

ملخص

ينزايد تطوير عمليات الأكسدة المتقدمة لمعالجة مياه. لأنها تؤدي إلى توليد جذور الهيدروكسيل ($\cdot\text{OH}$) التي تسمح بالتخلص التام من الملوثات العضوية المتواجدة في المحيط المائي و التي بإمكانها الإضرار بالإنسان و البيئة. كذلك تفاعل فنتون الذي يتركز على إنتاج جذور الهيدروكسيل انطلاقا من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في حضور المحفز. و يتم دراسته بشكل خاص بسبب كفاءته و السمية المنخفضة للمحفزات. تقليديا تستخدم المحفزات المتجانسة كأيونات Fe^{2+} مع ذلك تم مؤخرا اختبار المحفزات الغير متجانسة. حيث تم الحصول على أنشطة تحفيزية جيدة لكن هذه المحفزات ليست دائما سهلة للاسترداد. في هذا السياق, هذه الأطروحة تركز على تدهور الملوثات العضوية المختلفة, خاصة الاصباغ بواسطة عملية فنتون مع محفزات غير متجانسة لها قابلية مغناطيسية عالية التي تجعلها سهلة الاسترداد بتطبيق حقل مغناطيسي مولد بمغناطيس أو إلكترو مغناطيس. هذه المحفزات هي مواد أساسها النانو جزئيات اوكسيد الحديد, الماغيمت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و الميكرو كريات المغناطيسية المركبة من نانو جزئيات الماغيمت مكبسلة داخل السيليس ($\text{MS de } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$).

دراسة ثلاثة أصباغ كنموذج ذات بنية جد مختلفة (المثلث البرتقالي, MO , أزرق الميثيلان, BM و بارانتروفينول, PNP) بواسطة H_2O_2 في حضور المواد سلطت الضوء على الفعالية العالية لهذه المحفزات. هذا النشاط اثبت أيضا بقياسات الفحم العضوي الكلي التي أظهرت تمعدن هذه الاصباغ. كما بينا العلاقة الطردية بين كمية الصبغ الممتزة على سطح المحفز و سرعة تدهوره. من جهة أخرى تميزت هذه المحفزات بإسقرارها الكبير في الوسط المائي مما يدل على أن النشاط التحفيزي تم في الوسط الغير متجانس. قياسات HPLC باستعمال الصبغ MO كنموذج هي أيضا تم التحقق منها لتسليط الضوء على وجود مركبات وسطية غير ملونة و الحصول على معلومات أكثر دقة حول عملية التدهور. تأثير مختلف العوامل (درجة الحموضة, تركيز H_2O_2 , تركيز المحفز, كمية $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ داخل SiO_2) على حركية تدهور الصبغ MO بواسطة عملية فنتون في حضور المحفزين هو أيضا تم إحاطته. زيادة على ذلك, تم دراسة تقييم أداء $\text{MS de } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ عبر إعادة استعمالها خلال خمسة دورات تحفيزية متتالية لتدهور MO . تم التحقق أيضا من خصائص المادة ($\text{MS de } \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) بعد استعمالها لخمس دورات تحفيزية.

مجموع النتائج المتحصل عليها يثبت فعالية عملية فنتون في حضور المحفزين في تطهير المخلفات المائية الملوثة بالأصباغ. تعد محفزات MS واعدة نظرا لسهولة استردادها بواسطة الترسيب المغناطيسي.

كلمات البحث: عمليات الأكسدة المتقدمة, الإصباغ, عملية فنتون, جذور الهيدروكسيل, معالجة المياه, النانو الجزئيات المغناطيسية, الميكرو كريات المغناطيسية, السيليس, الماغيمت, المحفز الغير متجانس, الفحم العضوي الكلي.

Résumé

Les procédés d'oxydation avancée sont de plus en plus développés pour le traitement de l'eau. Ils conduisent à la génération de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui permettent la minéralisation des polluants organiques persistants/ou toxiques pour l'homme et l'environnement. Ainsi les réactions de type Fenton consistent à produire ces radicaux à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'un catalyseur. Ils sont particulièrement étudiés en raison de leur efficacité et de la faible toxicité des catalyseurs. Traditionnellement, des catalyseurs homogènes comme les ions Fe^{2+} sont utilisés. Cependant des catalyseurs hétérogènes ont récemment été testés. De bonnes activités catalytiques ont été obtenues, mais ces catalyseurs ne sont pas toujours facilement récupérables.

Dans ce contexte, cette thèse porte sur la dégradation de divers polluants organiques, particulièrement des colorants, par le procédé Fenton avec des catalyseurs hétérogènes possédant une forte susceptibilité magnétique ce qui les rend facilement récupérables par application d'un gradient de champ magnétique généré par un aimant ou un électro-aimant. Ces catalyseurs sont des matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques, la maghémite (NP de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et des microsphères magnétiques composées de nanoparticules de maghémite encapsulées dans de la silice (MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$). L'étude de la dégradation de trois colorants modèles de structure très différente (méthylorange, MO, bleu méthylène, BM et paranitrophénol, PNP) par le H_2O_2 en présence des matériaux a mis en évidence la grande efficacité de ces catalyseurs. Cette activité est également attestée par des mesures du Carbone Organique Total (COT) montrant une minéralisation des colorants. Nous avons montré une corrélation entre le taux d'adsorption du colorant à la surface du catalyseur et sa vitesse de dégradation. Les catalyseurs sont en outre caractérisés par leur grande stabilité dans la phase aqueuse, ce qui implique que le processus catalytique a lieu essentiellement en phase hétérogène. Des mesures HPLC en utilisant comme colorant modèle le MO ont également été effectuées afin de mettre en évidence l'existence de molécules intermédiaires incolores et d'avoir une information plus précise sur le processus de dégradation.

L'influence des différents paramètres (pH, concentration de H_2O_2 , concentration du catalyseur, quantité de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans SiO_2) sur la cinétique de dégradation du MO par le procédé Fenton en présence des deux catalyseurs a été également abordée. De plus, l'évaluation de la performance des MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ au travers de leur réutilisation au cours de cinq cycles catalytiques successifs de dégradation du MO a été étudiée. Une caractérisation poussée du matériau (MS de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) a été faite après son utilisation durant ces cinq cycles catalytiques.

L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité du procédé Fenton en présence des deux catalyseurs pour la dépollution des effluents aqueux chargés des colorants. Les catalyseurs MS sont particulièrement prometteurs en raison de la facilité de leur récupération par décantation magnétiquement assistée.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, colorants, procédé Fenton, radicaux hydroxyle, traitement de l'eau, nanoparticules magnétiques, microsphères magnétiques, silice, maghémite, catalyse hétérogène, Carbone Organique Total.

Abstract:

Advanced oxidation processes (AOP) are increasingly developed for water-treatment. These processes have in common to generate hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) radicals allowing the mineralization of organic molecules, persistent or toxic for humans and for the environment. Fenton-like reactions are based on the production of $\text{HO}\bullet$ radicals from hydrogen peroxide (H_2O_2) in presence of a catalyst. They are particularly studied because of their efficiency and the low toxicity of the catalysts. Traditionally, homogenous catalysts such as ferric (Fe^{2+}) ions are required. However heterogeneous catalysts have been recently developed. Good catalytic activities were generally obtained but some drawbacks are still encountered such as the difficulty to recover the catalyst.

In this context, this thesis focuses on the degradation of various organic pollutants, especially dyes, by the Fenton process in presence of heterogeneous catalysts having a strong magnetic susceptibility, which makes them easily recoverable by applying a magnetic field gradient generated by a magnet or an electromagnet. These catalysts are constituted by nanoparticles of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP), a magnetic iron oxide, and by magnetic microspheres, containing maghemite nanoparticles encapsulated into silica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{MS}$). The study of the degradation by H_2O_2 of three model dyes distinguished by their structure (methyl orange, MO, methylene blue MB, and paranitrophenol, PNP), in presence of the materials has shown the high efficiency of these catalysts. This activity was also confirmed by measurements of the total organic carbon (TOC), which have shown the mineralization of the dyes. We have demonstrated a correlation between the amount of adsorbed pollutant on the surface of the catalyst and the decolorization rate. Furthermore, the catalysts are characterized by a high stability in the aqueous phase, which implies that the catalytic process essentially takes place in heterogeneous phase. HPLC measurements were also performed using MO as the model dye, to highlight the existence of colorless intermediate molecules, and to have more precise information on the degradation process.

The effect of some parameters (pH, initial concentration of H_2O_2 , amount of catalyst, and weight fraction of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NP in the silica microspheres) on the degradation rate of MO by the Fenton process in presence of the two catalysts was also investigated. In addition, the evaluation of the performance of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{MS}$, through their reuse during five successive catalytic cycles on the MO degradation was studied. Finally, the MS were thoroughly characterized by several methods after these five consecutive tests.

The overall results confirm the efficiency of the Fenton process in presence of two catalysts for the remediation of wastewaters contaminated with dyes. The MS catalysts are particularly promising since they can be easily recovered by magnetic settlement.

Keywords: Advanced Oxidation Process, Dyes, Fenton process, water-treatment, hydroxyl radicals, magnetic nanoparticles, magnetic microspheres, silica, maghemite, heterogeneous catalysis, Total Organic Carbon.