. In both cases, the NPOC amount starts to increase until 5–6 h of reaction before decreasing. Since the decolorization rate is almost complete after 2 h of reaction, this observation can only be explained by the desorption of colourless organic molecules, initially present in the MO solution and/or resulting from the oxidation of MO. These colourless intermediate molecules are relatively

stable towards oxidation but end up by being partially and slowly mineralized. For the clay slurry, the NPOC in the solution slowly increases from $t=0$ to $t=24$ h. This indicates that desorption of the uncoloured species mainly occurs, together with a quasi-absence of mineralization.

Contrary to expectations, the decomposition rate of H₂O₂ is not directly correlated to the decolorization rate (see Figure 5(C)). As predicted, the H₂O₂ decomposition rate is relatively high in presence of the MS catalyst. However, the rate in the clay slurry remains lower than that in the pure aqueous phase, to the contrary of what it is observed for the decolorization rates. Moreover, in the absence of catalyst, the decomposition of H₂O₂ is insignificant, despite the appreciable decolorization rate for MO. Thus, the additional effect of the clay on the MO oxidation cannot be explained by an effect on the H₂O₂ decomposition rate. In the conventional Fenton process, the H₂O₂ dismutation (reaction (1)) is catalyzed by an iron based homogenous or heterogeneous catalyst.



This reaction leads to the formation of HO• radicals as intermediates, which are responsible for the oxidation of the aqueous organic pollutants, according to the well-known Haber–Weiss mechanism



Therefore, the rate of decomposition of H₂O₂ affects the amount of produced HO• radicals, which in turn influences the degradation rate of the pollutants. Here, this mechanism cannot be directly proposed to explain the positive effect of the clay on the MO degradation since, in the absence of the dye, the clay has a rather detrimental impact on the H₂O₂ decomposition. Several alternative hypotheses can be formulated. It may be possible that additional HO• are formed from H₂O₂ at the surface of the clay, in the presence of the dye by a secondary reductive mechanism of the trace Fe³⁺ ions involving an organic species derived from MO, as it has been already observed in homogenous or heterogeneous Fenton processes with chelating organic species such as citrate, malonate, ethylenediaminetetraacetic acid, or oxalate [42–44]. Another explanation could be that the better decolorization rate is due to enhanced adsorption on the clay. However, we have previously shown that the adsorption of MO on the clay is negligible (see 3.3.1). Then, this hypothesis is valuable if the stronger adsorption results from the first coloured intermediates arising from the primary MO degradation. A third

hypothesis is that the improved degradation of MO originates from an oxidation of this compound at the surface of the clay through the generation of other ROS species, or by a direct oxidation reaction. Several authors have proposed the formation of $\text{HO}^\bullet$ or other ROS such as superoxide anion radical $^\bullet\text{O}_2^-$ or singlet oxygen O_2^1 at the surface of smectite clays from O_2 or H_2O_2 via alternative pathways to the Haber–Weiss mechanism [45–53].

3.3.3. ROS scavenging studies

In order to get an overview of the mechanism of the MO oxidation resulting from the addition of the MS catalyst and H_2O_2 in the beidellite slurries (and in the aqueous phases), specific ROS scavengers were added in the reaction medium. 2-propanol was chosen as $\text{HO}^\bullet$ scavenger because of its high reactivity with this oxidizing species, while chloroform was chosen as $\text{O}_2^\bullet$ scavenger because of its high reactivity with reducing species [54]. Effect of 2-propanol and chloroform on the degradation of MO under the standard conditions was investigated at concentrations of 6.8 and 0.5 mol L^{-1} for 2-propanol and chloroform respectively. The results are displayed in Figure 6 (the complete kinetic curves can be found in Figure S10).

Results show that the presence of 2-propanol dramatically inhibits the degradation of MO in the aqueous phase (see Figure 6(A)): v_0 value falls down from $2.56 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ in the absence of 2-propanol to $3.54 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ by its presence. In the beidellite slurry, reaction is also inhibited by the presence of 2-propanol, but not to the same degree as in the aqueous phase: v_0 decreases to a moderate value of $2.01 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Even when no catalyst is added to the clay slurry, the reaction is not completely inhibited by the presence of 2-propanol: in 2-propanol v_0 is estimated at $0.24 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ which is relatively close to the value in water ($0.44 \text{ } \mu\text{mol}$

$\text{L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). These results clearly prove that the hydroxyl radicals are the primary reactive species for the degradation of MO in the aqueous phase with the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS as catalyst. However it is certain that, in the presence of the clay, $\text{HO}^\bullet$ is not the only oxidative entity responsible for the degradation of MO and that other ROS may be generated in the clay slurry. The kinetic study of the catalytic degradation of MO in the presence chloroform is presented in Figure 6(B). Results reveal that there is no inhibition induced by presence of chloroform. This indicates that, in the usual conditions, the degradation of MO is unlikely to be explained by the presence of reductive species such as $\text{O}_2^\bullet$ or $\text{HO}_2^\bullet$. In the light of these results, it may be possible to attribute the increase of MO degradation observed in the beidellite slurries to the participation of other ROS species such as singlet oxygen (O_2^1) produced in the reaction medium by the decomposition of H_2O_2 or dissolved O_2 over the surface of the clay mineral, to a direct oxidation reaction between clay and adsorbed MO, or to the adsorption enhancement of the coloured species resulting from the primary oxidation of MO [55,56].

3.3.4. Effect of the pH

pH is a key parameter for the realization of the Fenton reaction because the efficiency of the Fenton process depends strongly on the pH [29]. Furthermore, contaminated soils or sludges have distinctive pH levels due to soil forming processes and/or anthropogenic activities, which may influence pollutant catalytic oxidation process [57]. To study the influence of the initial pH on the kinetics of the MO degradation with the MS catalyst in aqueous phase or in the beidellite slurries, a series of experiments were conducted with initial pH of 3, 5 and 8. The pH was adjusted to the desired value using HNO_3 and NaOH .

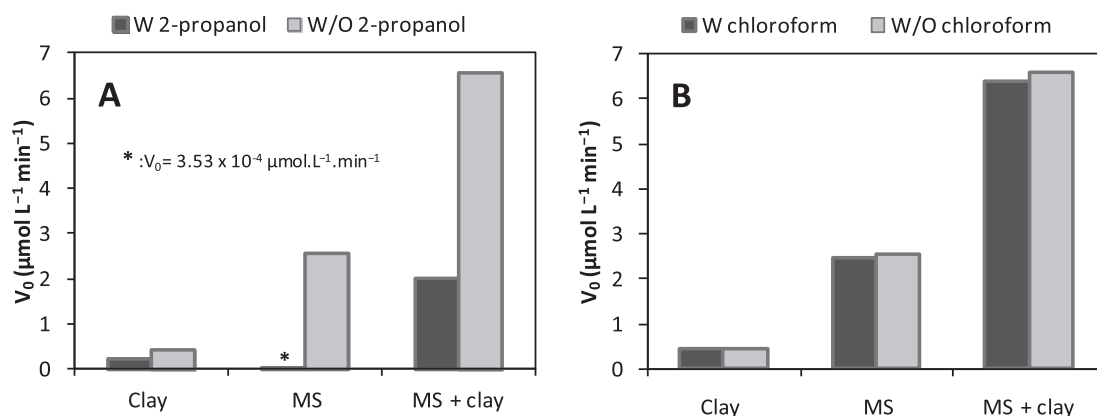


Figure 6. Effect of ROS scavengers on the initial decolorization rate (v_0). (A) Effect of the addition of 2-propanol (B) Effect of the addition of chloroform.

As shown in Figure 7(A), the raise of the pH to alkaline values leads to a decrease of the degradation rate. The same trend is observed in the aqueous phase with the MS catalyst, and in the beidellite slurry with or without the catalyst. Significant catalytic activities are yet recorded at pH 5, but the oxidation of MO at pH = 8 becomes negligible both in aqueous phase and clay slurry. However, the effect of the clay on the catalytic oxidation of MO strongly varies with the initial pH. While at acidic pH v_0 obtained in the clay slurry is about 2.6 times larger than in the aqueous phase, the effect of the clay is much more marked at pH near neutrality (pH = 5) since v_0 obtained with the MS catalyst in the clay slurry is $2.47 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, which is 4 times faster than in water. Therefore, the decolorization yield measured at 1 h 30 min jumped from 20.7% in the aqueous phase to 81.5% in the clay slurry. It is important to note that the activity of the clay in absence of catalyst is very low at pH 5 (v_0 is only of $0.13 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$). Then, the synergistic

effect of the presence of both MS and the clay particles in the reaction medium at pH 5 is significantly higher than at pH 3. The important variation of the influence of the clay with the pH may be interpreted in terms of the existence of two pathways for the MO degradation, characterized by a difference in sensitivity to the change of the pH. It is probable that the degradation of MO resulting for the presence of the clay is less sensitive to the increase in pH from 3 to 5, than the direct oxidation of MO at the surface of the MS catalyst via a heterogeneous Haber–Weiss mechanism. This increases the positive effect of the clay at pH 5. At pH 8 however, the reactions rates strongly decreases for both pathways. These results highlight the complexity of the reaction mechanism when both materials are present. Nevertheless, our work suggests that the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS used as heterogeneous Fenton catalyst in contaminated clay slurries have the potential to overcome the obstacle of the narrow pH range of the conventional Fenton reaction.

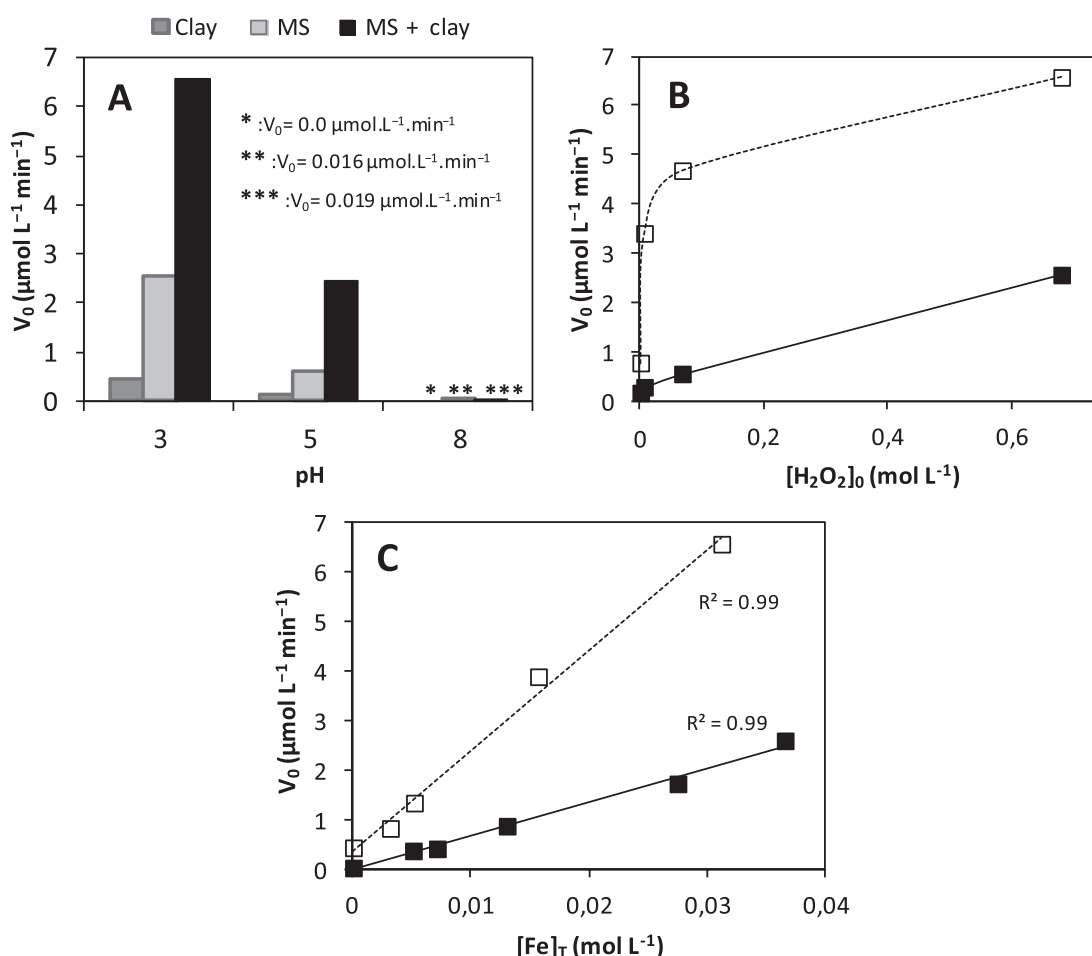


Figure 7. Influence of the experimental conditions of the catalytic tests on the initial decolorization rate (v_0). (A) Initial pH. (B) Initial concentration of H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$). (C) Amount of catalyst ($[\text{Fe}]_T$): The solid squares and open squares correspond respectively to the MS in the aqueous phase and MS in the clay slurry. (For the kinetic curves see Figures S11–S13).

3.3.5. Effect of the H_2O_2 dosage

The concentration of H_2O_2 is an important factor in the Fenton process, since H_2O_2 is the main source of the $HO^\bullet$ radicals that initiate the oxidation reaction of the organic pollutants to be degraded. The influence of the initial concentration of this parameter ($[H_2O_2]_0$) on the kinetics of decolorization of MO in the aqueous phase and clay slurry was investigated. The relationship between v_0 and $[H_2O_2]_0$ is presented in Figure 7(B). In both cases, v_0 increases with $[H_2O_2]_0$. Indeed, the gradual increase in the concentration of hydrogen peroxide allows the production of a higher quantity of $HO^\bullet$ (reaction (2)) and thus enhances efficiencies of the organic matter oxidation [26,27]. It should be noted, however, that the increase of the oxidation rate of MO with $[H_2O_2]_0$ is progressively lowered as the concentration of H_2O_2 is increased. This can be explained by the fact that a higher concentration of H_2O_2 may cause the $HO^\bullet$ to react with excess H_2O_2 to form hydroperoxyl ($HO_2^\bullet$) radicals with low oxidative power [58].

In addition, the variation of the decolorization rate with the H_2O_2 dosage is different, in water and in clay slurry. In the clay slurry, the increase of $[H_2O_2]_0$ from $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ to $6.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ significantly improved the degradation efficiency of MO, v_0 jumping from 0.77 to $3.41 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. By comparison, the increase of v_0 in aqueous phase for the same range of H_2O_2 concentrations is much more moderate (v_0 increases from $0.16 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ to $0.28 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). At $[H_2O_2]_0 = 6.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ the effect of the clay is maximized, as the v_0 value in clay slurry is 12 times higher than in aqueous phase. However, at larger H_2O_2 concentration, the v_0 increase for the two systems is quite similar. This behaviour may be explained by the existence of at least two competing oxidation mechanisms. One of these mechanisms would be related to the presence of the clay and may necessitate a very low quantity of H_2O_2 .

3.3.6. Effect of the catalyst amount

The catalyst loading is another important parameter that considerably affects the Fenton process. Experiments were carried out to determine the effect of catalyst amount on the catalytic degradation of MO in the aqueous phase and clay slurry. Figure 7(C) shows the relationship between initial decolorization rate of MO (v_0) and iron equivalent concentration $[Fe]_T$. In the two cases, results show that v_0 value linearly increases with the increase in the catalyst amount for the tested range. This enables us to propose a pseudo-order 1 in catalyst amount and to write v_0 as:

$$v_0 = k_{\text{obs}}[Fe]_T + v_{0,\text{uncat}} \quad (4)$$

where k_{obs} is the apparent constant of the catalyzed reaction (the slopes in Figure 7(C)), $[Fe]_T$ the equivalent iron concentration, and $v_{0,\text{uncat}}$ the uncatalyzed initial rate (the y-intercepts in Figure 7(C)).

The slope values are respectively $k_{\text{obs}} = 68 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ and $203 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ in water and clay suspension. This significant difference spectacularly confirms the synergistic effect between clay and catalyst. A simple addition of the activities of both materials would lead to the same slopes values, with only differences in the y-intercepts. Furthermore, the ratio between the k_{obs} values is 3 which gives a precise quantification of this effect. Thus, it may be said that in presence of 0.5 g L^{-1} of beidellite clay, the catalytic species related to the addition of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS are three times more active than in water.

3.3.7. Effect of the clay concentration

The influence of the amount of clay on the catalytic oxidation of MO was evaluated by varying its concentration from 0 to 15 g L^{-1} , following the same procedure used in the standard tests. Initial decolorization rates were measured and presented as a function of the concentration of the clay in Figure 8.

We found that that under our fixed conditions of pH, temperature, catalyst and dye concentrations there is an optimal concentration of beidellite of 0.5 g L^{-1} giving a maximum initial decolorization rate of $6.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Below this value, degradation is proportional to the clay concentration, the higher the beidellite concentration, the higher the initial decolorization rate. Contrariwise, the initial degradation rate substantially decreased above this optimal concentration. This inhibition could be explained by an effect of the clay

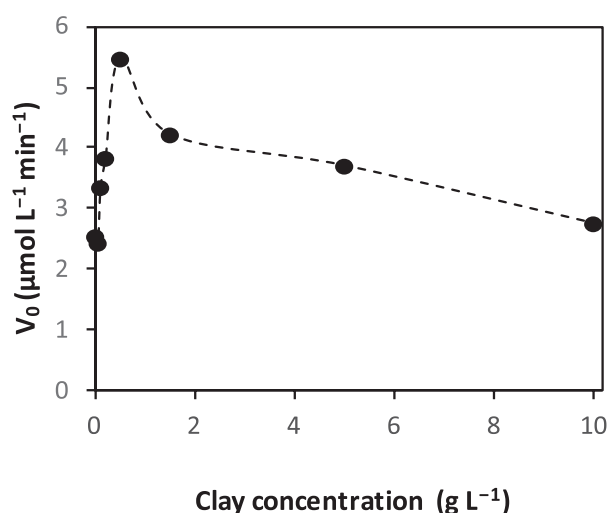


Figure 8. Influence of the clay concentration on the initial decolorization rate (v_0); the kinetic curves can be found in Figure S14.

particles at high concentration, in such a way that the transfer of the reactants and products from the bulk solution to the catalyst surface could be hindered. In that case, the stirring of the system may be also damped due to the increment in the viscosity of the clay slurry [59]. The optimal clay concentration (0.5 g L^{-1}) has been used in the standard tests and in all the other experiments.

3.3.8. Stability and reuse of the MS catalyst

Stability and ease of recycling of catalytic materials are the most important properties for an effective heterogeneous catalyst. In our previous work [26], tests of the use of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS during five consecutive cycles of catalytic degradation of MO have been investigated in the aqueous phase. Results showed that the MS exhibited significant activity during the five cycles and maintained high stability, although a decrease in catalytic activity was found. On the other hand, the extensive characterization of the material after these uses showed that the MS remained largely unchanged in terms of porosity and crystalline phase. However, a difference in morphology has been observed and the presence of traces of organic molecules originating from the degradation of MO has been demonstrated [26]. Here, since the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS can be readily removed from the clay slurries after few minutes of settling over a magnet, they were applied for five repeated experiments on the degradation of MO in 0.5 g L^{-1} of clay slurry under the usual conditions. Results of the tests in water and clay slurry are summarized in Figure 9.

In contrary to reuse tests in pure water, the initial decolorization rate of the MO does not change much during the five reuse cycles in the clay slurries. The

same observation was done with regard to DY at 3 h which remains high at over 96% during the five cycles. Globally, the same differences between the catalytic activities in water and clay are obtained during the five consecutive tests.

These promising results led us to measure the iron leaching rates at 4 h (from the iron concentrations in the supernatant after 4 h of catalytic test), in order to get a first idea about the stability of the catalysts and the role of the reaction catalyzed by Fe^{3+} (or Fe^{2+}) ions in homogeneous phase. Results are presented in Table 1. As can be seen, the rate of iron leaching remains low (0.15% on average and the total leaching rate after 5 cycles is 0.67%), and comparable to the values obtained in water. These low values of leached iron are the proof of the good stability of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS during the catalytic reaction, which is fundamental for the maintenance of their catalytic activity during the successive reuse cycles. It should be noted that the main part of the leached iron is in the ferrous form, which may indicate that leaching is due to reduction of Fe^{3+} ions at the surface of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP.

In addition, SEM microscopy image (Figure 10(B)) of the beads after the fifth cycle in the clay slurry revealed that globally, no big deformations were observed as a

Table 1. Leaching rate of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS for each cycle of reuse tests.

Run number	Fe_L at 4 h (mol.%) in the aqueous phase	Fe_L at 4 h (mol.%) in the clay slurry		
		Fe_L^{3+}	Fe_L^{2+}	Total Fe_L
1	0.26	0.005	0.15	0.15
2	0.24	0.017	0.09	0.11
3	0.30	0.010	0.07	0.08
4	0.22	0.003	0.22	0.23
5	0.22	0.013	0.18	0.19

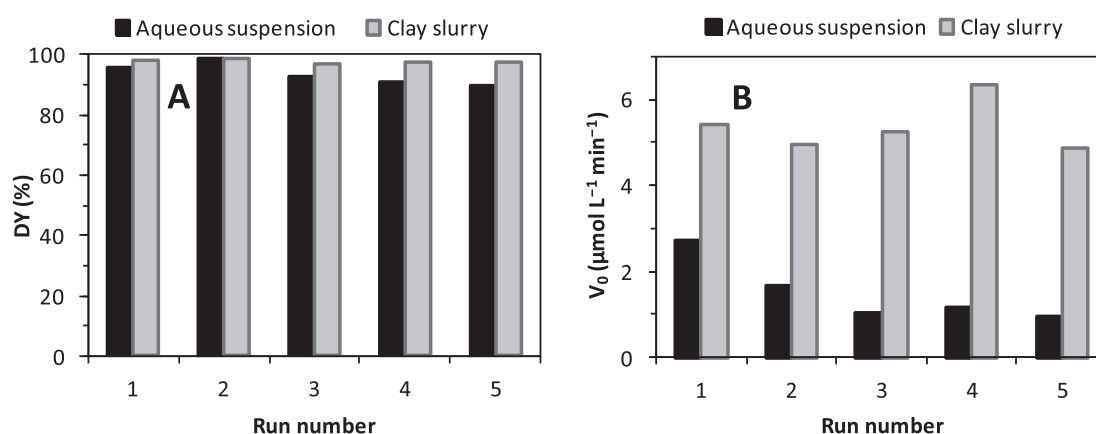


Figure 9. Comparison of the reusability for five consecutive tests of the MS catalyst in the aqueous phase and clay slurry. (A) Decolorization yields (DY) (taken at $t = 4 \text{ h}$ and $t = 3 \text{ h}$, for the aqueous suspension and the clay slurry, respectively). (B) Initial decolorization rates (v_0). (For the kinetic curves see Figure S15).

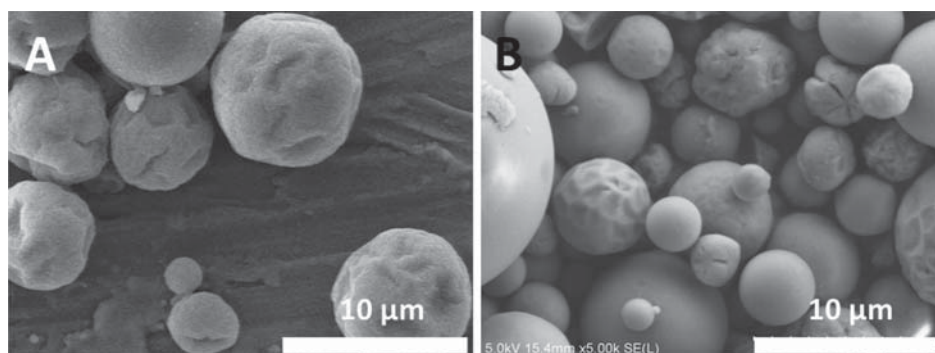


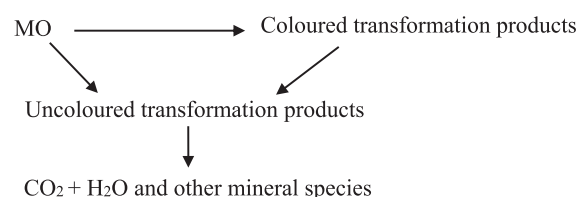
Figure 10. SEM image of the MS catalyst after the five consecutive tests (A) in water; (B) in the clay slurry.

result of repeated use of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ MS which retained their spherical shape with a smoother surface than in the aqueous phase (see Figure 10(A)). The reason for this better performance could be due to possible protection caused by the presence of fine clay particles around the beads.

3.3.9. Discussion on a possible mechanism for the synergistic effect

We have highlighted two competitive pathways for the degradation of MO, the first one is related to the presence of the MS catalyst and proceeds by a classical Haber–Weiss mechanism through the generation of $\text{HO}^\bullet$ radicals from the reaction of H_2O_2 with the surface iron atoms of the catalyst. The second pathway results from the presence of the clay. Although the exact mechanism of this second pathway has not been elucidated, we have proved that it doesn't proceed by a traditional Heber–Weiss mechanism since it is not related to the presence of $\text{HO}^\bullet$ radicals resulting from the degradation of H_2O_2 . In addition, we have shown that the rate of degradation of MO in the clay-MS mixture is higher than the sum of the rates of the degradation of MO when both constituents are separated. This effect is particularly strong at neutral pH or at low concentration of H_2O_2 . This demonstrates the existence of a synergistic effect and proves that the two competitive pathways do not independently proceed. Owing to the complexity of the system, it is difficult for the moment to understand how these two mechanisms are related. However, the following hypothesis can be made. The synergistic effect might be explained by the fact that the MS and clay could have some conjugated catalytic effects, respectively on MO and on its coloured transformation products.

As we have detailed in a previous paper [60], MO decolorization and mineralization proceeds by a complex pathway involving successive and competitive oxidation reactions. This process can be schematized as follow:



Therefore, the decolorization rate depends on the oxidation of both MO and its coloured transformation products. In the absence of clay, the MO adsorbed on the MS catalyst is first oxidized by the $\text{HO}^\bullet$ radicals into coloured degradation products, such as ring-hydroxylated and N-demethylated compounds [60]. These species are desorbed and must be re-adsorbed on the catalyst to be oxidized into uncoloured species. It may be possible that the adsorption or the reactions of these compounds on the MS surface is less favoured than for the parent compound MO, which limits their oxidation rates, and thus the global decolorization rate.

To the contrary, in the absence of MS, the preliminary adsorption of MO on the clay is not favoured. This leads to low primary oxidation rates and considerably decreases the decolorization rates, although some of the coloured oxidation products might be more strongly adsorbed and degraded on the clay. When both clay and MS particles are present, the MO oxidation is favoured on the MS surface, while the coloured transformation products might be rapidly degraded on the clay surface. Therefore, the global process is no longer slow down by any limiting steps, which leads to a strong increase of the global decolorization rate.

4. Conclusion

We have proved in this work that methyloange (MO) can be successfully degraded by heterogeneous Fenton oxidation process catalyzed by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite microspheres (MS) in beidellite slurries, as it was previously observed in aqueous phase. The catalyst is characterized by a high magnetic susceptibility,

therefore it was rapidly and almost completely separated from the slurry by magnetic sorting, for a wide range of clay concentrations. Moreover, the presence of the beidellite particles, in addition to the catalyst, in the reaction medium greatly enhanced the degradation rate of the model pollutant, with a synergistic catalytic effect. Contrary to what was observed in the aqueous phase, results in the presence of specific ROS scavengers in the clay slurry have indicated that the generation of the HO[•] radical through an Haber–Weiss mechanism was not the unique pathway that caused MO degradation. The influence of various parameters such as pH, H₂O₂ catalyst, and clay concentrations, on the catalytic activity was also examined. These studies have confirmed the synergistic effect of the clay, and have shown that this phenomenon is more marked at pH near neutrality and at low amounts of H₂O₂ and clay. Finally, the good stability of the catalyst in clay slurries has been evidenced by its unchanged activity and the low level of iron leaching during five consecutive cycles. These findings will make possible the use of γ-Fe₂O₃/SiO₂ MS as a magnetic heterogeneous Fenton catalyst in wastewater treatment, especially for surface waters or in treatment sludges originating from soils, which naturally contain fine clay particles. The achievement of this objective will necessitate to extend this work to other classes of micropollutants, and to improve our understanding of the reaction mechanism at the origin of the observed synergistic effect.

Acknowledgments

We are very thankful to Emmanuel Aubry, David Montero, Aude Michel and Delphine Talbot for their technical support, Sofia Housni for the help and the cooperation during the research and Anne Davidson and Laurent Michot for the fruitful discussions. We also thank all the team of the research laboratory 'Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda' (LGCEs) and the team of 'Laboratoire de PHysico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux' (PHENIX) for the help and the availability shown in the development of this work.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

ORCID

Ibtissam Boussouf  <http://orcid.org/0000-0003-1998-1438>

References

- [1] Hespanhol I. Water pollution. In: Helmer R, Stellman JM, editors. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Vol. 2. Geneva: International Labour Organization publications; 1998. p. 53.16–53.19.
- [2] Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*. 2006;313:1072–1077.
- [3] Moss B. Water pollution by agriculture. *Philos Trans R Soc B Biol Sci*. 2008;363:659–666.
- [4] Earman S, Dettinger M. Potential impacts of climate change on groundwater resources – a global review. *J Water Clim Chang*. 2011;2:213–229.
- [5] Parsons SA, Jefferson B. *Introduction to potable water treatment processes*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd.; 2009.
- [6] Riffat R. *Fundamentals of wastewater treatment and engineering*. London: CRC Press; 2012.
- [7] Lin SH. Adsorption of disperse dye by various adsorbents. *J Chem Technol Biotechnol*. 1993;58:159–163.
- [8] Baup S, Wolbert D, Laplanche A. Importance of surface diffusivities in pesticide adsorption kinetics onto granular versus powdered activated carbon: experimental determination and modeling. *Environ Technol*. 2002;23:1107–1117.
- [9] Tisa F, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: a review. *J Environ Manage*. 2014;146:260–275.
- [10] Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng Geol*. 2001;60:193–207.
- [11] Egazar'yants SV, Vinokurov VA, Vutolkina AV, et al. Oil sludge treatment processes. *Chem Technol Fuels Oils*. 2015;51:506–515.
- [12] Ghosh U, Luthy RG, Cornelissen G, et al. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environ Sci Technol*. 2011;45:1163–1168.
- [13] Langguth F. *Handbuch der Elektrochemie Elektromagnetische Aufbereitung*. Vol. 33. 1902.
- [14] Korda D. *La séparation électromagnétique et électrostatique des minerais*. 1905.
- [15] Moffat G, Williams RA, Webb C, et al. Selective separations in environmental and industrial processes using magnetic carrier technology. *Miner Eng*. 1994;7:1039–1056.
- [16] Oberteuffer J. Magnetic separation: a review of principles, devices, and applications. *IEEE Trans Magn*. 1974;10:223–238.
- [17] Dixon DR, Lydiate J. Selective magnetic adsorbents. *J Macromol Sci Part A – Chem*. 1980;14:153–159.
- [18] Miltenyi S, Müller W, Weichel W, et al. High gradient magnetic cell separation with MACS. *Cytometry*. 1990;11:231–238.
- [19] Gänshirt D, Börjesson-Stoll R, Burschik M, et al. Successful prenatal diagnosis from maternal blood with magnetic-activated cell sorting. *Ann N Y Acad Sci*. 1994;731:103–114.
- [20] Schmitz B, Radbruch A, Kümmel T, et al. Magnetic activated cell sorting (MACS) – a new immunomagnetic method for megakaryocytic cell isolation: comparison of different separation techniques. *Eur J Haematol*. 1994;52:267–275.
- [21] Ambashta RD, Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: a review. *J Hazard Mater*. 2010;180:38–49.
- [22] De Latour C, Kolm H. Magnetic separation in water pollution control – II. *IEEE Trans Magn*. 1975;11:1570–1572.
- [23] Bolto BA. Magnetic particle technology for wastewater treatment. *Waste Manag*. 1990;10:11–21.

- [24] Nishijima S, Izumi Y, Takeda SI, et al. Recycling of abrasives from wasted slurry by superconducting magnetic separation. *IEEE Trans Appl Supercond.* 2003;13:1596–1599.
- [25] Ma Y, Gu N, Gao J, et al. Remediation of anthracene-contaminated soil by CIO₂ in the presence of magnetic Fe₃O₄-CuO@montmorillonite as catalyst. *Water Air Soil Pollut.* 2016;227:303.
- [26] Ferroudj N, Nzimoto J, Davidson A, et al. Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. *Appl Catal B Environ.* 2013;136–137:9–18.
- [27] Ferroudj N, Talbot D, Michel A, et al. Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2017;338:85–95.
- [28] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl Catal B Environ.* 2010;99:1–26.
- [29] Garrido-Ramírez EG, Theng BKG, Mora ML. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — a review. *Appl Clay Sci.* 2010;47:182–192.
- [30] Li ZM, Shea PJ, Comfort SD. Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ Eng Sci.* 1997;14:55–66.
- [31] Chen N, Fang G, Zhou D, et al. Effects of clay minerals on diethyl phthalate degradation in Fenton reactions. *Chemosphere.* 2016;165:52–58.
- [32] Sun SP, Zeng X, Lemley AT. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *J Mol Catal A Chem.* 2013;371:94–103.
- [33] Ye P, Lemley AT. Adsorption effect on the degradation of carbaryl, mecoprop, and paraquat by anodic Fenton treatment in an SWy-2 montmorillonite clay slurry. *J Agric Food Chem.* 2008;43:1303–1312.
- [34] Ye P, Lemley AT. Adsorption effect on the degradation of 4,6-o-dinitrocresol and p-nitrophenol in a montmorillonite clay slurry by AFT. *Water Res.* 2009;43:1303–1312.
- [35] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans Magn.* 1981;17:1247–1248.
- [36] Tourinho FA, Franck R, Massart R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J Mater Sci.* 1990;25:3249–3254.
- [37] Andersson N, Corkery RW, Alberius PCA. One-pot synthesis of well ordered mesoporous magnetic carriers. *J Mater Chem.* 2007;17:2700.
- [38] Landman J, Paineau E, Davidson P, et al. Effects of added silica nanoparticles on the Nematic liquid crystal phase formation in beidellite suspensions. *J Phys Chem B.* 2014;118:4913–4919.
- [39] Gulkaya I, Surucu GA, Dilek FB. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J Hazard Mater.* 2006;136:763–769.
- [40] Decarreau A. Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications. Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles; 1989.
- [41] Badraoui M, Bloom PR. Iron-Rich high-charge beidellite in vertisols and mollisols of the high Chaouia Region of Morocco. *Soil Sci Soc Am J.* 1990;54:267.
- [42] Kwon BG, Kim E, Lee JH. Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe(III)-EDTA. *Chemosphere.* 2009;74:1335–1339.
- [43] Bielski BHJ, Cabelli DE, Arudi RL, et al. Reactivity of HO₂/O₂-radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data.* 1985;14:1041–1100.
- [44] Xue X, Hanna K, Despas C, et al. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH. *J Mol Catal A Chem.* 2009;311:29–35.
- [45] Wu F, Li J, Peng Z, et al. Photochemical formation of hydroxyl radicals catalyzed by montmorillonite. *Chemosphere.* 2008;72:407–413.
- [46] Gournis D, Karakassides MA, Petridis D. Formation of hydroxyl radicals catalyzed by clay surfaces. *Phys Chem Miner.* 2002;29:155–158.
- [47] Thompson TD, Moll WF. Oxidative power of smectites measured by hydroquinone. *Clays Clay Miner.* 1973;21:337–350.
- [48] Khoobiar S, Carter JL, Lucchesi PJ. The electronic properties of aluminum oxide and the chemisorption of water, hydrogen, and oxygen. *J Phys Chem.* 1968;72:1682–1688.
- [49] Kearns DR. Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. *ChemRev.* 1971;71:395–427.
- [50] Aubry JM. Search for singlet oxygen in the decomposition of hydrogen peroxide by mineral compounds in aqueous solutions. *J Am Chem Soc.* 1985;107:5844–5849.
- [51] Odum JR, McDow SR, Kamens RM. Mechanistic and kinetic-studies of the photodegradation of Benz a Anthracene in the presence of Methoxyphenols. *Environ Sci Technol.* 1994;28:1285–1290.
- [52] Cory RM, McNeill K, Cotner JB, et al. Singlet oxygen in the coupled photo- and biochemical oxidation of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol.* 2010;44:3683–3689.
- [53] Kim H, Kim W, MacKeyev Y, et al. Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: Tin porphyrin versus C₆₀ aminofullerene systems. *Environ Sci Technol.* 2012;46:9606–9613.
- [54] Teel AL, Watts RJ. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *J Hazard Mater.* 2002;94:179–189.
- [55] Kong L, Ferry JL. Effect of salinity on the photolysis of chrysene adsorbed to a Smectite clay 2003.
- [56] Sackett DD, Fox MA. Adsorption of alkyl-substituted phenols onto montmorillonite: investigation of adsorbed intermediates via visible absorption spectroscopy and product analysis. *Langmuir.* 1990;6:1237–1245.
- [57] Huluka G. Systems, buffer solutions, and methods for predicting acidic amendment requirements in soils, 2015.
- [58] Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewater treatment. *J Chem Technol Biotechnol.* 2008;83:1323–1338.
- [59] Bonnoit C. Écoulement de suspensions granulaires modèles. 2010.
- [60] Cohen M, Ferroudj N, Combes A, et al. Tracking the degradation pathway of three model aqueous pollutants in a heterogeneous Fenton process. *J Environ Chem Eng.* 2019;7:102987.