



Projet Magnet'eau

Traitement des eaux à base de magnétite

Restitution

Projet de mai 2019 à mai 2020



Rédacteurs

- Bruno Cédât, TreeWater
- Céline Bonnaud, HYMAG'IN

SOMMAIRE

SOMMAIRE	2
Liste des Figures	3
Listes des Tableaux	4
1. RESUME	5
2. INTRODUCTION	6
a. Contexte de l'étude	6
b. Objectifs de l'étude	7
3. ETAT DE L'ART - La magnétite comme additif de procédés de traitement des eaux	7
4. METHODOLOGIE DE L'ÉTUDE	11
a. Magnétites et caractérisations.....	11
b. Choix des molécules ciblées	11
Polluants inorganiques	11
Polluants organiques	12
c. Description des procédés étudiés et des méthodes analytiques associées.....	12
i. Adsorption	13
ii. Réduction	13
iii. Oxydation avancée	13
5. RÉSULTATS	16
a. Production et caractérisation des magnétites	16
b. Adsorption/ réduction des ETM	16
i. Travail exploratoire sur l'arsenic	17
ii. Adsorption des autres ETM	20
iii. Le cas particulier du Chrome et la réduction du Chrome VI	24
iv. Désorption des ETM	24
v. Bilan général sur Adsorption/ réduction des ETM	25
c. Procédés d'oxydation avancée pour l'élimination des micropolluants organiques	26
i. Procédé Fenton hétérogène.....	26
ii. Procédé photo Fenton.....	33
iii. Comparaison entre les traitements Fenton et photoFenton	37
iv. Procédé d'ozonation catalytique.....	39
6. CONCLUSION GENERALE	41

Liste des Figures

Figure 1 : Agitateur rotatif de laboratoire utilisé pour les expériences d'adsorption et de réduction.....	13
Figure 2 : Montage des différents procédés étudiés. A : Fenton en jar test ; B : Photo Fenton sur pilote UV ; C : Ozonation catalytique	14
Figure 3 : Appareil analytique UHPLC/MS.....	15
Figure 4 : Capacité d'adsorption massique (mg/g) de l'arsenic en fonction du ratio massique de la quantité de polluant / quantité de magnétite. Pour la magnétite 1 à pH 6. Expérience réalisée en jar test à 200 rpm.	17
Figure 5 : Capacité d'adsorption massique (mg/g) de l'arsenic en fonction du système d'agitation. Pour la magnétite 1 à pH 6 et un ratio polluant / magnétite de 2 mg/g.....	17
Figure 6 : Taux d'abattement en % obtenus pour 3 répliques d'adsorption de l'arsenic en suivant la magnétite utilisée, 3 et 5 (commerciale) à pH 2, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic] _i = 20ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.	18
Figure 7 : Taux d'abattement (en %) obtenus pour l'adsorption de l'arsenic en fonction des magnétites HYMAG'IN utilisées, à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic] _i = 20ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.	18
Figure 8 : Capacité d'adsorption massiques obtenues pour l'adsorption de l'arsenic en fonction des magnétites HYMAG'IN utilisées, à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic] _i = 20ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.....	18
Figure 9 : Capacité d'adsorption surfacique obtenues pour l'adsorption de l'arsenic en fonction des magnétites HYMAG'IN utilisées, à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic] _i = 20ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.	19
Figure 10 : Capacité d'adsorption massique (axe gauche) et abattements (axe droite) obtenus pour l'adsorption de l'arsenic pour la magnétite 3, à pH 4, en agitateur rotatif 40 rpm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.	19
Figure 11 : Capacité d'adsorption massique (axe gauche) et abattements (axe droite) obtenus pour l'adsorption de l'arsenic pour la magnétite 3, à pH 4, en agitateur rotatif 40 rpm ; Ratio [Arsenic] _i /[magnétite] _i = 1 mg/g ; Temps de contact = 1h.	20
Figure 12 : Pourcentage d'abattement des ETM obtenus pour la magnétite 1, à pH 4, 6 et 8, en agitateur rotatif 40 rpm ; [Arsenic] _i = 20 ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.....	21
Figure 13 : Pourcentage d'abattement des ETM obtenus pour la magnétite 3, à pH 4, 6 et 8, en agitateur rotatif 40 rpm ; [Arsenic] _i = 20 ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.....	22
Figure 14 : Pourcentage d'abattement des ETM obtenus pour la magnétite 3, 5 et 6 à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm ; [Arsenic] _i = 20 ppm ; [magnétite] _i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.....	22
Figure 15 : Évolution cinétique des concentrations en As et Cu lorsqu'ils sont dans la même solution pour les magnétites 1, 2 et 4, à pH 6, en jar test 200 rpm ; [Arsenic] _i = 25 ppm ; [Cuivre] _i = 25 ppm ; [magnétite] _i = 35 g/L.....	23
Figure 16 : Évolution cinétique des concentrations en Chrome (total et chrome VI) pour les magnétites 2, 3, 4 et 5 à pH 2, en agitateur rotatif 40 rpm ; [ChromeVI] _i = 50 ppm ; [magnétite] _i = 50 g/L ; Temps de contact : 1h.....	24

Figure 17 : Concentrations obtenues pour les cycles d'adsorption (pH=3)/désorption (pH 14) d'un cocktail d'As, Cr(VI), Cu et Zn pour la magnétites 3 , en agitateur rotatif 40 rpm ; [magnétite] _i = 40 g/L ; Temps de contact : 1h.....	25
Figure 18 : Exemple de cinétique obtenue lors d'un traitement Fenton (composés en mélange).....	26
Figure 19 : Abattement de l'ibuprofène (1 mg/L) par procédé Fenton hétérogène à différents pH en présence de la Magnétite 1 (A) et de la Magnétite 2 (B) (1g/L).....	27
Figure 20 : Abattement du Dinoterbe (1 mg/L) par procédé Fenton hétérogène à différents pH en présence de la Magnétite 1 (A) et de la Magnétite 2 (B) (1g/L)	28
Figure 21 : abattement de 3 molécules cibles (1 mg/L) par traitement Fenton (Magnétite 2 = 1 g/L + 40 mg/L H ₂ O ₂ ; pH=5).....	29
Figure 22 : abattement de 3 molécules cibles (1 mg/L) par traitement Fenton (Magnétite 2 = 1 g/L + 40 mg/L H ₂ O ₂ ; pH=5). Second lot de magnétite 2	29
Figure 23 : abattement de 3 molécules cibles en mélange (1 mg/L) par traitement Fenton (Magnétite 3 = 1 g/L + 40 mg/L H ₂ O ₂ ; pH=5).	30
Figure 24 : effet de la concentration en magnétite sur l'abattement de l'ibuprofène (1 mg/L) à concentration constante en oxydant (H ₂ O ₂ = 40 mg/L)	31
Figure 25 : Effet de la concentration en H ₂ O ₂ sur l'abattement des 3 molécules en mélanges après 1h (A) ou 2 h (B) de traitement (magnétite 2= 1 g/L)	32
Figure 26 : Principe de la réduction photo Fenton (Haddou (2010))	33
Figure 27 : Abattement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H ₂ O ₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2 (lot 1)= 0,1 g/L]) à pH 7 et I = 16 W/m ²	34
Figure 28 : Abattement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H ₂ O ₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2= 0,1g/L]) à pH 7 et I = 12 W/m ²	35
Figure 29: Abattement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H ₂ O ₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2 = 0,1g/L] ; pH 7 ; I = 16 W/m ² ; [H ₂ O ₂]= 10 mg/L)	36
Figure 30 : Comparaison des cinétiques d'abattements des 3 molécules en mélange avec ou sans magnétite (pH=7, [H ₂ O ₂]= 10 mg/L, [magnétite 2] = 0,1 g/L).....	36
Figure 31 : Abattement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement photo Fenton à pH 5 (A) ou photo Fenton à pH 7 (B) ([magnétite 2 = 0,1g/L] ; I = 16 W/m ² ; [H ₂ O ₂]= 40 mg/L).....	37
Figure 32 : Comparaison des capacités d'abattement des différents traitements sur les molécules cibles en mélange	38
Figure 33 : Abattement de l'ibuprofène par ozonation	39
Figure 34 : Abattement de l'ibuprofène en fonction de la concentration en magnétite ajoutée	40
Figure 35 : Cinétique de dégradation de l'ibuprofène par ozonation et ozonation catalytique.....	40

Listes des Tableaux

Tableau 1 : Synthèse bibliographique de l'adsorption/réduction des ETM étudiés sur des magnétites.....	8
Tableau 2 : Synthèse bibliographique de l'utilisation de magnétite comme catalyseur de procédés d'oxydation avancée (Fenton)	10

1. RESUME

Le projet magnét'eau vise à étudier l'efficacité de nouvelles magnétites produites à partir de déchets ferreux pour le traitement d'effluents aqueux. Les micropolluants organiques et inorganiques sont particulièrement ciblés. Ils sont sélectionnés sur la base de leur fréquence de détection et de leur dangerosité vis-à-vis de la santé ou de l'environnement. L'étude repose sur trois axes :

- La caractérisation et la sélection des magnétites
- l'utilisation des magnétites comme adsorbant
- l'utilisation des magnétites comme catalyseur de procédés d'oxydation avancée Fenton, photoFenton ou ozonation catalytique.

Les essais sont conduits à l'échelle du laboratoire sur des matrices dopées avec les micropolluants sélectionnés en monocomposés ou en mélanges en fonction des expérimentations. Plusieurs paramètres de traitement sont explorés en fonction des procédés. Les principaux étant les vitesses d'agitation, le pH, la concentration en oxydant et en magnétite.

Parmi les différentes magnétites produites par la société Hymag'in ou issues du commerce, la magnétite 3 présente des caractéristiques intéressantes pour le traitement par adsorption des métaux ciblés. Des abattements compris entre 50 et 100% sont atteints selon les composés et les pH. Les essais d'adsorption/désorption montrent la possibilité de régénérer la magnétite.

La magnétite 2 a été sélectionnée pour ses capacités à être utilisée comme catalyseur des différents procédés d'oxydation investigués. Dans des conditions optimales, le traitement Fenton (pH 5, 2h), permet de dégrader l'Ibuprofene et l'Estrone à des taux compris entre 80 et 100% et entre 50% et 80% pour le Dinoterbe. L'utilisation de la magnétite 2 dans le procédé photoFenton peut permettre de limiter l'intensité UV et donc la consommation énergétique du procédé. Elle peut également permettre de diminuer la concentration en oxydant pour la dégradation de molécules comme l'Estrone. Enfin, l'utilisation de la magnétite 2 pour l'ozonation catalytique permet également d'envisager une réduction de la dose en ozone et donc de limiter la consommation énergétique pour les molécules réfractaires à l'ozonation seule.

2. INTRODUCTION

a. Contexte de l'étude

La pollution issue des activités agricoles, industrielles ou urbaines touche toutes les catégories d'eaux naturelles : les eaux superficielles (rivières, lacs...) mais aussi souterraines (nappes phréatiques). Cette pollution, par la multiplicité des molécules, induit des risques conséquents pour la santé humaine ainsi que les écosystèmes aquatiques. Ces dernières années, des avancées en matière d'analyse chimique ont effectivement mis en évidence la présence de nombreuses molécules à de très faibles concentrations, appelées alors micropolluants. Si les conséquences, immédiates et à plus long terme, sur l'environnement ou la santé humaine sont difficiles à mesurer, du fait de la présence de mélanges complexes et de très faibles concentrations, les études toxicologiques et éco-toxicologiques se multiplient et s'inquiètent des conséquences des quantités de perturbateurs endocriniens (Vandenberg et al., 2012)¹ et de métaux lourds (Tchounwou et al., 2012)² retrouvés dans nos eaux.

Dans les pays industrialisés tel que la France, la majorité des eaux usées urbaines et industrielles sont collectées et acheminées vers des STEP (STation d'ÉPuration des eaux usées). Malheureusement, en cas de dysfonctionnement, ces installations constituent des points d'entrée majeurs de contaminants microbiologiques et/ou chimiques dans l'environnement. Pour limiter la dispersion des polluants, il est évidemment nécessaire de réduire les émissions de polluants à la source mais également d'augmenter l'efficacité du traitement des eaux usées, ce qui constitue un véritable défi autant pour les grandes agglomérations que pour les petites villes ou villages. En effet, l'amélioration des capacités de traitement des STEP pourrait contribuer à l'amélioration de la qualité des eaux de surface et permettre une production d'eau directement utilisable pour de nombreux usages (agricoles pour l'irrigation, industriels pour des eaux de procédés ou encore urbains avec le nettoyage des rues ou l'arrosage des espaces verts) et ainsi limiter la consommation d'eau potable. L'élimination des polluants réfractaires, tels que les perturbateurs endocriniens ou les métaux lourds, est particulièrement stratégique en raison de la faible efficacité des installations actuelles sur leur traitement et des conséquences sur l'environnement si elles sont rejetées.

La magnétite, un oxyde de fer de formule Fe_3O_4 , présente des propriétés intéressantes pour le développement de nouveaux procédés efficaces pour le traitement des micropolluants. Elle combine en effet des propriétés d'adsorption des métaux lourds et une chimie (par la présence d'ions Fe(II) et Fe(III) dans sa structure) particulièrement utile pour catalyser les procédés d'oxydation avancée. Les magnétites utilisées par ce projet s'inscrivent de plus dans une démarche d'économie circulaire car produites à partir de déchets et coproduits de la sidérurgie.

Alliant les compétences des deux entreprises partenaires, HYMAG'IN et Treewater, ce projet est la première brique d'une démarche générale de démonstration de l'efficacité des procédés à base de magnétite pour l'élimination de micropolluants. Il se focalise ainsi sur des essais préliminaires d'absorption/réduction et oxydation avancée réalisés sur des matrices simples et synthétiques.

¹ Vandenberg, L. N., Colborn, T., Hayes, T. B., Heindel, J. J., Jacobs Jr, D. R., Lee, D. H., ... & Zoeller, R. T. (2012). Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine reviews*, 33(3), 378-455.

² Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *Molecular, clinical and environmental toxicology* (pp. 133-164). Springer, Basel.

b. Objectifs de l'étude

Le projet Magnet'eau est centré autour du traitement d'effluents industriels ou urbains par des procédés innovants incluant l'utilisation de magnétite. En raison du très grand nombre de molécules retrouvées dans l'environnement, il a été nécessaire de cibler certains d'entre eux pour valider l'efficacité des magnétites dans de nouveaux procédés de traitement.

Les polluants modèles étudiés dans ce projet ont été choisis en raison 1) de leur fréquence de détection dans les eaux usées, 2) de leur impact sur l'environnement et la santé et 3) de leurs caractéristiques physico-chimiques inhérentes à leur classe (métaux, phénols, pesticides, produits pharmaceutiques). L'élimination de deux familles de polluants ont ainsi été particulièrement étudiées : les micropolluants métalliques (chrome, zinc, cuivre, cadmium, arsenic) et les micropolluants organiques (estrone, dinoterbe et ibuprofène).

Suivant la famille de polluant considérée, et donc sa nature chimique, les techniques d'élimination, les analyses et les expertises nécessaires diffèrent. Le projet comporte ainsi une première phase exploratoire réalisée sur des matrices simples et avec des polluants modèles sélectionnés. Dans une optique de validation des nouveaux procédés de traitement dans un environnement réel, une seconde phase de l'étude consistera à réaliser les expérimentations sur matrices réelles en ciblant d'une part les molécules modèles puis un plus large panel de polluants.

3. ETAT DE L'ART - La magnétite comme additif de procédés de traitement des eaux

La magnétite est une espèce minérale particulière. Il s'agit d'un oxyde de fer (II, III), de formule chimique Fe_3O_4 ayant des propriétés ferrimagnétiques, i.e. de sensibilité au champs magnétique. Si ce minerai se retrouve naturellement dans de nombreux gisements et est utilisé comme principale source de fer, la forme submicrométrique de cet oxyde est plus rare et ne peut pas être obtenue par broyage mais est l'issue d'une synthèse chimique. Le développement de méthodes de synthèse de magnétites nano-particulaires, par co-précipitation, oxydation/réduction hydrothermale, a permis à la communauté scientifique d'étudier la magnétite comme un matériau utile pour de très nombreuses applications, dont le traitement des eaux. En effet, la magnétite nano-particulaire présente différentes spécificités physico-chimiques intéressantes pour différentes méthodes de traitement des eaux : une grande surface spécifique ; une capacité d'adsorption ; une structure présentant deux états d'oxydation du fer et permettant aussi bien une oxydation qu'une réduction chimique. Ainsi, la magnétite a été étudiée comme adsorbant, matériau réducteur et catalyseur de réactions d'oxydation avancée pour le traitement des eaux et de divers polluants.

Une analyse rapide de la littérature démontre une séparation des techniques de traitement utilisant la magnétite fortement corrélée avec la nature chimique du polluant. En effet, la magnétite est très largement utilisée et qualifiée comme adsorbant ou agent réducteur vis-à-vis des métalloïdes, tandis qu'elle est utilisée comme catalyseur d'oxydation avancée pour les micropolluants organiques.

Ainsi, et afin de faciliter la description de l'état de l'art face à une littérature scientifique abondante, seules les publications traitant des polluants sélectionnés dans ce projet sont décrites ici. Elles sont de plus séparées par techniques afin de justifier les premiers paramètres de traitement sélectionnés dans l'étude.

Polluant	Surface spécifique (m ² /g)	Durée mise en contact (h)	pH	Concentration initiale polluant (ppm)	Concentration initiale magnétite (g/l)	Concentration initiale magnétite/polluant (mg/g)	Capacité adsorption (mg/g)	Abattement (%)	Sources
Pb	115	4	5	414	5	82,8	34,2	41,3	[1]
Pb	73,28	1	5	50	0,2	250	232,5	93	[2]
Cd*	-	0,5	6	30	0,35	85,71428571	78,06	91,07	[3]
Cd	115	2	6	191,08	10	19,108	6,7	35	[4]
Cr (VI)	198	1	2,5	150	5	30	21	70	[5]
Cr (VI)	86,6	2	2,5	50	5	10	9,8	98	[6]
Zn*	-	1	6	10	1	10	9,5	95	[7]
Zn	58	2	6	65	2,5	26	2,9	11,3	[8]
Cu*	-	117	5	1078	5,5	196	61,5	31,4	[9]
Cu	115	4	5	254	10	25,4	8,9	35	[10]
As	60	1	8	0,1	0,1	1	0,4	40	[11]
As	-	24	8	0,5	500	0,001	0,0009	99	[12]
Ni	115	2	6	65	10	6,5	4,7	72,2	[13]
Ni*	-	1	8	25	2	12,5	12	96	[14]
Co	1,73	3	7	0,031	10	0,0031	0,003	80	[15]
Co*	-	5	6,8	10	0,4	25	10	40	[16]

Tableau 1 : Synthèse bibliographique de l'adsorption/réduction des ETM étudiés sur des magnétites

Type de magnétite + concentration	Polluants cibles et concentration	Conditions opératoires			Concentration peroxyde	Abattement polluants	Référence étude					
		pH	rpm	T°C								
Nano-Fe3O4 1,84 g/L	Ibuprofène 15 ppm	7	-	23°C	600 mM	90 %	Sun (2013)					
	Carbazépine 15ppm en mélange avec Ibu					80,1 %						
magnétite 0,2 g/L	E1 + E2 + EE2 1 ppm	5	750	17 °C	Stoichiometric (4 à 6 mg/L)	100 % en 2h30 pour E2 et 1h30 les 2 autres	Serrano (2018)					
				25 °C		1h30 pour E2 et 1h les autres						
				50 °C		45 min pour E2 et 15 min les autres						
	Azithromycin + clarithromycin + erythromycin 1 ppm			17 °C		100 % en 2h30 pour AZM et 1h45 les autres						
				25°C		1h30 AZM et 1h autres						
				50°C		30 min AZM et 15 min autres						
	Diclofénac 1 ppm			17 °C		100 % en > 5h						
				25°C		2h30						
				50°C		30 min						
	Magnétite 4,8 g/L			Ibuprofène 20 ppm		7		ND	25 °C	12,8 mM	88 % après 3h	Velichkova (2014)

Oxide de fer 50 ppm	Diethyl phtalate 100 ppm	3,2	ND	?	1000 ppm	~ 80 % en 3h	Bensalah (2019)
Magnétite 1,5 g/L	Para-nitrophenol 25- 45 ppm	7	ND	ambiante	620	> 90 %	Sun (2011)
Magnétite fixée sur nanotubes de carbones 1g/L	Naproxène 10 ppm	5		30	1,5 mM	62,7 % en 3h	Cleveland et al. (2014)
				50	2,5 mM	71,7 % en 3h	
				70	1,5 mM	82 % en 3h	
Fe ₃ O ₄ /MWCNTs 1 g/L	Atrazine 10 ppm	5	150 ppm	30	3 mM	~ 100% en 2h	Yu2015

Tableau 2 : Synthèse bibliographique de l'utilisation de magnétite comme catalyseur de procédés d'oxydation avancée (Fenton) .

Trois procédés d'oxydation ont été sélectionnés dans cette étude : le Fenton hétérogène, le photo Fenton hétérogène et l'ozonation catalytique. L'observation de la littérature concernant l'utilisation de magnétite dans des procédés de traitement des eaux par oxydation avancée montre une grande variabilité des paramètres de traitement et de molécules étudiées. Il ressort néanmoins que la concentration en magnétite employée est de l'ordre du g/L. Sur la base d'essais préliminaires réalisés et sur cette littérature, une concentration d'1 g/L est premièrement sélectionnée pour le procédé Fenton. Cette concentration est abaissée à 0,1 g/L pour le photo-Fenton. Les deux concentrations seront testées en ozonation catalytique. Le pH de travail sera sélectionné lors des essais.

4. METHODOLOGIE DE L'ÉTUDE

a. Magnétites et caractérisations

Plusieurs magnétites ont été produites par HYMAG'IN grâce à l'application de son procédé propre : une oxydation hydrothermale de déchets sidérurgiques provenant de plusieurs fournisseurs différents et présentant ainsi des spécificités physico-chimiques différentes. Deux références distinctes ont été utilisées : une magnétite commerciale (Sigma Aldrich) et un oxyde de fer communément utilisé pour le traitement de l'arsenic, le Bayoxide© (E333).

b. Choix des molécules ciblées

Les substances analysées ont été choisies sur différents critères :

- occurrence dans les eaux traitées (STEP ou problématique industrielle) ;
- représentation de différentes familles de molécules ;
- propriétés physico-chimiques ;
- toxicité ;
- réglementation actuelle et objectifs de réductions (**substances dangereuses prioritaires** et **vigilance**) ;
- molécules organiques analysables au laboratoire DEEP (fiabilité méthode analytique en HPLC-UV-MS ou GC/MS).

Polluants inorganiques

Les éléments traces métalliques sont très fréquemment détectés en sortie de STEP. Les méthodes actuellement utilisées sont en effet peu efficaces sur l'élimination de cette famille de polluants. Les eaux industrielles de procédés sont également très fréquemment riches en métaux. Il s'agit d'une problématique concrète pour la région Rhône-Alpes.

- **Chrome** : métal de transition particulièrement utilisé en métallurgie pour la fabrication d'aciers spéciaux durs et résistants à la corrosion mais également comme pigment dans les verres et céramiques, agents de tannage ou encore catalyseur de réactions chimiques telles que l'hydrogénation. La toxicité du chrome varie suivant sa forme chimique. La forme hexavalente, chrome VI, est en effet fortement cancérigène. Le chrome fait parti des métaux toxiques pour lesquels des solutions d'inertage aussi durables que possible sont à l'étude.
- **Zinc** : métal de transition principalement utilisé dans des procédés de galvanisation (protection du fer), fabrication de laiton et bronze ou encore pour alliages d'aluminium. Le zinc fait partie des éléments traces métalliques qui devient un contaminant et un polluant lorsque sa concentration est élevée.
- **Cuivre** : métal de transition très fortement utilisé pour la confection de matériel de conduction électrique, de plaques ou tôle pour couverture, d'ustensiles de cuisine, d'objets décoratifs et autres. Il sert ainsi dans la plupart des secteurs d'activité allant de l'électronique à la confection des pièces de monnaie. Le cuivre peut être nocif pour l'homme a de très fortes concentrations.

Il est énormément diffusé par des procédés naturels et humains et se retrouve dans le sol où il se lie fortement avec les matières organiques et minéraux. Le cuivre est l'une des causes de l'appauvrissement des sols et menace l'exploitation des terres agricoles.

- **Cadmium** : métal de transition utilisé pour le cadmiage (traitement de surface), la galvanoplastie, la réalisation de certaines soudures spéciales, mais également comme cathode type pour la confection d'accumulateurs, pigments, ou encore comme élément chimique majoritaire dans la confection d'écrans de télévision ou de barres de contrôle de réacteurs ou piles nucléaires. Il s'agit d'un élément très toxique qui provoque entre autres de graves troubles rénaux par ingestion, des œdèmes du poumon par inhalation sur l'être humain. Il peut également se substituer au calcium des os et en modifier les propriétés mécaniques, ce qui peut aller jusqu'à l'agonie par atrophie osseuse et paralysie complète. La diffusion de cadmium dans l'environnement a des effets désastreux sur la faune aquatique. En effet, une pollution même modeste entraîne la mortalité aigüe d'une multitude d'espèces vivantes dans les eaux.
- **Arsenic** : métalloïde, i.e. présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux. Très utilisé dans l'antiquité pour la métallurgie (durcissant), les arts (pigments) et la médecine (poison). On retrouve des utilisations plus contemporaines de l'arsenic dans la teinture, le traitement des semences ou encore comme arme chimique. C'est un élément hautement toxique et un polluant réglementé depuis 2005 en Europe. Son niveau de toxicité dépend de son état d'oxydation. C'est un perturbateur endocrinien et un cancérigène avéré à très faible dose.
- **Plomb** : métal pauvre fortement utilisé depuis l'antiquité en raison de sa grande malléabilité et ductilité, sa résistance à la corrosion et son bas point de fusion : vaisselle, plaque de toiture et de gouttières. Il est aujourd'hui principalement utilisé dans les batteries mais également comme pigment ou pour la protection contre les radiations. Le plomb est un élément toxique, mutagène et reprotoxique. Même à faible dose, il s'avère toxique pour l'homme (pour le système nerveux et la plupart des organes vitaux) mais il est également écotoxique pour presque toutes les espèces connues.

Polluants organiques

- Dinoterbe (DIN): pesticide retiré du marché mais détecté. Pollution industrielle historique (Bayer). Très toxique. Utilisé comme molécules sentinelles. Une étude que nous avons menée pour un industriel de l'agrochimie montre que si cette molécule est dégradée, tout un panel de pesticides l'est également.
- **Aclonifene** : pesticide fréquemment détecté, très toxique.
- **DEHP** : famille de phtalates.
- Ibuprofène (IBU) : anti-inflammatoire très fréquemment détecté et réfractaire aux traitements. suspicion d'effet perturbateur endocrinien.
- **Nonylphénol** : interdiction en 2021/ pollution industrielle (textile).
- **Estrone (EST)** : hormones et sous-produits de dégradation des hormones de synthèses E2 et EE2. Perturbateur endocrinien.

c. Description des procédés étudiés et des méthodes analytiques associées

Comme précisé précédemment, le projet s'articule autour de différents procédés de traitement des eaux. Les essais d'élimination des éléments traces métalliques ont été effectués par adsorption et/ou réduction tandis que des procédés d'oxydation avancée ont été privilégiés pour les micropolluants organiques.

i. Adsorption

Les procédés d'adsorption des éléments traces métalliques (ETM) ont été étudiés sur des matrices synthétiques réalisées à partir de sels métalliques. Les différents sels métalliques sont : $K_2Cr_2O_7$; $3Cd(SO_4) \cdot 8H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $AsCl_3$; $PbSO_4$; Cl_2Co ; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Le pH a été ajusté suivant les besoins à l'aide d'acide chlorhydrique HCl ou de soude NaOH.

Ainsi, différentes concentrations d'ETM ont été mises en solution puis mises en contact avec les magnétites en bécher, dans des volumes de 200 mL, et agités en jar test (200 rpm) ou dans des tubes à centrifuger de 50 mL placés sur un agitateur rotatif (40 rpm). À la fin du temps de contact déterminé, les magnétites sont séparées de la solution à l'aide d'un aimant permanent de type NdFeB. Un reliquat de la solution (2mL) est prélevé, centrifugé et dilué pour analyse. L'outil analytique choisi pour déterminer la concentration en ETM est un ICP-OES.

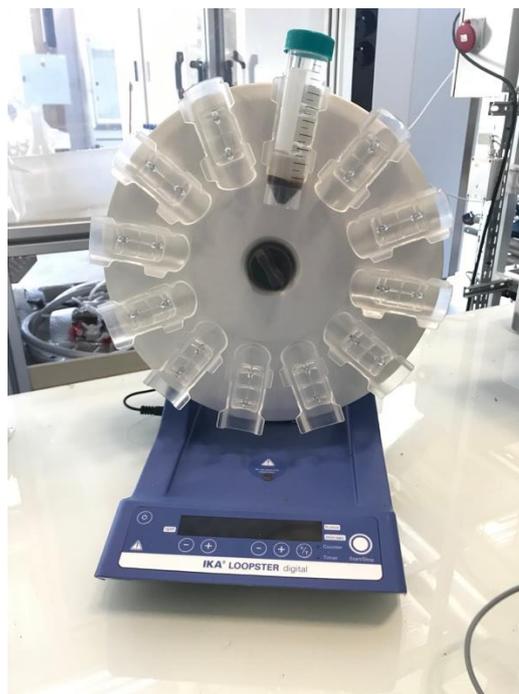


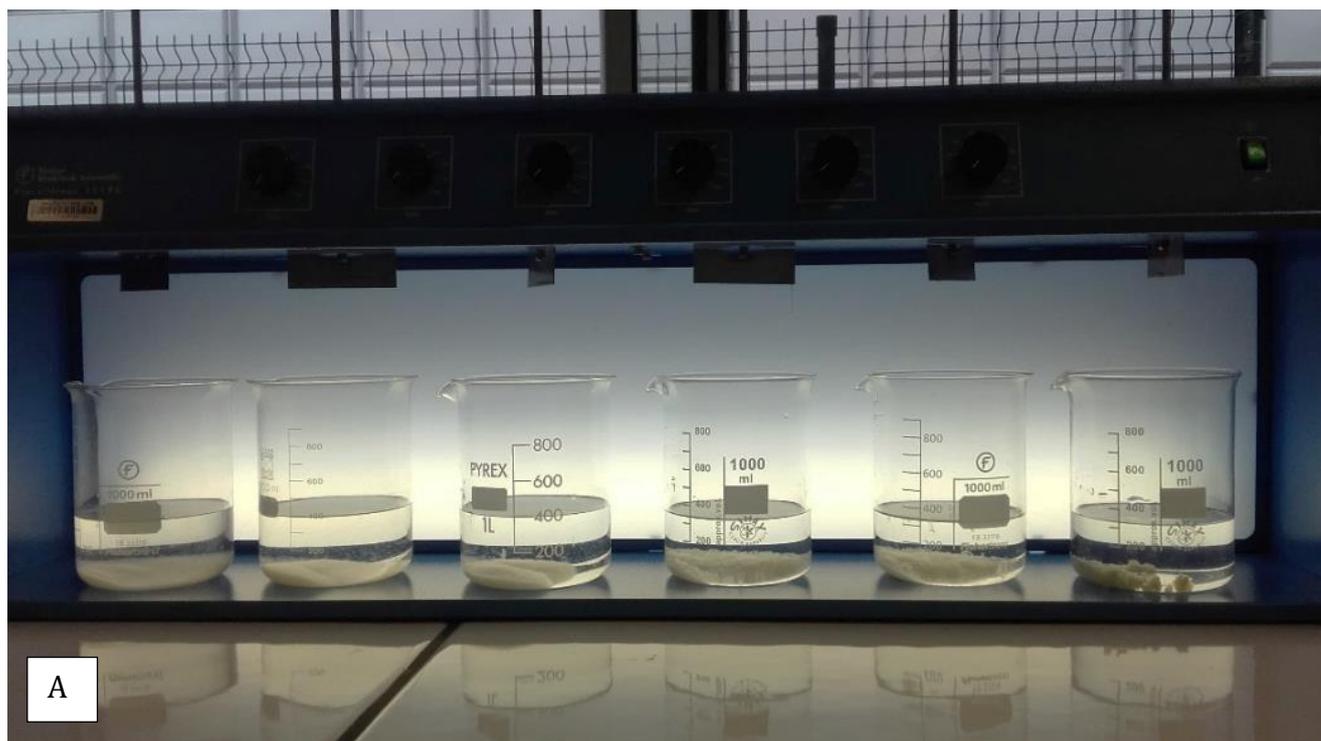
Figure 1 : Agitateur rotatif de laboratoire utilisé pour les expériences d'adsorption et de réduction.

ii. Réduction

La réduction du chrome hexavalent a été étudiée sur une matrice synthétique contenant 50 ppm de Cr(VI) provenant d'un sel métallique $K_2Cr_2O_7$ dans une solution HCl à pH 2. Une concentration de magnétite de 50 g/L est mise en contact avec la solution dans des tubes à centrifuger de 50 mL. Le protocole de récupération de la solution est similaire à celui réalisé pour la partie adsorption. Les analyses, après centrifugation, ont été réalisées par une prestataire (Eurofins) afin d'obtenir la concentration en Cr(VI) restant en solution.

iii. Oxydation avancée

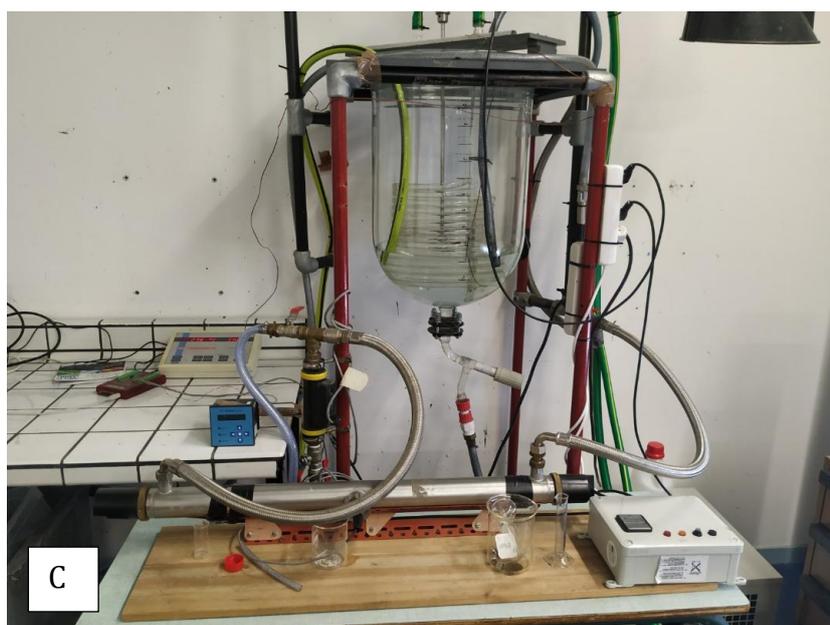
Les différents procédés d'oxydation avancée étudiés ont été mis en place au sein du laboratoire DEEP INSA (Lyon). Le procédé Fenton est étudié sur Jar test sur des volumes de 500 mL. Les procédés photo Fenton et ozonation catalytique sont étudiés sur des pilotes présentés dans la [Figure 2](#). Les volumes traités atteignent 18 L.



A



B



C

Figure 2 : Montage des différents procédés étudiés. A : Fenton en jar test ; B : Photo Fenton sur pilote UV ; C : Ozonation catalytique

Appareil analytique

La possibilité d'analyser les molécules cibles par HPLC-UV en interne a été l'un critère de sélection. En effet, cela rend possible l'analyse d'un grand nombre d'échantillon à faible coût. Des méthodes d'analyse de composés simples étaient déjà disponibles au sein du laboratoire. Néanmoins, l'ambition de ce projet est d'analyser des composés en mélange afin de se rapprocher des conditions environnementales. L'appareil utilisé est un UHPLC Ultimate 3000+ (Thermo Fisher Scientific) (Figure 3)



Figure 3 : Appareil analytique UHPLC/MS

La colonne utilisée est une colonne X-Bridge C18 2,5 μm et 4,6 x 75 mm thermostatée à 40°C lors des analyses. Le volume d'injection est de 20 μL pour chaque analyse et le passeur d'échantillons est réglé à une température de 10°C

Conditions d'analyses

Le débit de la phase mobile optimal sur cette HPLC est de 1,5 ml/min. Avec ce débit l'estrone, l'ibuprofène et le dinoterbe ont un temps de rétention inférieur à 4 min avec une phase mobile composée de 60/40 en ACN/eau (acidifiés avec HCOOH 0,1%). Des essais sur le 4-nonylphénol et sur le DEHP ont montré qu'il était nécessaire d'avoir une part d'ACN plus importante dans la phase mobile pour qu'ils traversent la colonne.

Le gradient optimal déterminé pour analyser les 5 molécules est le suivant :

- De 0 à 1,5 min à 60/40
- De 1,5 à 4,5 min gradient de 60/40 à 90/10
- De 4,5 à 7,5 min à 90/10
- De 7,5 à 8 min gradient de 90/10 à 60/40
- De 8 min à 10 min à 60/40 (stabilisation)

Toutes les molécules sont présentes de manière quantifiables sur le chromatogramme.

Préalablement aux analyses, une filtration à 0,22 μm (généralement sur acétate de cellulose) est nécessaire pour éliminer les impuretés des échantillons. Or, les molécules de DEHP et de 4-nonylphénol sont retenues sur ces filtres. Des essais ont permis de montrer qu'un mélange 50/50 ACN/Eau permettait d'éviter ce problème mais cela implique l'ajout d'ACN aux échantillons pour les analyser et donc une dilution par 2.

L'étalonnage des 5 molécules a donc été réalisé dans un mélange 50/50 ACN/Eau de 0,25 à 1,5 ppm. Les limites de détections (LD) et de quantification (LQ) sont présentées dans le tableau suivant :

Composés	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
Estrone	0,025	0,081
Ibuprofène	0,046	0,152
Dinoterbe	< 0,0046	< 0,015
DEHP	0,138	0,456
4-Nonylphénol	0,109	0,358

Les limites de détection du DEHP et du 4-nonylphénol sont trop élevées. Le fait d'ajouter 50% d'ACN aux échantillons dilue ces composés et doublent les LD et LQ. La concentration initiale dans les pilotes étant de 1 mg/L pour chaque molécule, la LQ du DEHP et du 4-nonylphénol est déjà presque atteinte.

Bilan des méthodes d'analyse

Le développement d'une méthode multi composé pour l'ibuprofène, le dinoterbe et l'estrone a pu être mis au point. L'analyse du DEHP, du nonylphénol et de l'aclonifène a en revanche posé problème. Ces 3 molécules ont donc été retirées de l'étude.

5. RÉSULTATS

a. Production et caractérisation des magnétites

Les magnétites 1, 2, 3 et 4 ont toutes été produites par HYMAG'IN à partir de leur procédé propre. En résumé, il s'agit de convertir de la poussière de déchet ferreux en magnétite à partir d'une oxydation hydrothermale. Les déchets ferreux proviennent de différents sidérurgistes et présentent des granulométries et chimies différentes. Parmi la quinzaine de magnétites différentes provenant de la conversion de divers déchets ferreux, les quatre sélectionnées ont des particularités physico-chimiques bien différentes. Par soucis de comparaison avec des références, une magnétite commerciale est utilisée comme magnétite 5 tandis que du Bayoxide©, un oxyde de fer actuellement utilisé pour le traitement des eaux arséniées est utilisée comme magnétite 6.

b. Adsorption/ réduction des ETM

D'après BASOL, une base de données des sites pollués du Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, environ 15% des sites pollués contiennent du Pb, 13% du Cr et 10% de l'As. Les autres éléments étudiés ont tous été identifiés comme fréquemment quantifiés pour le support eau par l'Agence de l'Eau.

Pour évaluer les comportements de la magnétite pour l'adsorption des ETM, différentes grandeurs vont être mesurées et utilisées : la capacité d'adsorption massique (en mg de polluant par g de magnétite), la capacité d'adsorption surfacique (en mg de polluant par m² de surface de magnétite) et le taux d'abattement apparent (concentration initiale de polluant - concentration finale / concentration initiale, en pourcentage).

i. Travail exploratoire sur l'arsenic

Choix des paramètres expérimentaux

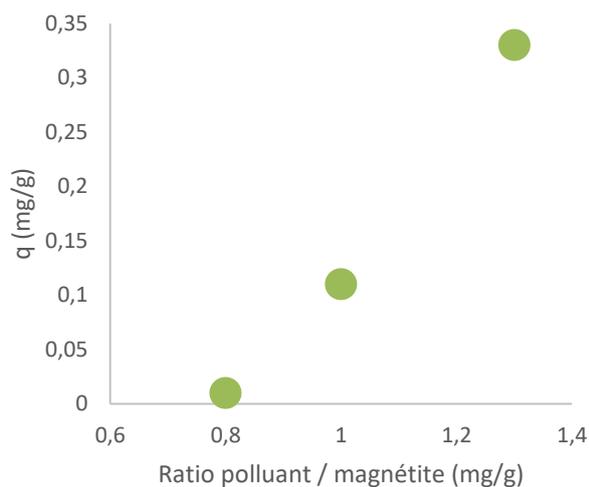


Figure 4 : Capacité d'adsorption massique (mg/g) de l'arsenic en fonction du ratio massique de la quantité de polluant / quantité de magnétite. Pour la magnétite 1 à pH 6. Expérience réalisée en jar test à 200 rpm.

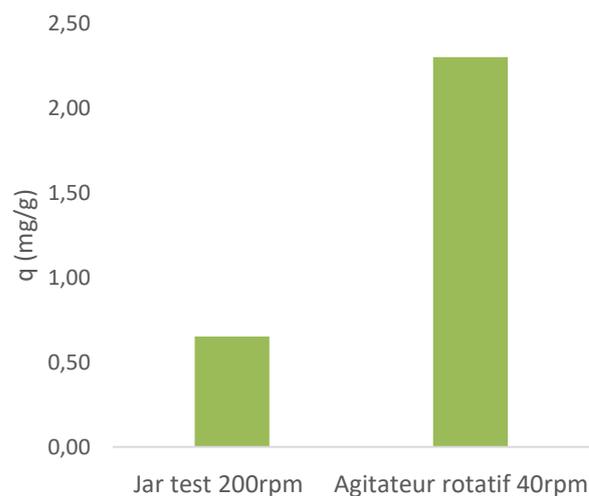


Figure 5 : Capacité d'adsorption massique (mg/g) de l'arsenic en fonction du système d'agitation. Pour la magnétite 1 à pH 6 et un ratio polluant / magnétite de 2 mg/g.

Les Figures 4 et 5 montrent l'importance des paramètres expérimentaux sur les valeurs de capacité d'adsorption massique. Pour comparer l'efficacité des magnétites, il est donc important de conserver les paramètres de concentration de magnétite, concentration en polluant et système d'agitation constants.

Reproductibilité des mesures

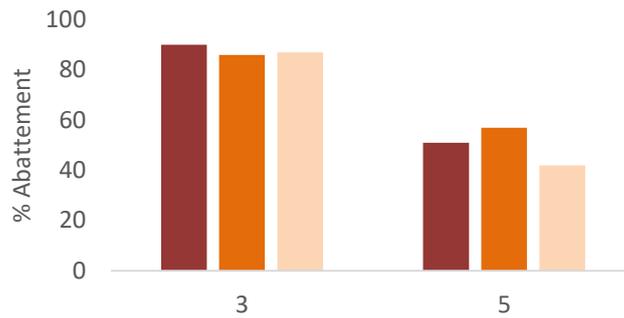


Figure 6 : Taux d'abattement en % obtenus pour 3 réplicas d'adsorption de l'arsenic en suivant la magnétite utilisée, 3 et 5 (commerciale) à pH 2, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic]_i = 20ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

Trois expériences similaires ont été réalisées pour l'adsorption de l'arsenic, et ce pour deux magnétites différentes, l'une produite par HYMAG'IN, la magnétite 3, et l'autre commerciale, la magnétite 5. Les résultats obtenus pour les abattements montrent une erreur expérimentale entre 3 et 5 % pour la magnétite 3 et entre 11 et 21 % pour la magnétite 5.

Comparaison des magnétites pour l'adsorption

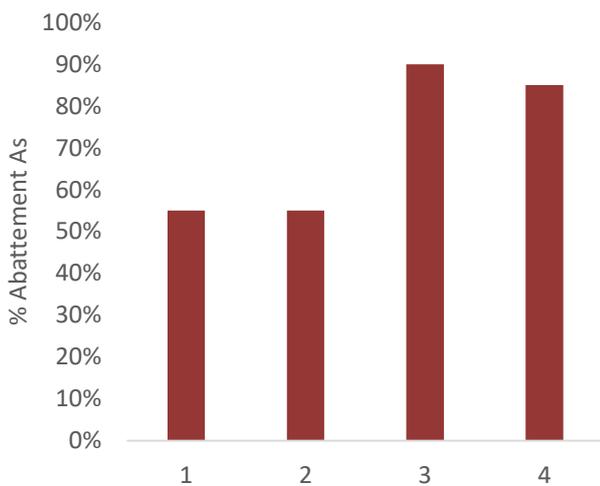


Figure 7 : Taux d'abattement (en %) obtenus pour l'adsorption de l'arsenic en fonction des magnétites HYMAG'IN utilisées, à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic]_i = 20ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

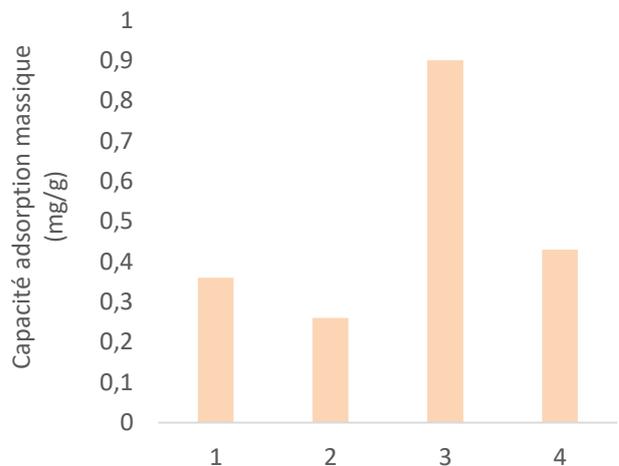


Figure 8 : Capacité d'adsorption massiques obtenues pour l'adsorption de l'arsenic en fonction des magnétites HYMAG'IN utilisées, à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic]_i = 20ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

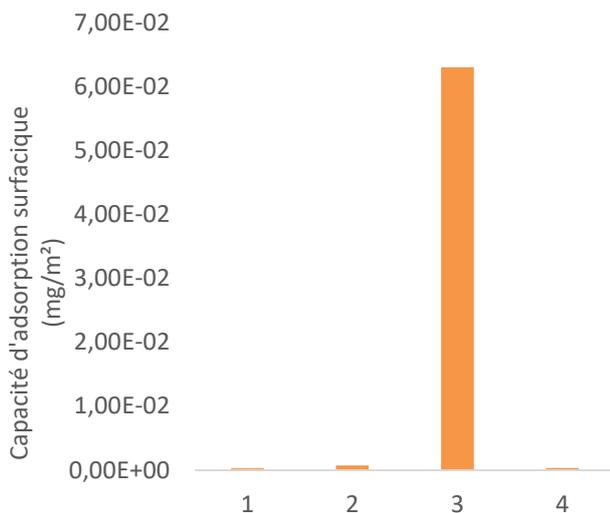


Figure 9 : Capacité d'adsorption surfacique obtenues pour l'adsorption de l'arsenic en fonction des magnétites HYMAG'IN utilisées, à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm, [Arsenic]_i = 20ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

Une expérience identique a été réalisée pour l'adsorption de l'arsenic avec toutes les magnétites HYMAG'IN produites ou utilisées pour ce projet. Les graphiques présentés sur les Figures 7, 8 et 9 présentent les différentes grandeurs importantes pour l'adsorption et permettent de faire des comparaisons rapides entre les différentes magnétites utilisées. Ainsi, il est observable que la magnétite 3 se démarque des autres. Il s'agit en effet de la magnétite présentant le plus fort taux d'abattement de la concentration initiale d'arsenic, avec une élimination de 90% mais également celle qui présente les meilleures capacités d'adsorption massique et surfacique.

La magnétite 3 est donc toute indiquée pour le traitement des polluants par adsorption et sera largement utilisée pour la suite des expériences.

Influence de la concentration en polluant

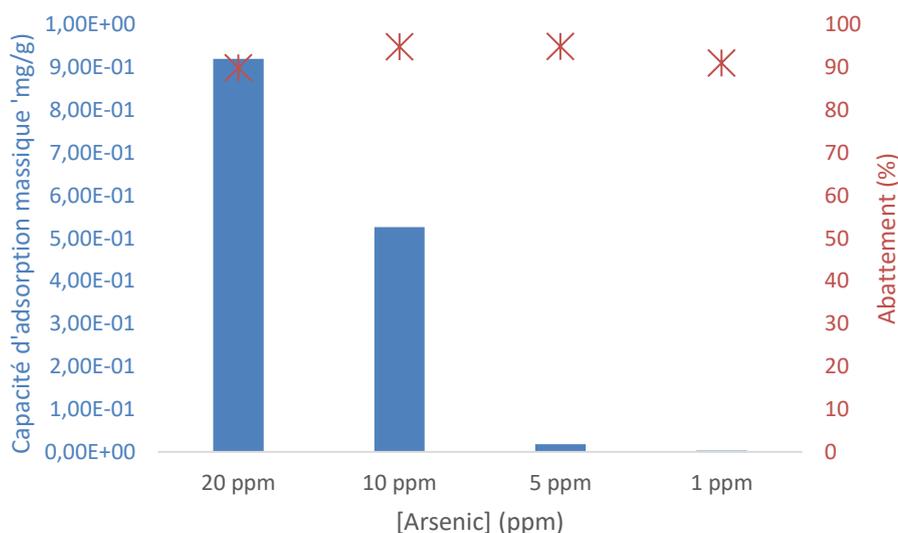


Figure 10 : Capacité d'adsorption massique (axe gauche) et abattements (axe droite) obtenus pour l'adsorption de l'arsenic pour la magnétite 3, à pH 4, en agitateur rotatif 40 rpm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

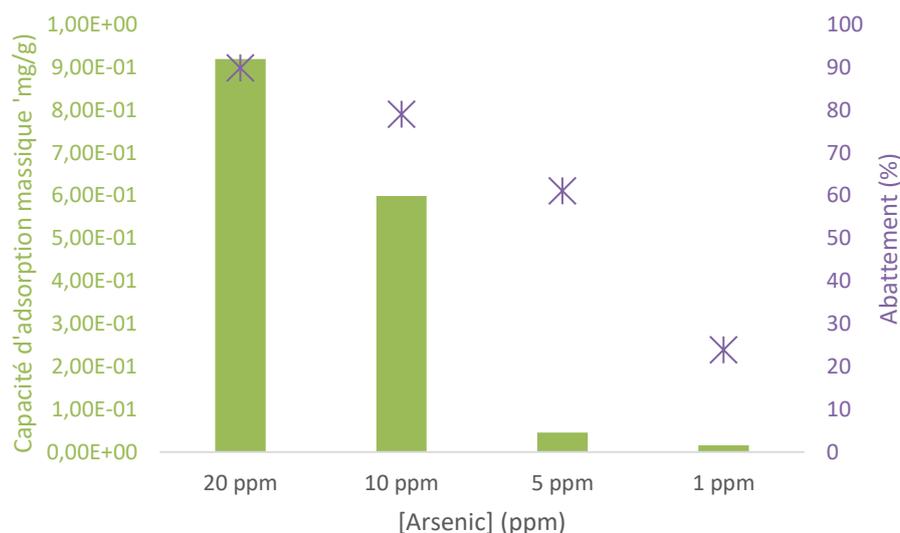


Figure 11 : Capacité d'adsorption massique (axe gauche) et abattements (axe droite) obtenus pour l'adsorption de l'arsenic pour la magnétite 3, à pH 4, en agitateur rotatif 40 rpm ; Ratio [Arsenic]_i/[magnétite]_i = 1 mg/g ; Temps de contact = 1h.

La figure 10 montre qu'avec une concentration en magnétite égale et supérieure à 1g par mg de polluant, l'abattement obtenu pour l'arsenic est similaire quelle que soit la concentration initiale de ce polluant en solution. La capacité d'adsorption correspondante est logiquement diminuée lorsque la concentration en solution diminue. La figure 11 soulève une remarque intéressante : lorsque le ratio de concentration entre la magnétite et l'arsenic est fixe et égal à 1 mg/g, non seulement la capacité d'adsorption diminue en fonction de la concentration mais également l'abattement. Ainsi, pour 20 ppm d'arsenic en solution (et donc 20 g/L de magnétite), un abattement de 90% est obtenu tandis que pour 1 ppm d'arsenic (et 1 g/L de magnétite), l'abattement est seulement de 24%. Pour de faibles concentrations en ETM, il est donc nécessaire d'utiliser une concentration en magnétite plus importante que 1 g/mg de polluant. Il est ainsi intéressant de noter qu'une concentration en magnétite élevée (sous forme de filtre par exemple), devrait permettre d'éliminer des polluants tels que l'arsenic pour des concentrations élevées (eaux industrielles), ou de faibles concentrations (observées dans des eaux de surface).

ii. Adsorption des autres ETM

Les magnétites 1 et 3 ont été sélectionnées à partir du travail exploratoire réalisé sur l'arsenic et ont été testées pour l'ensemble des polluants ETM étudiés dans le cadre de ce projet. L'efficacité de ces magnétites pour l'adsorption des ETM a été étudiée suivant le pH de la solution, les résultats sont ici uniquement donnés en pourcentage d'abattement.

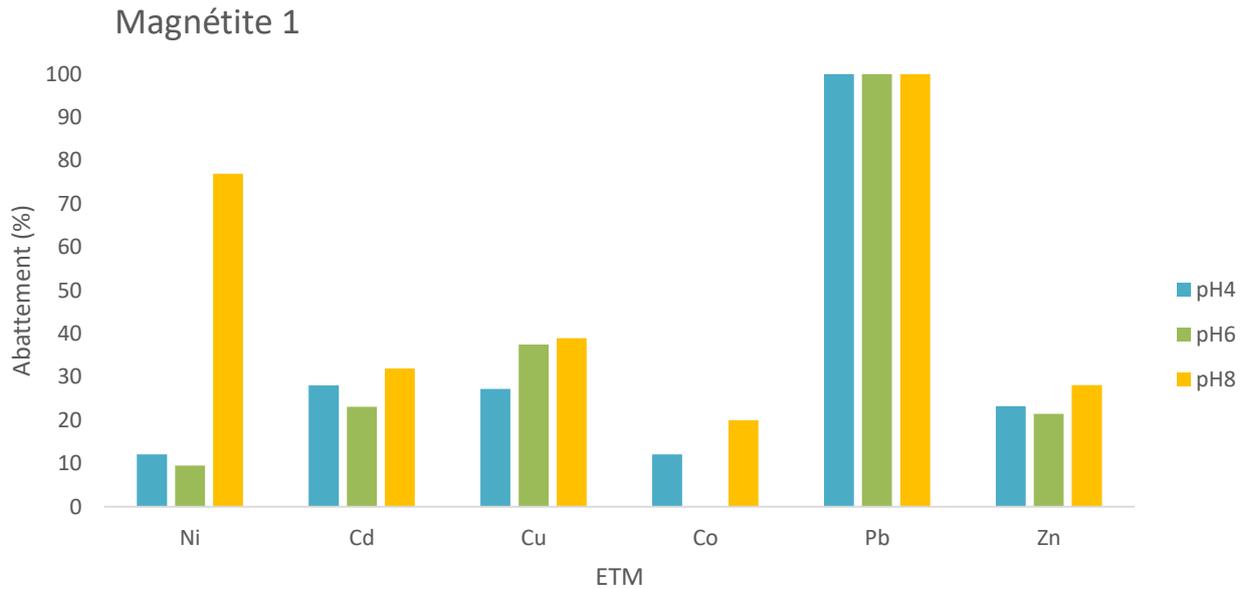


Figure 12 : Pourcentage d'abattement des ETM obtenus pour la magnétite 1, à pH 4, 6 et 8, en agitateur rotatif 40 rpm ; [Arsenic]_i = 20 ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

La figure 12 présente les résultats d'abattement obtenus avec la magnétite 1 vis-à-vis des ETM autres que l'arsenic et ce pour trois valeurs de pH. Ainsi, il est ici intéressant de constater que cette magnétite présente une efficacité d'élimination des ETM supérieure à pH basique. Les abattements obtenus sont néanmoins tous inférieurs à 50% à l'exception du Pb quel que soit le pH et du Ni à pH 8. Il est intéressant de noter qu'aucune adsorption n'a été observée pour le Co à pH 6.

Sur la figure 13, les mêmes essais ont été réalisés pour la magnétite 3. Pour le Ni et le Co, les efficacités obtenues sont supérieures à celles de la magnétite 1 mais présentent la même tendance. Cette magnétite permet de plus une très bonne élimination des éléments Cu, Pb et Zn quel que soit le pH et Ni à pH 8.

La figure 14 permet de mettre en concurrence la magnétite 3 vis-à-vis de son efficacité d'élimination des ETM présents en solution. Ainsi, par rapport à la magnétite 5, achetée dans le commerce, la magnétite 3 présente un pourcentage d'abattement systématiquement plus élevée, à l'exception du Pb qui est totalement abattu quelle que soit la magnétite utilisée. Notons que la magnétite 3 présente une efficacité d'élimination de l'arsenic équivalente à celle de la magnétite 6 (Bayoxide®), et ce malgré la grande différence de surface spécifique de ces produits.

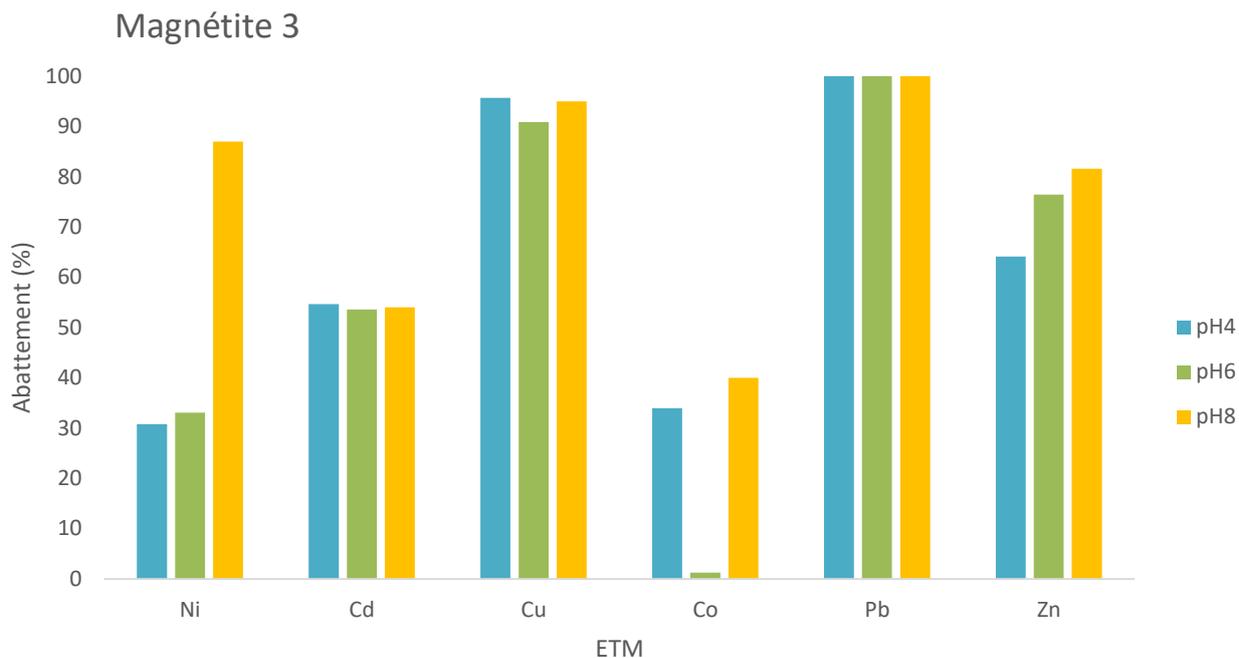


Figure 13 : Pourcentage d'abattement des ETM obtenus pour la magnétite 3, à pH 4, 6 et 8, en agitateur rotatif 40 rpm ; [Arsenic]_i = 20 ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

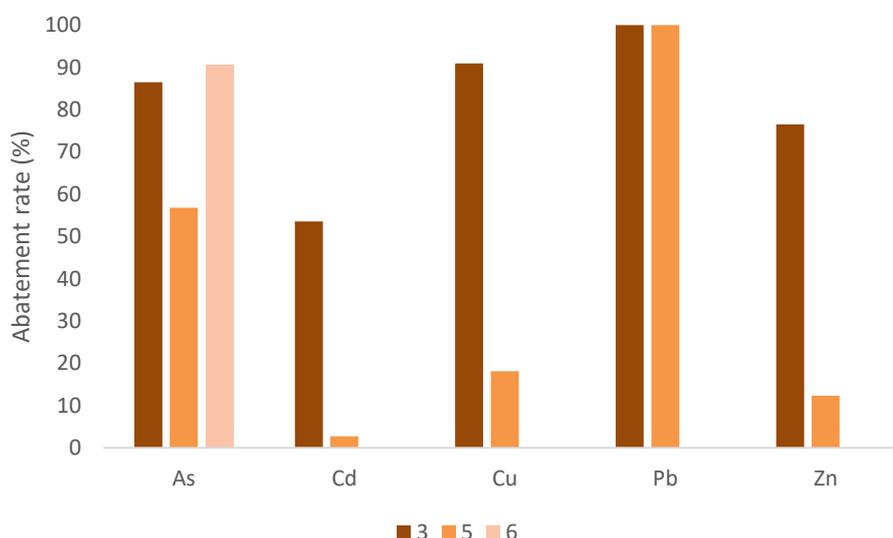


Figure 14 : Pourcentage d'abattement des ETM obtenus pour la magnétite 3, 5 et 6 à pH 6, en agitateur rotatif 40 rpm ; [Arsenic]_i = 20 ppm ; [magnétite]_i = 20 g/L ; Temps de contact = 1h.

Toutes les matrices utilisées précédemment sont des matrices eaux simples. Un seul polluant est présent en solution et étudié. La figure 15 présente l'évolution cinétique des concentrations en arsenic et cuivre pour les magnétites 1, 2 et 4 lorsque ces deux polluants sont présents en solution. Il est ainsi intéressant d'identifier qu'une compétition entre les éléments a lieu malgré le très large excès en magnétite utilisée. Cette compétition semble différer d'une magnétite à l'autre. En effet, pour la magnétite 1, le premier élément à être éliminé est le cuivre au contraire des magnétites 2 et 4. Il est ici

probable que le cuivre puisse être adsorbé par le silicium présent dans ce produit. Ainsi, dans le cas d'un effluent réel, contenant plusieurs ETM, une étude cinétique sera nécessaire afin d'identifier les éléments préférentiellement adsorbés.

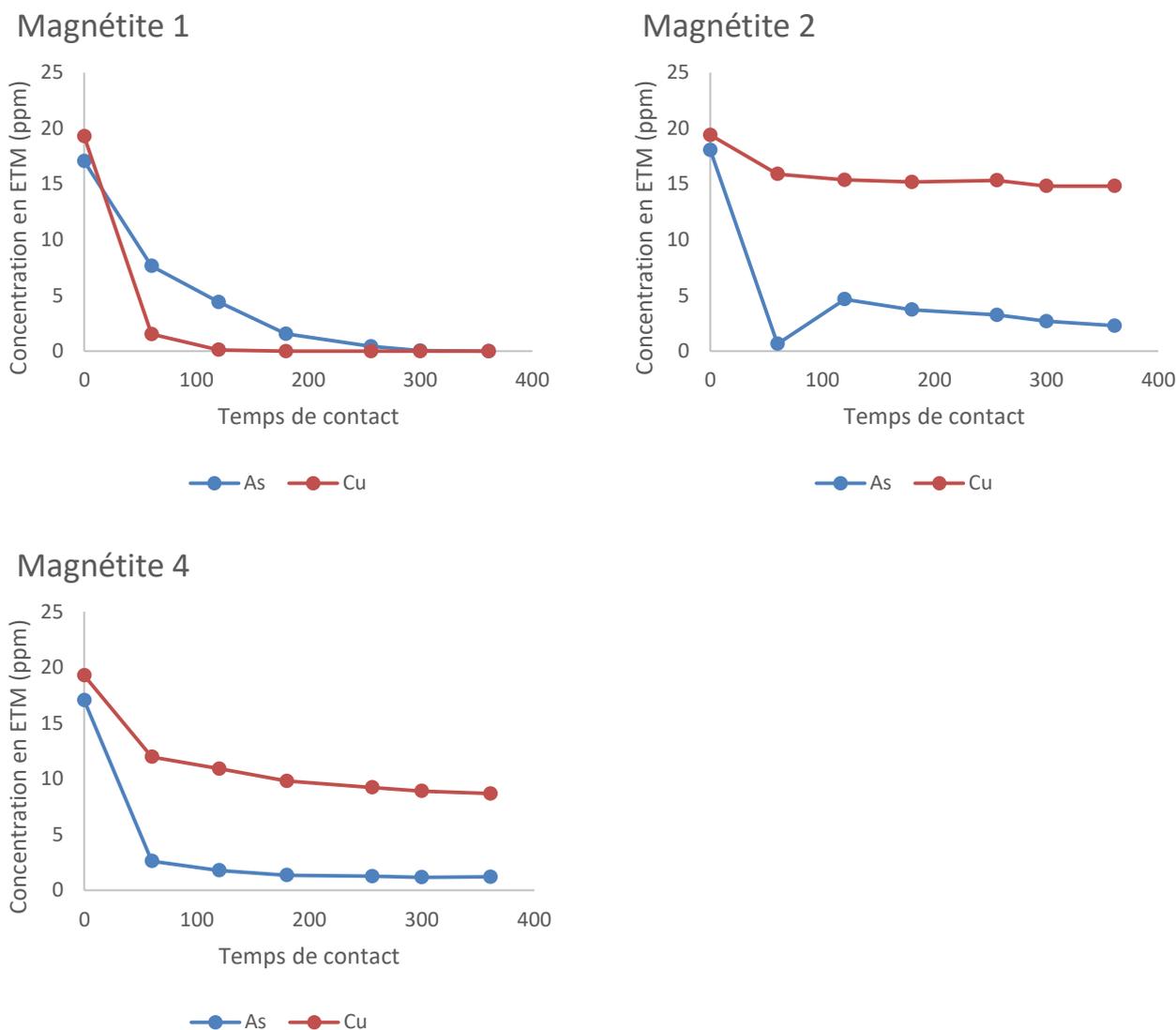


Figure 15 : Évolution cinétique des concentrations en As et Cu lorsqu'ils sont dans la même solution pour les magnétites 1, 2 et 4, à pH 6, en jar test 200 rpm ; [Arsenic]_i = 25 ppm ; [Cuivre]_i = 25 ppm ; [magnétite]_i = 35 g/L.

iii. Le cas particulier du Chrome et la réduction du Chrome VI

Le chrome a été étudié séparément des autres éléments en raison de sa particularité due à son état d'oxydation. En effet, le chrome peut être retrouvé dans des effluents sous une forme hexavalente (VI), très cancérigène, et trivalente (III), beaucoup moins toxique et problématique. La magnétite, par sa structure, a la capacité de réduire des espèces chimiques tout en s'oxydant en Fe_2O_3 (maghémite). Ainsi, une solution de Cr(VI) a été réalisée et des essais d'élimination ont été conduits en analysant la quantité de Cr(VI) en solution mais également la quantité de Cr total, afin de mettre en évidence une éventuelle réduction du chrome.

Ainsi, la figure 16 présente les résultats obtenus pour les différentes magnétites, après 1h de mise en contact. La magnétite 2 ne permet pas d'abattre le chrome présent en solution, la concentration importante de Cr(VI) encore présente en solution indique que seul 10% du Cr(VI) a été réduit en Cr(III). La magnétite 3, quant-à-elle, permet d'abattre totalement le Cr(VI). Il est difficile de dire si le Cr(VI) a été réduit ou adsorbé. La magnétite 4 permet de réduire totalement le Cr(VI) présent en solution, il reste néanmoins environ 50% de chrome en solution sous la forme de Cr(III). La magnétite 5, issue du commerce, permet d'abattre 65 % du chrome mais n'est pas très efficace en réduction puisque plus de 80% du chrome encore présent en solution est sous la forme de Cr(VI). Ainsi, une nouvelle fois, la magnétite 3 présente une bien meilleure efficacité d'élimination du chrome vis-à-vis des autres magnétites HYMAG'IN mais aussi de la magnétite commerciale.

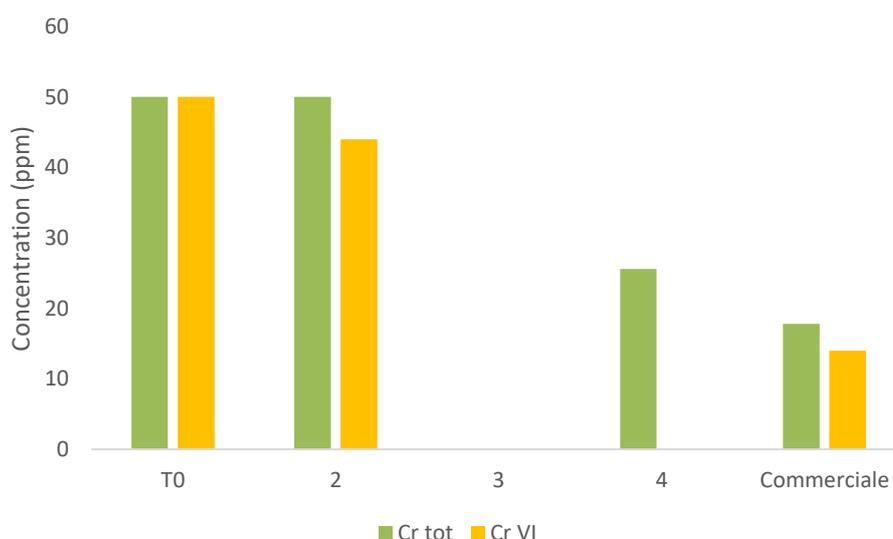


Figure 16 : Évolution cinétique des concentrations en Chrome (total et chrome VI) pour les magnétites 2, 3, 4 et 5 à pH 2, en agitateur rotatif 40 rpm ; $[Cr(VI)]_i = 50$ ppm ; $[magnétite]_i = 50$ g/L ; Temps de contact : 1h.

iv. Désorption des ETM

Une fois utilisée pour l'adsorption, le devenir des magnétites et polluants est une question récurrente. Parmi les pistes envisagées, la réalisation d'une désorption, qui permet de réaliser une nouvelle adsorption, est la solution étudiée ici. Une fois la première adsorption réalisée dans un pH acide, les magnétites sont récupérées et mises en contact avec une solution basique. On utilise ici la propriété des magnétites à présenter une surface chargée positivement ou négativement suivant les valeurs de pH. Si une espèce est adsorbée par physisorption (liaisons faibles) en pH acide, elle subit une désorption lorsque la magnétite, plongée dans une solution basique, verra sa surface chargée à l'opposé de sa charge initiale. Arbitrairement, il a été décidé de réaliser cette expérience à pH acide, correspondant ainsi à une adsorption, par physisorption, des anions tels que l'arsenic et le chrome VI sur la surface de la magnétite alors chargée positivement.

Ainsi la figure 17 présente les concentrations obtenues en solution pour les différentes étapes suivant les ETM. L'adsorption 1 (pH 3) montre un abaissement de la concentration pour tous les ETM, relativement en accord avec les résultats obtenus dans les sections précédentes. L'étape de désorption (pH 14) montre que, parmi les ETM éliminés de la solution initiale, seuls l'arsenic et le chrome sont retrouvés en solution. Ainsi, l'arsenic et le chrome hexavalent seraient, en partie, adsorbés par physisorption. Les volumes utilisés pour l'adsorption et la désorption étant égaux, il est possible d'observer qu'environ 90% de la quantité d'arsenic adsorbée est désorbée à pH 14 alors que seulement 4 % de la quantité en chrome est désorbée. Les résultats précédemment obtenus pour la réduction du Cr(VI) par les magnétites (c.f. b.iii), va dans le sens d'une adsorption uniquement du Cr(VI) par la magnétite 3. Notons également qu'à l'issue de la première adsorption, le pH de la solution était de 8, due à la dissolution partielle des magnétites. Un pH aussi élevé est probablement responsable de la précipitation du cuivre et du zinc, ce qui expliquerait également pourquoi ces espèces chimiques ne sont pas retrouvées en solution avec la phase de désorption.

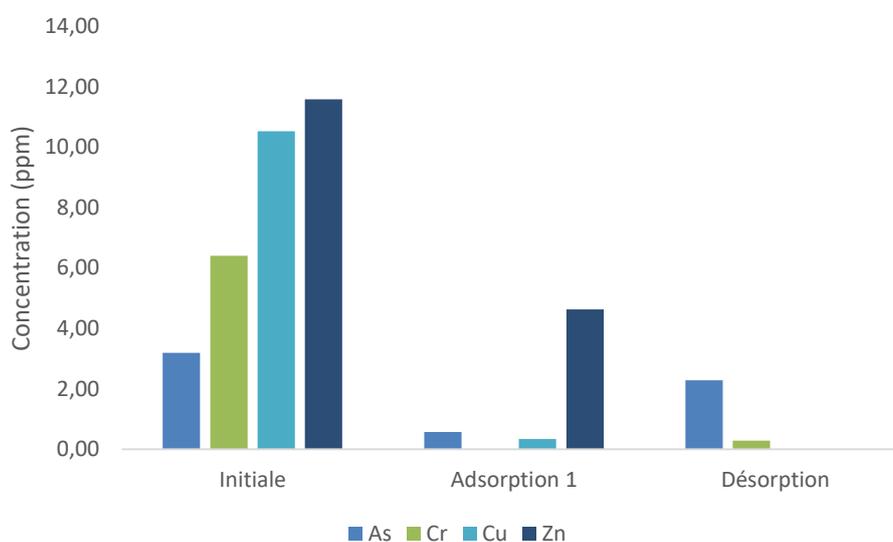


Figure 17 : Concentrations obtenues pour les cycles d'adsorption (pH=3)/désorption (pH 14) d'un cocktail d'As, Cr(VI), Cu et Zn pour la magnétites 3 , en agitateur rotatif 40 rpm ; [magnétite]_i = 40 g/L ; Temps de contact : 1h.

v. Bilan général sur Adsorption/ réduction des ETM

Au regard des résultats obtenus, la magnétite 3 est de loin le matériau le plus performant pour éliminer les éléments traces métalliques ciblés dans cette étude. Dans une perspective de traitement à grande échelle, de multiples paramètres sont à déterminer, la concentration en magnétite est un paramètre clé qui définit le taux d'élimination effectif du polluant. Le pH joue également un rôle pouvant s'avérer important, notamment en raison de la précipitation possible des espèces en solution. Des tests préliminaires sont indispensables pour vérifier d'éventuels effets de compétitions entre les métaux. Ces résultats sont à valider sur des matrices complexes.

La désorption est une première approche permettant d'envisager un recyclage chimique des magnétites. Il convient néanmoins de vérifier que les magnétites peuvent à nouveau adsorber les métaux ciblés. Par la suite, il sera nécessaire de déterminer le nombre de cycle adsorption/désorption maximale envisageable.

c. Procédés d'oxydation avancée pour l'élimination des micropolluants organiques

i. Procédé Fenton hétérogène

Principe

Le principe de traitement est basé sur la production de radicaux oxygénés très réactifs qui vont attaquer les molécules organiques. Le procédé Fenton met en jeu la réaction d'oxydo-réduction entre le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} et H_2O_2 . Il a pour effet de produire deux types de radicaux, $HO\bullet$ et $HOO\bullet$. La réaction de production du $HOO\bullet$ a pour effet de régénérer le Fe^{2+} ce qui en fait un procédé autoalimenté. La magnétite est utilisée ici pour apporter les ions Fe^{2+} .

L'élimination des polluants organiques par les réactions de Fenton est généralement optimale à un pH légèrement inférieur à 3. A pH élevé, l'ion ferrique précipite sous forme d'hydroxyde ferrique et à un pH inférieur, la réaction de Fe^{3+} avec H_2O_2 n'a pas lieu. La réaction est donc fortement limitée. L'utilisation de magnétite permet de parer ces limites et d'envisager des réactions Fenton à des pH plus élevés.

Choix de la magnétite et du pH

La société HYMAG'IN a synthétisé et caractérisé quatre magnétites différentes. Trois de ces magnétites sont testées dans un premier temps sur l'ibuprofène. Cette molécule a déjà fait l'objet d'une étude par oxydation avancée UV/ H_2O_2 au sein du laboratoire DEEP INSA (Cédat et al., 2016). A une concentration initiale d'1 mg/L, elle est dégradable par oxydation avancée à hauteur de 70% ($1000 \text{ mJ/cm}^2 + 30 \text{ mg/L } H_2O_2$). Ces résultats constituent une base de comparaison pour évaluer le traitement Fenton en présence de magnétite. De façon générale, la dégradation des molécules étudiées suit une cinétique de pseudo ordre 1 (Figure 18).

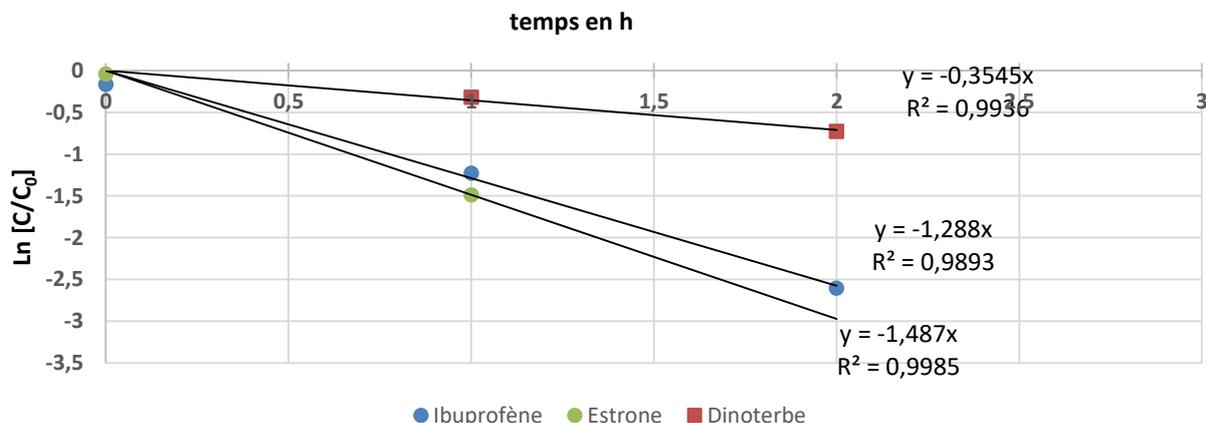


Figure 18 : Exemple de cinétique obtenue lors d'un traitement Fenton (composés en mélange).

La

Figure 19 présente l'effet du traitement Fenton sur l'ibuprofène (1 mg/l) à pH 5 ou 7 en présence de magnétite 1 ou 2 (1 g/L) et de peroxyde d'hydrogène (40 m/l). L'abattement est négligeable pour l'ensemble des pH avec la magnétite 1. En revanche, la magnétite 2 permet d'abattre environ 20% d'ibuprofène à pH 7 et 70% à pH 5 au bout de 4 h de traitement (200 rpm). En présence de magnétite 2 et d'un pH légèrement acidifié, le traitement Fenton permet d'atteindre des abattements similaires au traitement UV/ H_2O_2 .

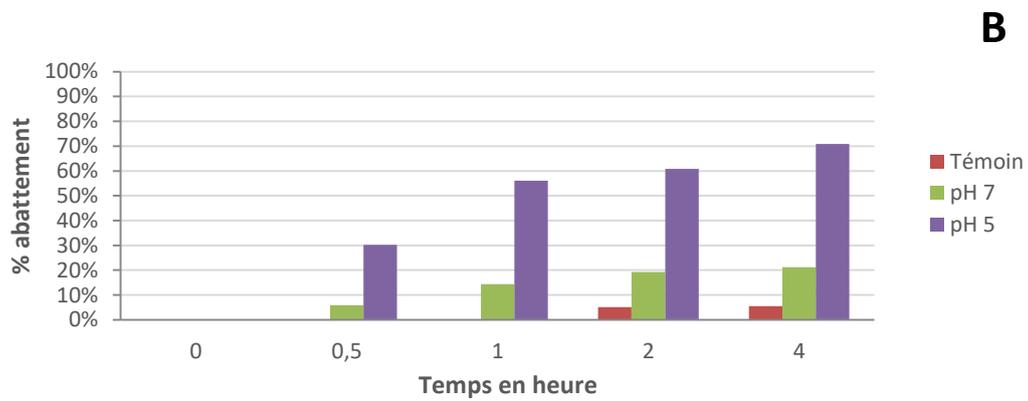
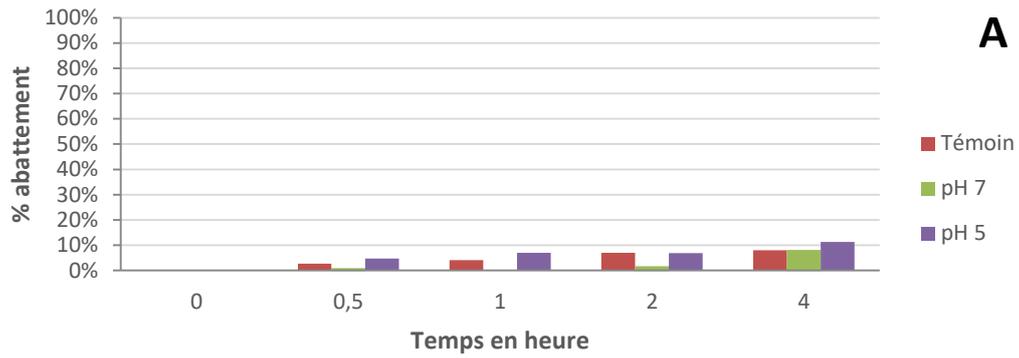
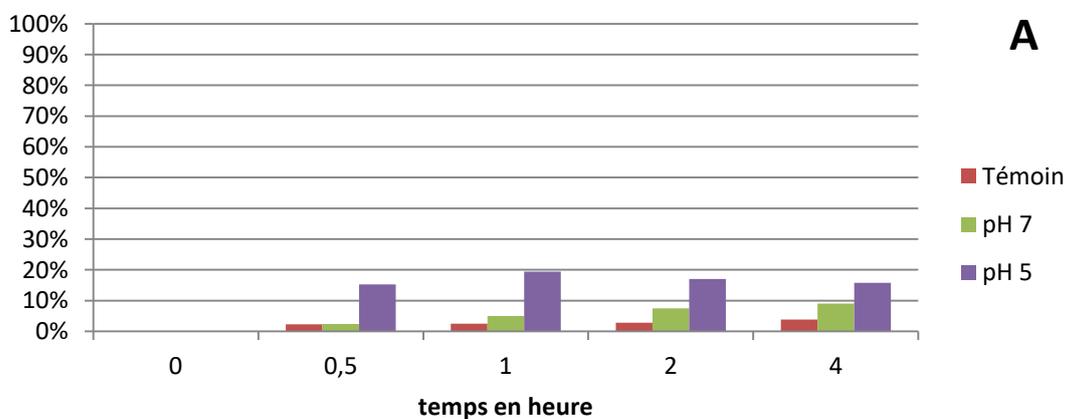


Figure 19 : Abattement de l'ibuprofène (1 mg/L) par procédé Fenton hétérogène à différents pH en présence de la Magnétite 1 (A) et de la Magnétite 2 (B) (1g/L)

La

Figure 20 présente les résultats obtenus avec le dinoterbe pour les mêmes paramètres de traitement que précédemment (magnétite 1 ou 2 à 1 g/L, pH 5 ou 7, $H_2O_2 = 40$ mg/L). Les taux d'abattement obtenus à pH 5 avec la magnétite 1 (environ 20%) restent très faibles par rapport à ceux obtenus avec la magnétite 2. La magnétite 2 reste toujours la plus performante à pH 5 avec des taux d'abattement de l'ordre de 50% au bout de 4h de traitement.



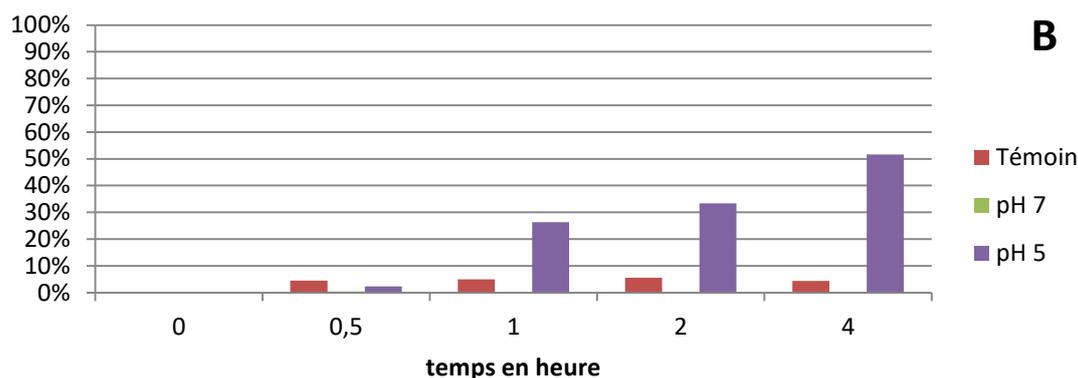


Figure 20 : Abattement du Dinoterbe (1 mg/L) par procédé Fenton hétérogène à différents pH en présence de la Magnétite 1 (A) et de la Magnétite 2 (B) (1g/L)

Deux phénomènes principaux peuvent expliquer la dégradation des molécules cibles. Le premier dépend de la capacité de la magnétite à libérer des ions Fe^{2+} dissous. Ce phénomène se rapproche du Fenton homogène classique mais a généralement des cinétiques beaucoup plus lentes (quelques heures voire quelques jours) (Munoz et al., 2015). Le second repose sur la production de radicaux à la surface de la magnétite avec une cinétique beaucoup plus rapide.

La magnétite 2 est susceptible de libérer plus d'ion Fe^{2+} à un pH légèrement acidifié qui permettront d'activer le peroxyde d'hydrogène. Néanmoins la cinétique de dégradation rapide semble montrer que l'autre phénomène se produit en concomitance.

Sur la base de ces résultats, il est proposé de sélectionner la magnétite 2 et un pH de 5 pour la poursuite des expérimentations sur des solutions de polluants en mélange.

Validations du traitement Fenton sur les molécules cibles en mélanges

La

Figure 21 montre les abattements obtenus après traitement Fenton pour les 3 molécules modèles en mélange (IBU=EST=DIN= 1mg/L). Les taux d'abattement de l'Ibuprofène (70%) et du Dinoterbe (50%) sont similaires à ceux obtenus lorsque ces molécules sont en monocomposés. Ces résultats semblent montrer qu'il n'y a pas de compétition entre ces deux molécules pour les radicaux hydroxyles.

Au regard de la littérature, les taux d'abattements obtenus après traitement fenton pour l'ibuprofène sont très prometteurs. En effet, les cinétiques de dégradation obtenues par exemple par Sabri et al. (2012) sont beaucoup plus lentes que dans la présente étude (environ 50% d'abattement après 2 jours pour $[H_2O_2] = 10 \text{ mM} + [Fe_3O_4] = 1 \text{ g/L}$, $pH \approx 6$).

Sun et al. (2013) ont également étudié la dégradation de la carbamazépine (CBZ) et de l'ibuprofène (IBU) (15 mg/L) par Fenton hétérogène. Dans les conditions optimales (1.84 g/L de Fe_3O_4 , 20.4 g/L H_2O_2 et pH 7), ils dégradent 86% de CBZ et 83% d'IBU. Ils déduisent que la formation des radicaux hydroxyles provient de la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface des nanoparticules de magnétites. Si les taux d'abattement sont intéressants, la concentration en H_2O_2 est près de 50 fois plus importante que dans cette étude et le temps de traitement atteint 12h.

Serrano et al.(2019) montrent qu'il est possible de dégrader 7 produits pharmaceutiques (présents dans la liste de vigilance européenne : E1, E2, EE2, 3 antibiotique et le diclofénac). En présence de 0,2 g/L de magnétite et d'environ 6 mg/L d' H_2O_2 (pH=5), il suffit d'environ 90 min pour dégrader entièrement E1 à 25 degrés. Ils montrent également l'influence de la température. Plus elle est importante, plus la dégradation est rapide. Ces résultats montrent le potentiel du Fenton hétérogène mais l'importance des paramètres de traitement en fonction de la matrice et des concentrations initiales en polluants.

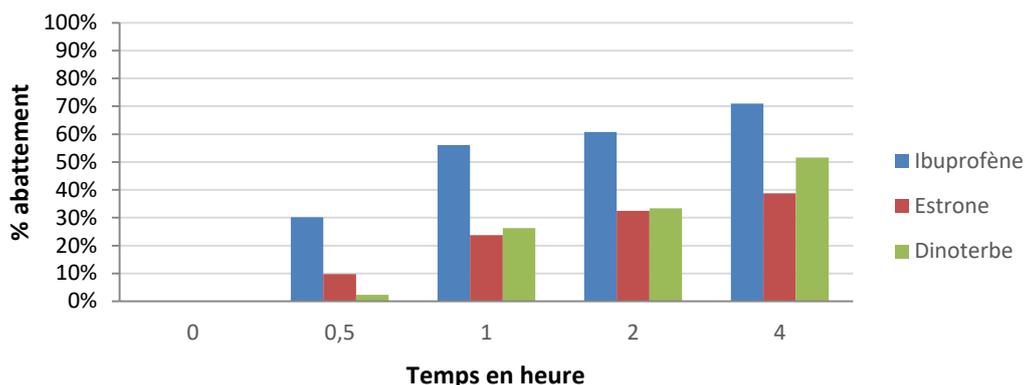


Figure 21 : abattement de 3 molécules cibles (1 mg/L) par traitement Fenton (Magnétite 2 = 1 g/L + 40 mg/L H₂O₂; pH=5)

L'expérimentation précédente (1mg/L de magnétite 2 + 40 mg/L d'H₂O₂ à pH 5) a été à nouveau menée avec un nouveau lot de magnétite 2 fournie par la société HYMAG'IN (Figure 22). De façon intéressante, les taux d'abattement obtenus sont très supérieurs à ceux obtenus auparavant : l'estrone est totalement éliminée en 2h alors que son taux d'abattement n'était que de 30% sur cette même durée lors de l'expérience précédente. Le taux de dégradation de l'Ibuprofène passe de 60 à 80% et celui du Dinoterbe de 30% à 50%. A l'heure actuelle, cette amélioration n'est pas expliquée. Si l'on part du principe que le rapport Fe(II)/Fe(III) joue un rôle important dans l'efficacité du traitement, il est nécessaire de comparer ce rapport entre les deux lots de magnétite 2. D'autre part, la température n'est pas contrôlée lors des expérimentations (température de la salle). Au regard de l'étude de Serrano et al. (2019) il conviendrait de vérifier l'impact de ce paramètre sur le traitement.

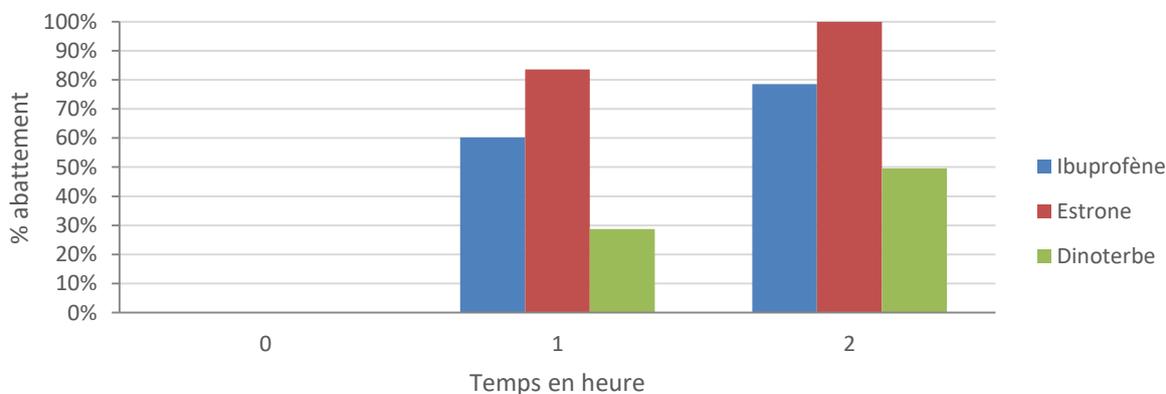


Figure 22 : abattement de 3 molécules cibles (1 mg/L) par traitement Fenton (Magnétite 2 = 1 g/L + 40 mg/L H₂O₂; pH=5). Second lot de magnétite 2

La magnétite 3 a été testée uniquement à pH 5 (Figure 23). Les taux d'abattements sont très faibles par rapport à la magnétite 2. Le maximum atteint est de 20% pour l'estrone après deux heures de traitement

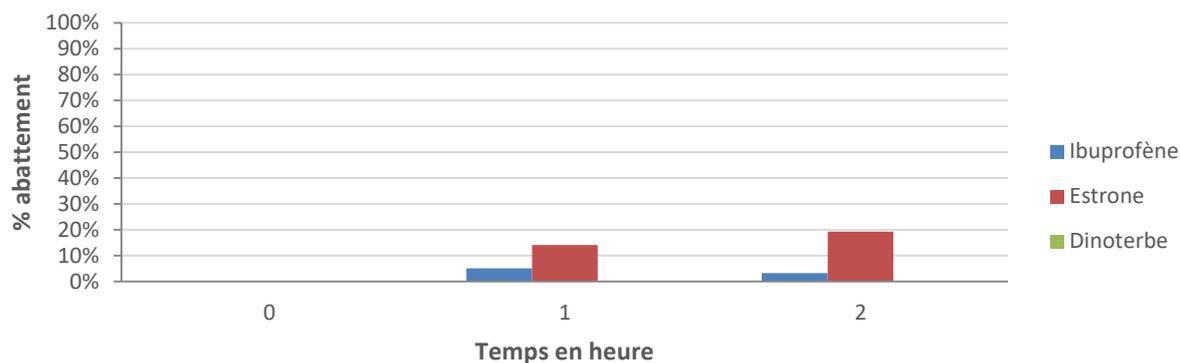


Figure 23 : abattement de 3 molécules cibles en mélange (1 mg/L) par traitement Fenton (Magnétite 3 = 1 g/L + 40 mg/L H₂O₂ ; pH=5).

L'efficacité du traitement à base de magnétite 2 repose donc soit sur l'activation du peroxyde d'hydrogène par le fer dissous dans le milieu, soit par l'activation du peroxyde d'hydrogène à la surface de la magnétite (Rahim Pouran et al., 2015). Une combinaison des deux est également envisagée. Néanmoins, l'analyse de la composition en fer dissous laisse penser que le premier phénomène est dominant. Une troisième possibilité est possible : l'adsorption des contaminants à la surface de la magnétite.

Essais d'adsorption

La magnétite 2 a été étudiée pour ses propriétés d'adsorption à 1 g/L et 50 g/L. Pour cela, les polluants en monocomposés ont été mis en contact avec la magnétite à pH 5 et 7 et sur une durée de 4 h sans H₂O₂.

Les résultats ne montrent aucun phénomène d'adsorption quels que soient les paramètres utilisés. Cela confirme que le phénomène d'abattement des polluants cibles est dû à la génération de radicaux hydroxyles.

Effet de la concentration en magnétite et en H₂O₂

Des essais complémentaires sur l'ibuprofène ont été menés pour valider la concentration optimale en magnétite et en peroxyde d'hydrogène.

La Figure 24 présente les abattements obtenus pour 5 concentrations en magnétite (0 à 20 mg/L) à pH 5 sur l'ibuprofène. La concentration optimale observée se situe à 1 g/L avec un abattement de l'ordre de 70 %. Au-delà, l'abattement diminue pour atteindre un plateau proche de 50 % d'abattement. Cette concentration optimale dépend des conditions expérimentales mais reste dans la même gamme que celle généralement utilisée dans d'autres études (tableau 3).

Ce résultat peut probablement s'expliquer par la capacité de la magnétite à libérer du fer dissous. En dessous d'une certaine concentration, il n'y a pas suffisamment d'ions Fe²⁺ pour permettre une réaction Fenton efficace et générer suffisamment de radicaux hydroxyles. Lorsque la concentration en magnétite est trop importante, il y a une limitation de la réaction aux concentrations élevées en oxyde de fer. Ce phénomène, a déjà été rapportée (Xue et coll., 2009 ; Rusevova et coll., 2012) et attribuée au piégeage des radicaux hydroxyles par la surface de l'oxyde.

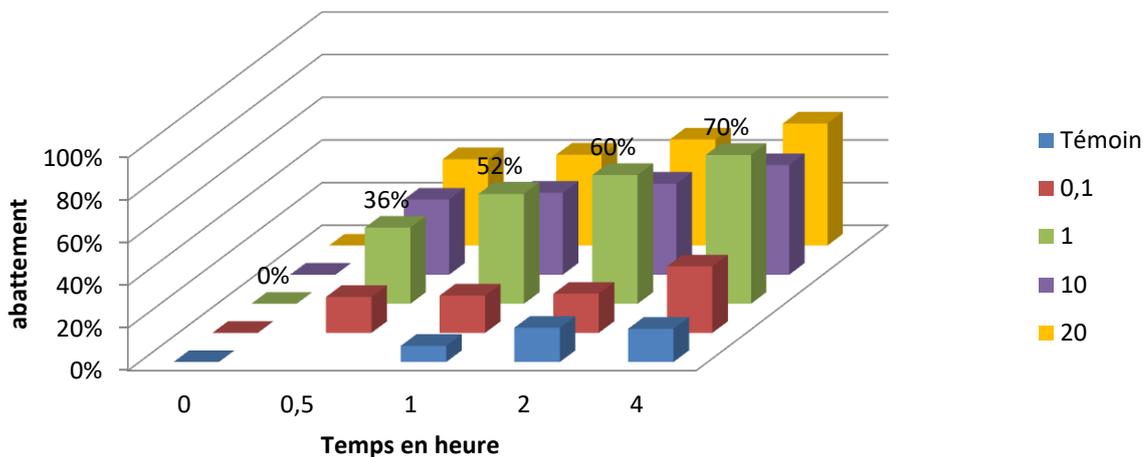


Figure 24 : effet de la concentration en magnétite sur l'abattement de l'ibuprofène (1 mg/L) à concentration constante en oxydant ($H_2O_2= 40$ mg/L)

La Figure 25 compare l'efficacité d'abattement des 3 molécules en mélange en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène après 1 ou 2 h de traitement. Le second lot de magnétite 2 a été utilisé ici. Les résultats montrent qu'une concentration de 40 mg/L permet de dégrader 80% d'ibuprofène, près de 100% d'estrone et 50% de dinoterbe en 1 heure. Après 2h de traitement, l'ibuprofène et l'estrone ne sont plus détectés et l'abattement du dinoterbe atteint 80%. Il s'agit des meilleurs abattements obtenus jusqu'à maintenant. Les essais ne permettent pas de déterminer précisément l'origine de cette amélioration (+ 20 à + 30 %). Il conviendrait de valider ces résultats par un triplicat afin de vérifier si la variabilité provient du matériau lui-même ou bien d'autres paramètres expérimentaux peu ou pas contrôlés (température, évaporation...).

La Figure 25 montre également que l'augmentation de la concentration en H_2O_2 jusqu'à 100 mg/L à peu d'effet sur l'abattement des molécules cibles. A partir de 250 mg/L, on observe une diminution de l'efficacité de traitement. Ce phénomène est bien connu. En effet, au-delà d'une certaine concentration en peroxyde d'hydrogène, ce dernier agit lui-même comme un inhibiteur de radicaux hydroxyles.

Au regard de ces résultats, une concentration maximale de 40 mg/L d' H_2O_2 est préconisée pour le traitement Fenton dans ces conditions expérimentales. Néanmoins, une concentration inférieure pourrait également donner de très bons résultats et devrait être testées afin de réduire les coûts de traitement liés à l'oxydant.

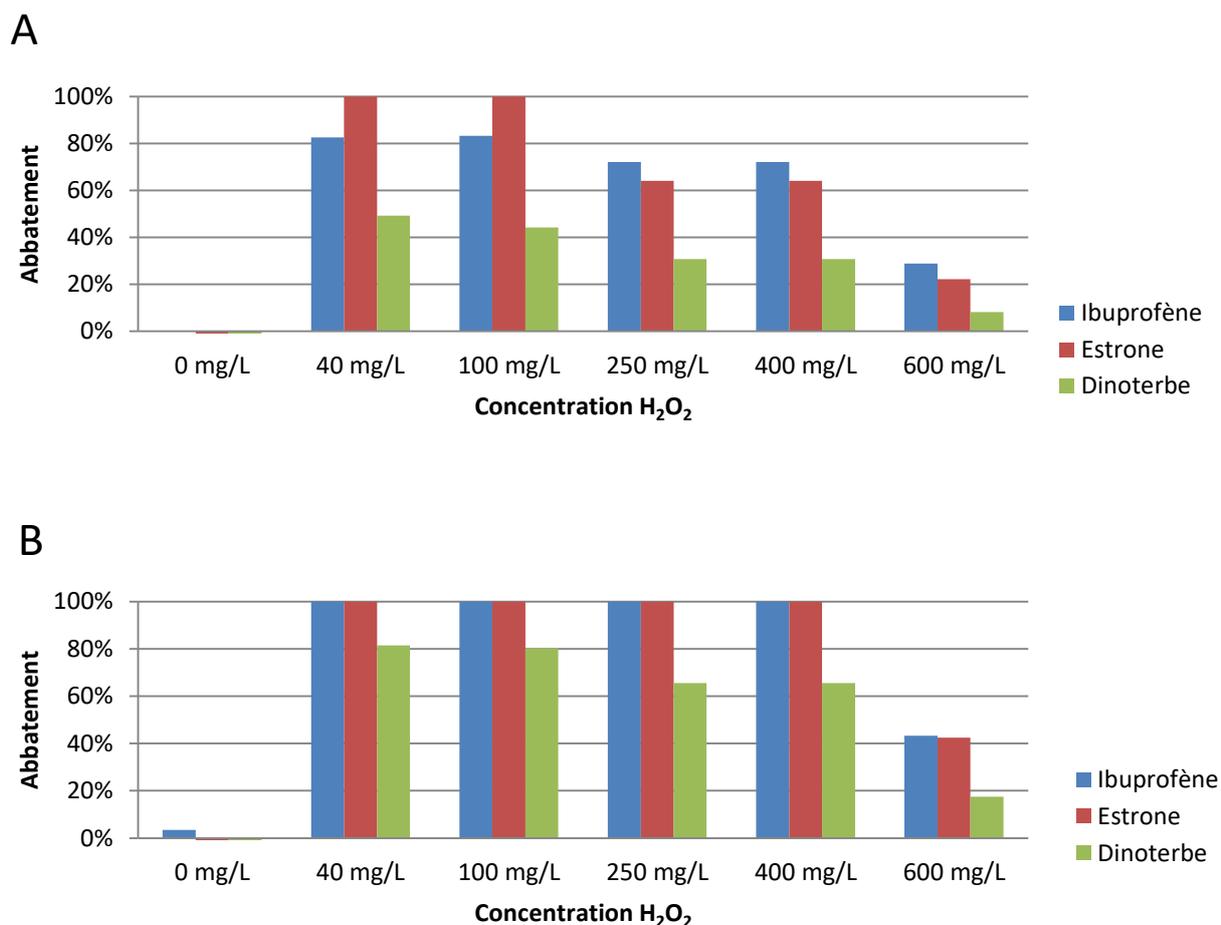


Figure 25 : Effet de la concentration en H₂O₂ sur l'abatement des 3 molécules en mélanges après 1h (A) ou 2 h (B) de traitement (magnétite 2= 1 g/L)

Conclusion

Ces résultats montrent le potentiel de la magnétite 2 comme catalyseur dans la dégradation de molécules organiques par Fenton hétérogène. Si les mécanismes de la dégradation restent à valider, Un pH légèrement acide permet d'obtenir des taux de dégradation intéressants dans une échelle de temps rapide par rapport au Fenton classique. Une concentration en magnétite de l'ordre du g/L est préconisée. Cette étude souligne également l'importance de l'homogénéité du matériau qui peut avoir des répercussions sur l'efficacité du traitement. Pour éclaircir les paramètres clés de traitement, il conviendrait de comparer ces résultats avec une magnétite commerciale possédant un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ maximal.

ii. Procédé photo Fenton

Principe

La limite de la réaction Fenton est principalement due à la formation des ions Fe^{3+} . L'une des solutions pour améliorer la réaction est de réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} . Cette réaction est généralement lente mais peut être accélérée par irradiation UV. D'autre part, d'autres mécanismes de productions de radicaux hydroxyles interviennent lors du procédé photoFenton comme illustré dans la Figure 26 par Haddou (2010). La production de radicaux hydroxyles est donc augmentée et permet alors de dégrader les molécules organiques cibles. Cette étude propose de vérifier ces hypothèses en utilisant la magnétite 2 comme catalyseur.

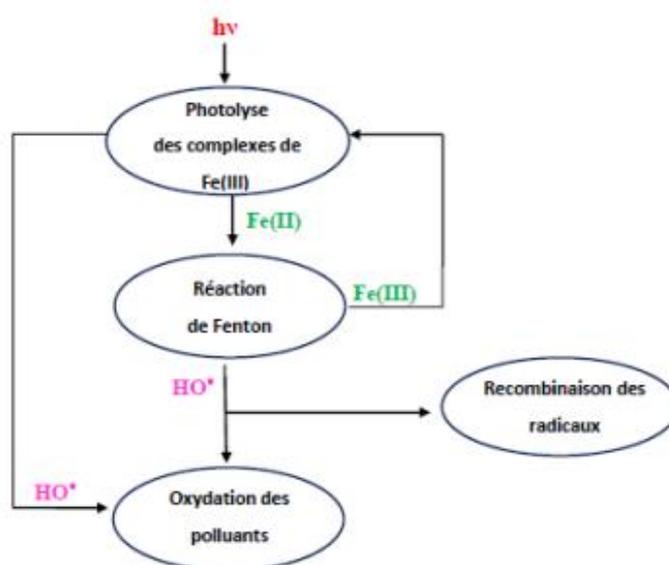


Figure 26 : Principe de la réduction photo Fenton (Haddou (2010))

Il est également proposé de comparer le procédé photoFenton (à base de magnétite 2) et le procédé UV/ H_2O_2 . Le procédé UV/ H_2O_2 a été largement étudié pour le traitement de diverses molécules organiques (Cédât et al., 2016). Procédé simple et robuste, ses principales limites sont les coûts énergétiques et la consommation en oxydant. La limitation de ces coûts est déterminante pour le choix d'un procédé de traitement.

Effet de la magnétite à intensité UV maximale

L'étude repose sur des essais préalables réalisés au sein de l'INSA de Lyon dans le pilote présenté dans la Figure 2. En effet, à des transmittances UV élevées ($\text{TUV} > 90\%$), les molécules organiques comme l'ibuprofène ou l'estrone sont généralement bien dégradées au bout de 30 min dans les conditions opératoires décrites précédemment. Dans la perspective de vérifier la pertinence du traitement photoFenton et de limiter les coûts de traitement, le pH n'a pas été modifié dans un premier temps. Ainsi, la Figure 27 présente les abattements obtenus après traitement UV/ H_2O_2 simple ou après traitement photoFenton à pH 7. La concentration en magnétite est de 0,1 g/L. L'intensité UV est d'environ 16 W/m^2

Le traitement UV/ H_2O_2 permet d'abattre l'ensemble des molécules au bout de 30 min ($> 99\%$) tout comme le traitement photoFenton ($> 99\%$). Aucune différence n'est observée entre les essais quelle que soit la durée de traitement. Les cinétiques de dégradations sont identiques. La magnétite n'a ni d'effet positif, ni d'effet négatif. Néanmoins, si la magnétite n'avait pas d'effet catalytique, on aurait pu s'attendre à une baisse de l'efficacité du traitement. En effet, la présence de magnétite limite la pénétration des UV dans le pilote en agissant comme un filtre UV. Or, cet effet est négligeable dans ces conditions expérimentales.

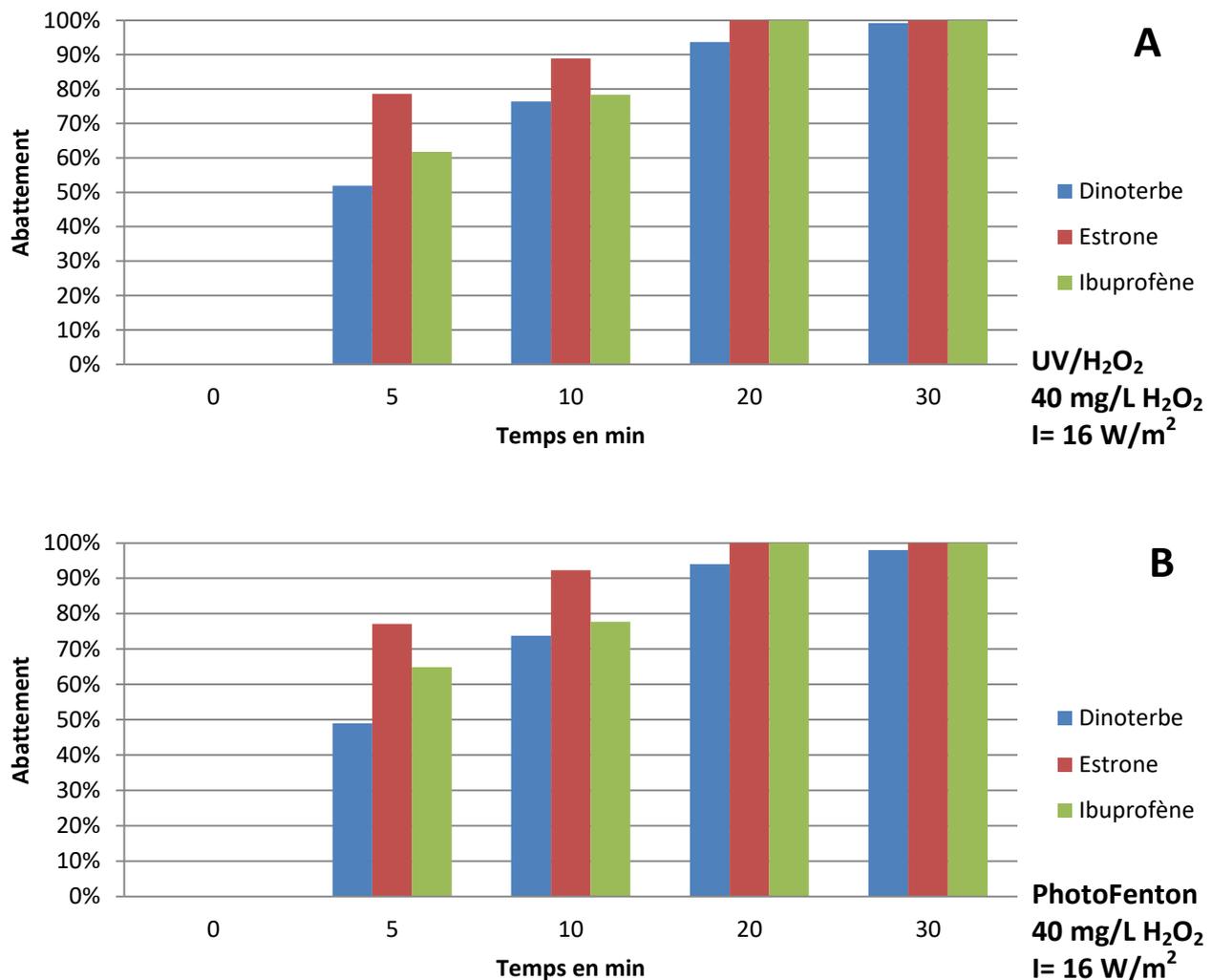


Figure 27 : Abatement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H₂O₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2 (lot 1) = 0,1 g/L]) à pH 7 et I = 16 W/m²

Effet de la magnétite à intensité UV réduite

Le traitement UV/H₂O₂ étant déjà très efficace, il est possible que l'effet de la magnétite soit masqué. Pour vérifier cela, l'intensité UV a été réduite d'environ 25% (Intensité UV = 12 W/m²). Les résultats sont présentés dans la Figure 28. Après 30 min, le traitement photoFenton permet d'abattre l'ensemble de l'Estrone et de l'Ibuprofène et plus de 90% du Dinoterbe. Dans les mêmes conditions, seul l'estrone est totalement abattue par traitement UV/H₂O₂. L'ibuprofène et le dinoterbe sont abattus à 76% et 68%, respectivement.

A intensité UV réduite, le traitement photoFenton est donc plus efficace que le traitement UV/H₂O₂. Ces résultats permettent d'envisager une réduction de la consommation énergétique en ajoutant une faible concentration de magnétite 2.

Le mécanisme d'action de la magnétite dans le procédé de photoFenton est complexe. La réaction Fenton est probablement facilitée par la réduction UV des ions Fe³⁺ en Fe²⁺. Mais d'autres phénomènes sont susceptibles d'intervenir. En présence de Fe³⁺, des complexes ferriques peuvent se former avec des molécules organiques. Elles sont stables dans l'obscurité mais sous irradiation UV, ces complexes se décomposent en formant des ions Fe²⁺, des radicaux oxygénés et du CO₂ (Velichkova et al., 2014).

Au regard de ces résultats, il serait nécessaire de réaliser une comparaison économique entre le traitement UV/H₂O₂ classique et le photoFenton. Ceci afin de statuer sur la pertinence d'ajouter de la

magnétite pour réduire la consommation énergétique du procédé. Des tests sur la durée de vie de la magnétite sont indispensables. D'autre part, il reste à concevoir un procédé où la magnétite serait injectée et recycler en continue.

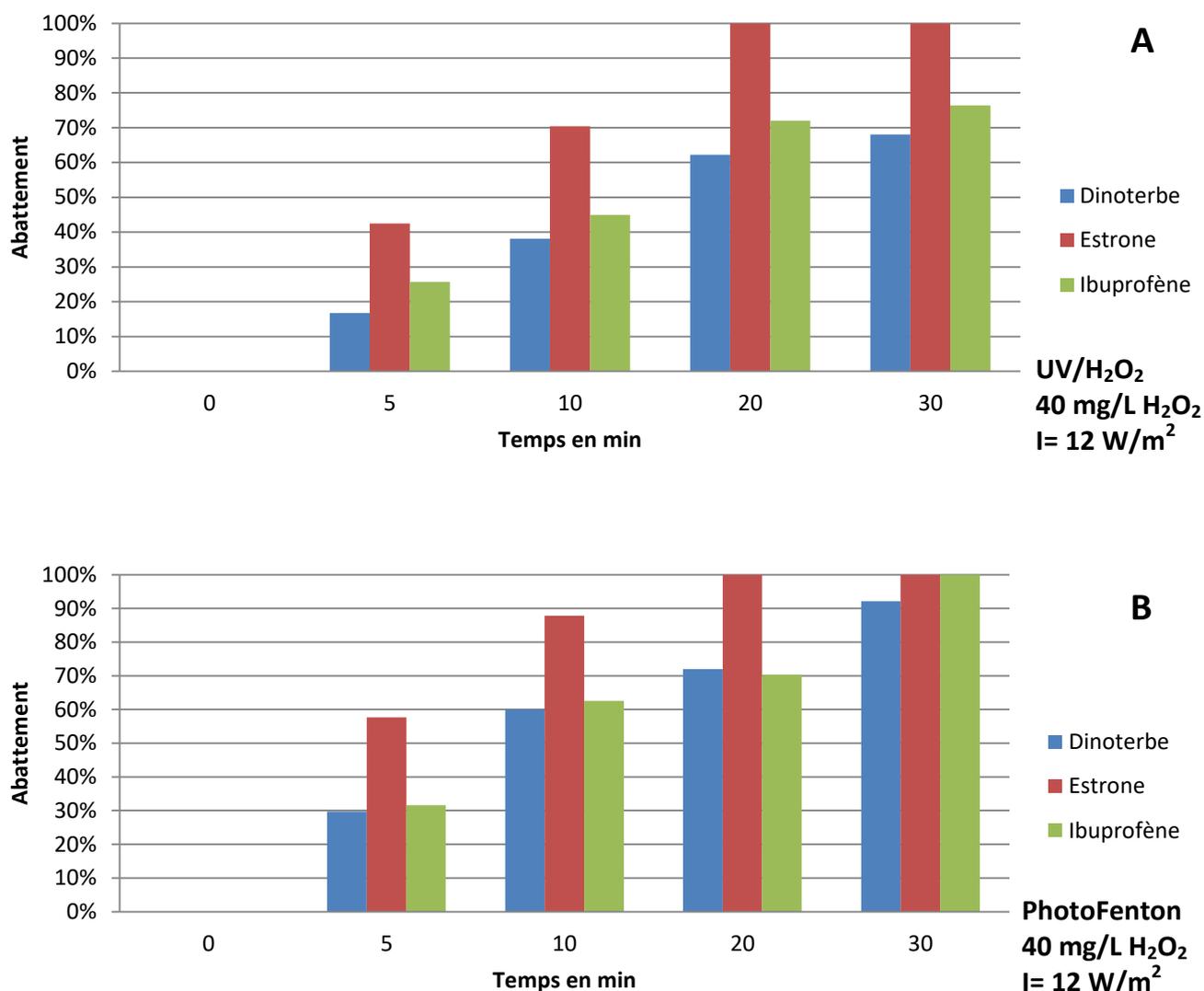


Figure 28 : Abatement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H₂O₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2= 0,1g/L]) à pH 7 et I = 12 W/m²

Effet de la concentration en H₂O₂

La diminution de la concentration en oxydant s'accompagne généralement d'une diminution de l'efficacité du traitement UV/H₂O₂. Cet essai a pour objectif de vérifier cette hypothèse et, le cas échéant, de déterminer si la présence de magnétite (0,1 g/L) permet de compenser cette diminution. La Figure 29 montre qu'au bout de 30 min de traitement, il n'y a pas de différence entre le traitement UV/H₂O₂ et le traitement par photoFenton. Les traitements sont, dans les deux cas, moins efficaces qu'avec une concentration en H₂O₂ de 40 mg/L sauf pour l'Estrone. Près de 100% de l'ensemble des molécules était alors abattu à 40 mg/L d'H₂O₂ contre 70%, 80% et 100% à 10 mg/L d'H₂O₂ pour le dinoterbe, l'ibuprofène et l'estrone, respectivement. L'oxydant est donc un facteur limitant du traitement.

Il est à noter cependant que la cinétique d'abattement de l'Estrone est plus rapide en présence de magnétite comme le montre la Figure 30. Il faudrait néanmoins vérifier que l'estrone n'est pas adsorbée par la magnétite dans ces conditions.

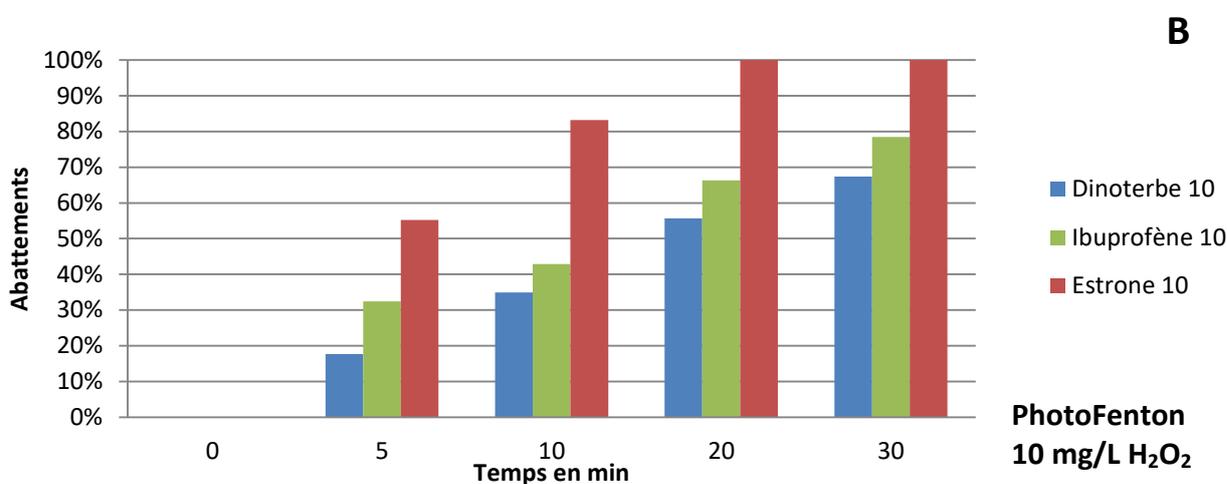
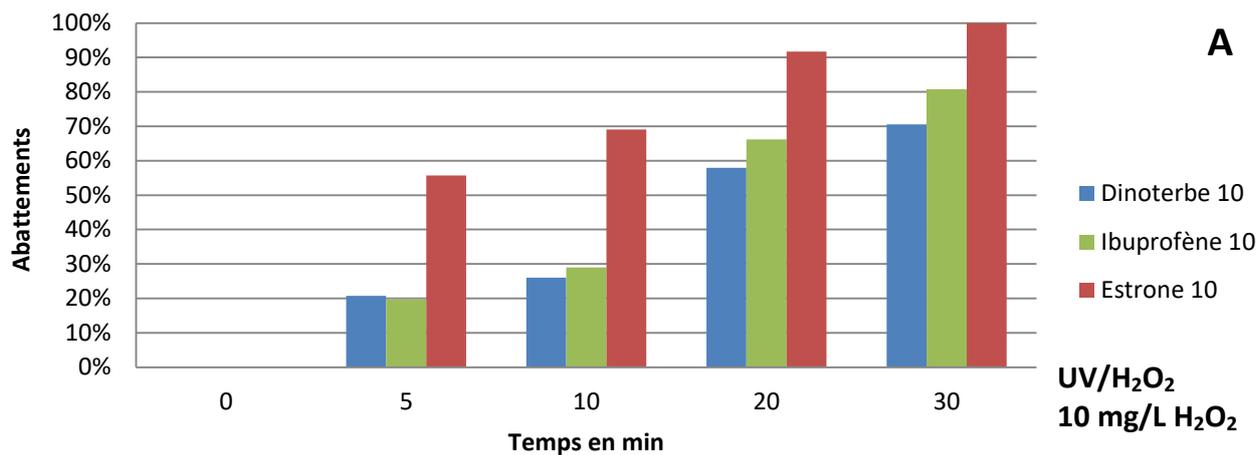


Figure 29: Abattement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H₂O₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2 = 0,1g/L] ; pH 7 ; I = 16 W/m² ; [H₂O₂] = 10 mg/L)

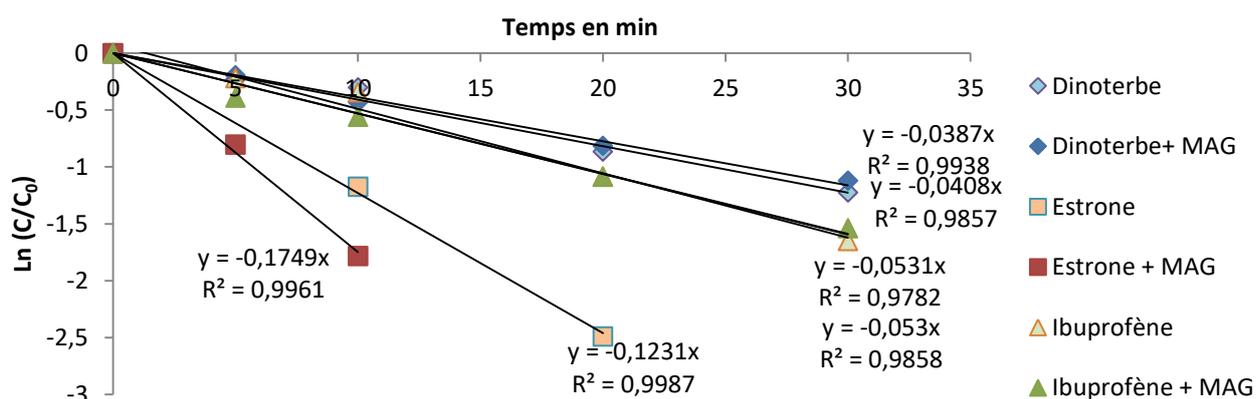


Figure 30 : Comparaison des cinétiques d'abattements des 3 molécules en mélange avec ou sans magnétite (pH=7, [H₂O₂] = 10 mg/L, [magnétite 2] = 0,1 g/L)

Effet du pH

Le dernier paramètre étudié est l'influence du pH sur le traitement photo Fenton à intensité UV maximale et à une concentration en oxydant de 40 mg/L. Dans ces conditions, le pH n'a pas d'effet notable sur le traitement comme l'indique la Figure 31. Tel qu'observé précédemment, le traitement

UV/H₂O₂ est déjà très efficace à forte intensité UV. Des essais complémentaires à Intensité UV réduite permettraient de confirmer ou non ces premiers résultats.

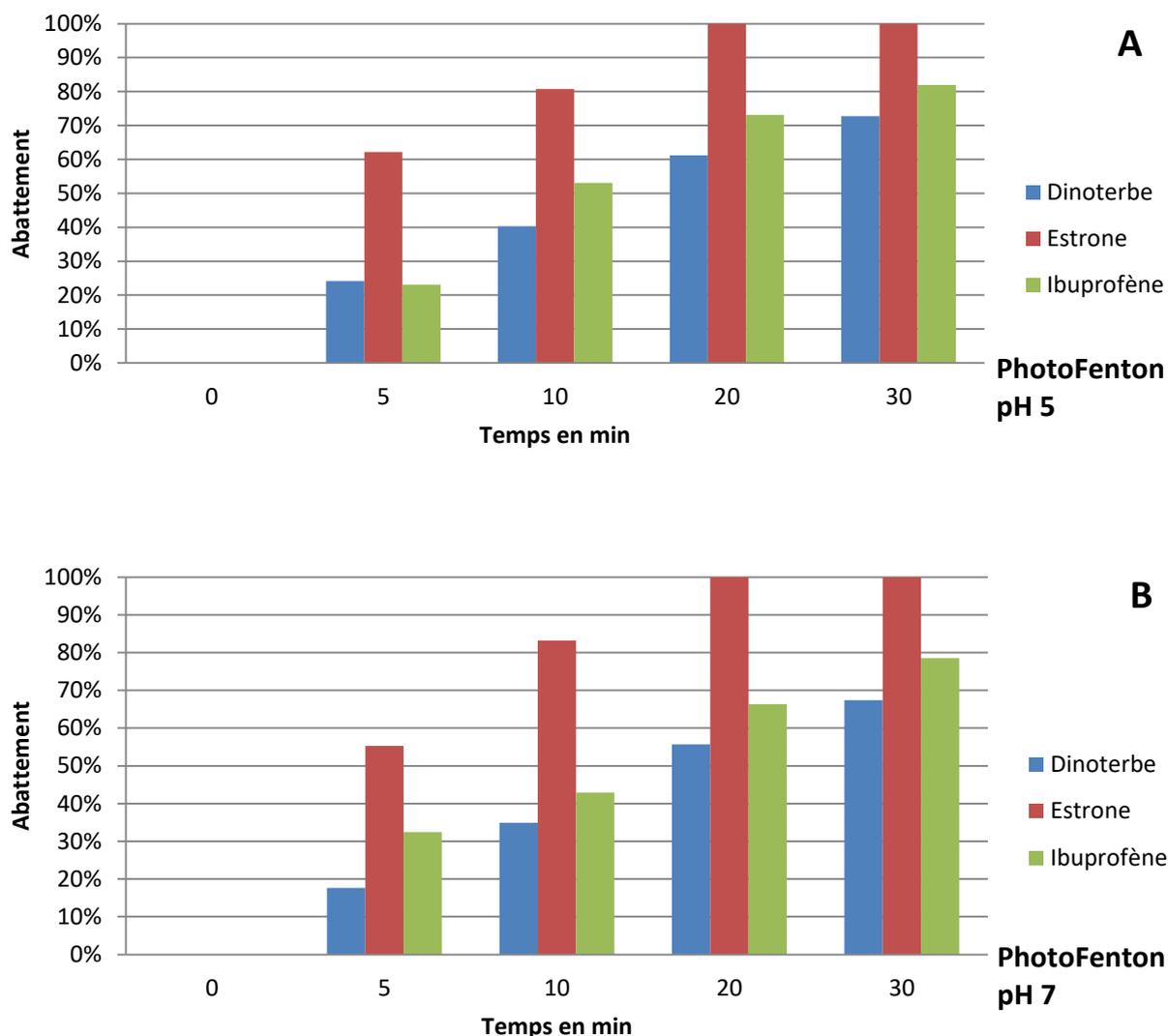


Figure 31 : Abattement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement photo Fenton à pH 5 (A) ou photo Fenton à pH 7 (B) ([magnétite 2 = 0,1g/L] ; I = 16 W/m² ; [H₂O₂] = 40 mg/L)

iii. Comparaison entre les traitements Fenton et photoFenton

En prenant en compte les paramètres de traitement optimaux pour le Fenton et le PhotoFenton, les principaux résultats sont synthétisés dans la Figure 32. Les principales conclusions sont :

- Il y a une différence majeure dans la cinétique de traitement
- Les deux traitements permettent d'atteindre de très bons abattements mais les traitements UV/H₂O₂ et photoFenton sont 4 fois plus rapides pour obtenir un résultat similaire.
- Le traitement Fenton nécessite un pH légèrement acide ce qui n'est pas le cas pour les traitements UV/H₂O₂ et photoFenton

- Le procédé photoFenton peut permettre de réduire les coûts énergétiques du procédé UV/H₂O₂ seul.

Traitement	Fenton	Fenton	UV/H2O2	PhotoFenton	UV/H2O2	PhotoFenton	UV/H2O2	PhotoFenton
[H2O2] (mg/L)	40	40	10	10	40	40	40	40
durée traitement (min)	60	120	30	30	30	30	30	30
pH	5	5	5-7	5-7	7	7	7	7
Intensité UV (W/m ²)	0	0	16	16	16	16	12	12
Dinoterbe								
Estrone								
Ibuprofène								
	<30%							
	30%-50%							
	50%-70%							
	70%-90%							
	> 90%							

Figure 32 : Comparaison des capacités d'abattement des différents traitements sur les molécules cibles en mélange

Il est à noter qu'une expérimentation a été réalisée pour tenter de mettre en évidence une synergie entre l'adsorption des métaux et l'oxydation avancée. La magnétite 3 a été sélectionnée pour l'adsorption et la magnétite 2 pour l'oxydation avancée. Trois essais ont été menés à une concentration en magnétite d'1g/L :

- Fenton/adsorption avec magnétite 2
- Adsorption (magnétite 3) suivi de Fenton (magnétite 2) avec changement de magnétite
- Photo Fenton (avec 50% de chaque magnétite)

Les molécules cibles sont Cr, Cu, Zn, As, ibuprofène, dinoterbe et estrone à une concentration d'1 mg/L pour chaque composé et à pH 7.

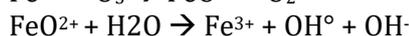
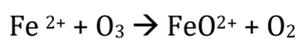
Malgré la volonté de se rapprocher des conditions réelles, les premiers résultats obtenus sont difficiles à interpréter. Un grand nombre de paramètres n'est pas suffisamment maîtrisé pour apporter des conclusions claires (interaction entre les molécules organiques et les métaux, concentrations initiales trop faibles pour un suivi analytique précis...). L'étude de la synergie entre traitement devra faire l'objet d'une étude en tant que telle.

iv. Procédé d'ozonation catalytique

Principe

L'ozone peut oxyder directement des molécules organiques (ex : attaque des liaisons C=C) ou générer indirectement des radicaux hydroxyles à partir de l'eau.

La réaction d'ozonation peut être améliorée par la présence de catalyseurs dits homogènes, (sels métalliques dissous) ou hétérogènes, sous forme solide comme la magnétite. L'ozone peut notamment oxyder le fer et former des radicaux hydroxyles supplémentaires.



On s'intéresse ici à l'ozonation catalytique hétérogène à base de magnétite qui permet d'envisager une réduction de la consommation en ozone et donc des économies en termes d'énergie. De plus, la récupération du catalyseur par magnétisme est possible.

Essais préliminaires

Des essais préliminaires ont été réalisés pour déterminer les doses d'ozone à appliquer pour dégrader l'ibuprofène. La Figure 33 montre qu'une dizaine de minute suffit pour éliminer près de 80% d'ibuprofène aux deux doses d'ozone appliquées. L'élimination est complète en 20 min. La dose minimale d'ozone est sélectionnée pour la suite des expérimentations.

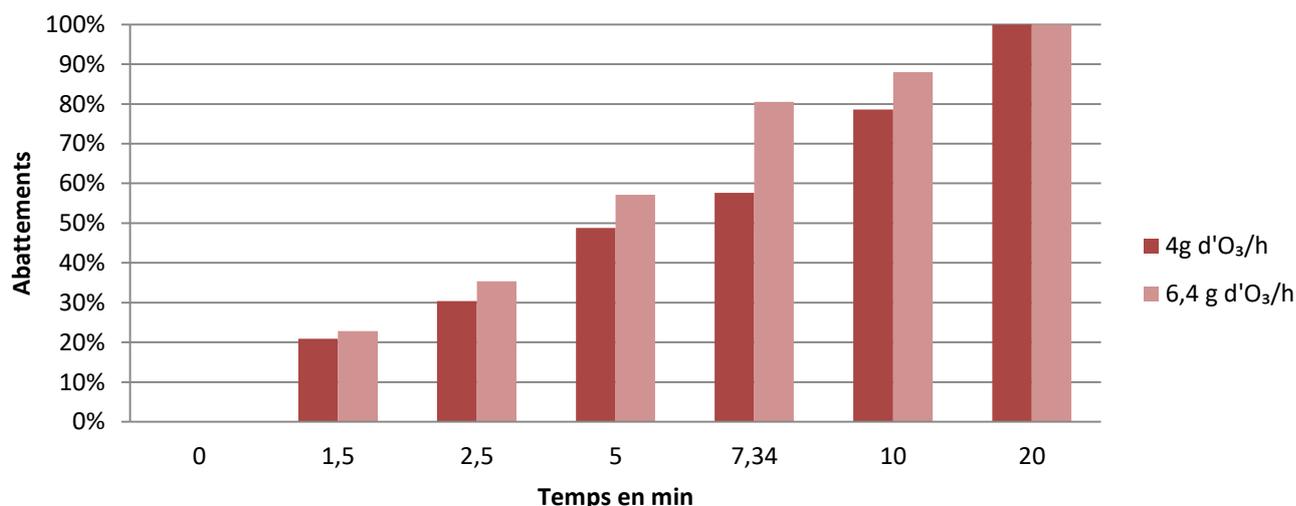


Figure 33 : Abattement de l'ibuprofène par ozonation

Effet de la concentration en magnétite

L'effet de la concentration en magnétite (0, 0,1 ou 1 g/L) sur l'abattement des trois molécules en mélange a été réalisé à une dose de 4 g d'O₃/h. Il s'agit de la dose minimale applicable par le générateur d'ozone utilisé. Pour rappel le volume d'eau traité est de 18 Litres.

Il s'avère que l'Estrone et le Dinoterbe sont éliminés en moins de 90 secondes quel que soit le traitement. En effet, ces deux molécules sont très sensibles à l'ozonation directe ($k(\text{O}_3)$ Estrone = $9,4 \times 10^5 \pm 2,7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à pH =7 et $k(\text{O}_3)$ Dinoterbe = $1,67 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ alors que l'ibuprofène l'est beaucoup moins $k(\text{O}_3)$ Ibuprofène = $9,6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Aziz et al., 2016 ; Sarkar et al., 2014). Il est donc proposé de ne présenter ici que les résultats pour l'ibuprofène, dont la cinétique de dégradation est plus lente et donc plus réfractaire à l'ozonation seule.

La Figure 34 regroupe les résultats obtenus pour différentes concentrations de magnétite. L'ibuprofène est dégradé en moins de 15 min quel que soit le traitement. La présence de magnétite semble néanmoins engendrer une amélioration sur des temps de contact plus court. Par exemple, au bout de 5 minutes de traitement l'ozone seul entraîne la dégradation de 40% de l'ibuprofène alors que la présence de magnétite permet d'atteindre environ 60% d'abattement. On retrouve également une différence à 10 min de contact.

La Figure 35 représente les cinétiques de pseudo ordre 1 pour les 3 concentrations en magnétite. Elle confirme bien une différence entre le traitement ozone seule d'une part et les traitements ozone + magnétite d'autre part. La constante de dégradation k est de $0,13 \text{ s}^{-1}$ pour l'ozone et de $0,20 \text{ s}^{-1}$ pour ozone + $0,1 \text{ g/L}$ de magnétite et ozone + 1 g/L de magnétite. Cela représente une vitesse de dégradation 35 % plus rapide que pour l'ozone seul. Il reste à confirmer ces résultats sur un panel de molécules cibles plus important et sur des doses initiales en ozone plus faibles. A terme, l'objectif principal est la diminution de la consommation électrique du procédé d'ozonation.

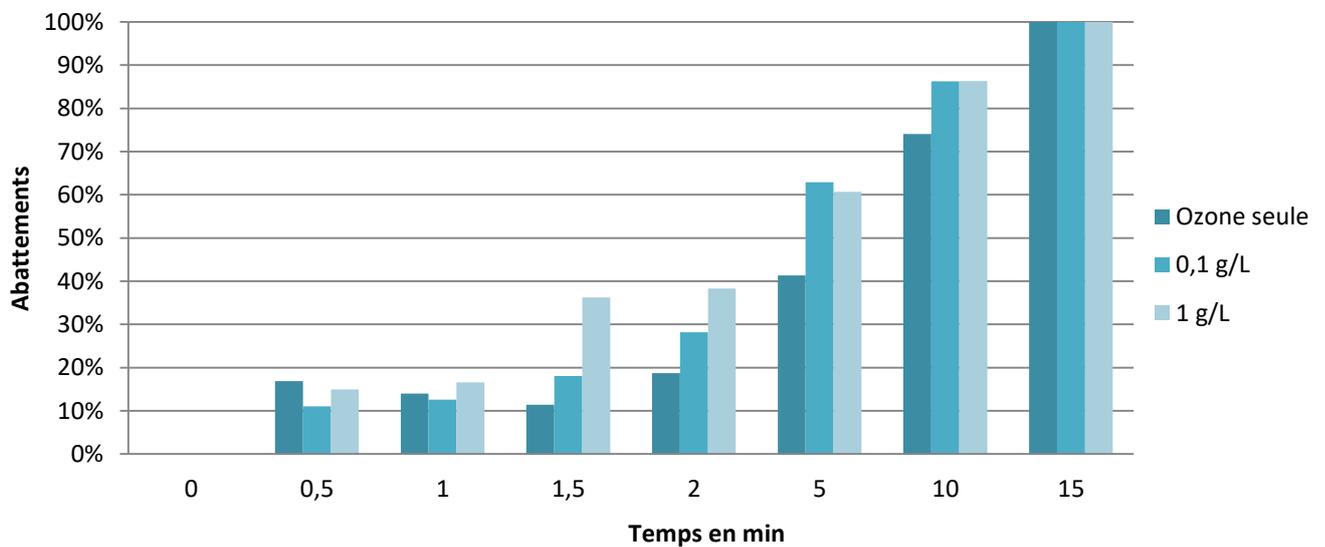


Figure 34 : Abattement de l'ibuprofène en fonction de la concentration en magnétite ajoutée

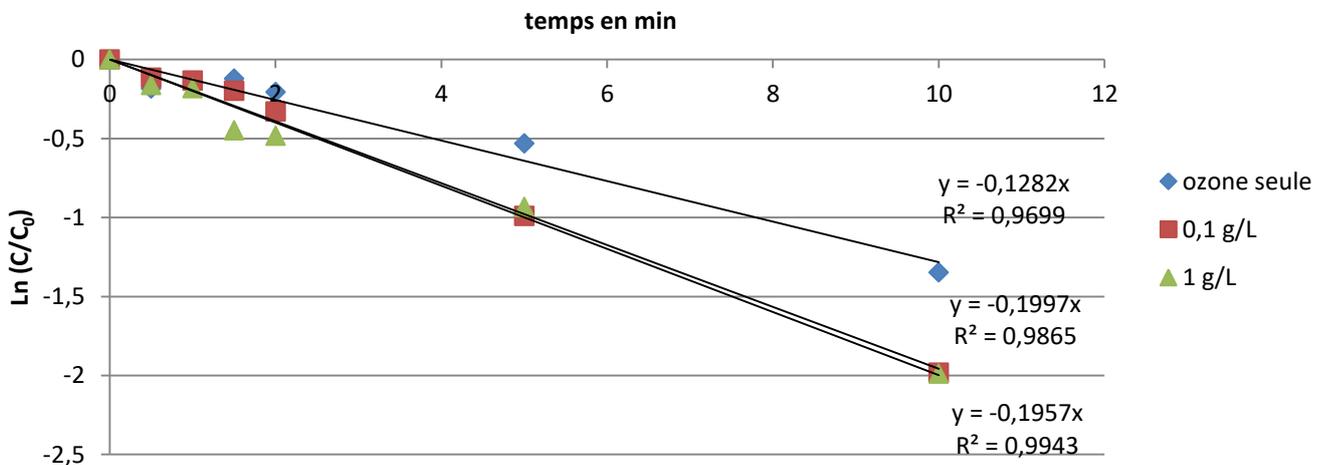


Figure 35 : Cinétique de dégradation de l'ibuprofène par ozonation et ozonation catalytique

Conclusion

Ces premiers résultats montrent une grande différence de sensibilité des molécules cibles à l'ozone. L'estrone et le dinoterbe sont très rapidement éliminés contrairement à l'ibuprofène dans les conditions expérimentales choisies. L'ozonation catalytique doit donc cibler des molécules réfractaires à l'ozonation directe comme l'ibuprofène.

Ces premiers résultats montrent que l'ajout de magnétite pourrait permettre de limiter la dose d'ozone à appliquer pour éliminer l'ibuprofène. Il est nécessaire de poursuivre ces investigations sur d'autres molécules réfractaires mais aussi sur des matrices plus complexes. Une étude économique pourra alors valider la pertinence de l'ozonation catalytique à base de magnétite.

6. CONCLUSION GENERALE

Le projet magnét'eau s'est intéressé à l'utilisation de la magnétite comme adsorbant pour traiter les métaux lourds, et comme catalyseur pour l'oxydation avancée Fenton, photoFenton ou ozonation catalytique. Le choix des polluants étudiés repose sur leur fréquence de détection et leur dangerosité vis-à-vis de l'environnement et de la santé humaine. Sur ces bases, les sociétés Hymag'in et TreeWater (ex Panabee innovation) ont sélectionné et testé différentes magnétites pour dépolluer des matrices simples (eau du réseau ou eau distillée) contaminées artificiellement avec des polluants modèles.

Parmi les différentes magnétites produites par la société Hymag'in, deux magnétites ont été sélectionnées. La magnétite 3 est la plus efficace pour adsorber les différents métaux ciblés. Des abattements compris entre 50 et 100% sont atteints selon les composés et les pH. A noter qu'un pH 6 est efficace pour éliminer la majorité des métaux. Les premiers essais d'adsorption/désorption montrent une possibilité de régénérer la magnétite même si cela reste à investiguer plus largement.

La magnétite 2 a quant à elle, des propriétés intéressantes pour l'oxydation avancée. Dans des conditions expérimentales optimales, elle permet de dégrader les molécules organiques ciblées à plus de 90% avec le procédé Fenton à un pH 5 en quelques heures. Son utilisation dans le procédé photoFenton peut permettre de limiter l'intensité UV et donc la consommation énergétique du procédé. Elle peut également permettre de diminuer la concentration en oxydant pour la dégradation de molécules comme l'Estrone. Cependant le procédé UV/H₂O₂ étant déjà très efficace sur les molécules étudiées, il conviendrait de vérifier la pertinence économique du photoFenton sur un large panel de polluants et sur matrice réelle.

Enfin, l'utilisation de la magnétite 2 pour l'ozonation catalytique permet également d'envisager une réduction de la dose en ozone et donc de limiter la consommation énergétique pour les molécules réfractaires à l'ozonation seule.

Le projet magnét'eau a mis en avant le potentiel de certaines magnétites pour le traitement des micropolluants dans l'eau. L'efficacité des magnétites a été particulièrement montrée pour le traitement des métaux par adsorption et le traitement des molécules organiques par Fenton hétérogène. L'étape suivante consistera à valider les résultats obtenus avec les magnétites 2 et 3 sur des matrices plus complexes, un panel de polluants plus large à des concentrations environnementales. Il conviendra également de vérifier l'efficacité et l'homogénéité de différents lots de magnétite produits. Par la suite, il est envisagé de mettre en place un pilote sur un site industriel capable de traiter les métaux et les molécules organiques dans un même procédé.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] X. S. Wang, H. J. Lu, L. Zhu, F. Liu, and J. J. Ren, "Adsorption of lead(II) ions onto magnetite nanoparticles," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 407–417, 2010, doi: 10.1260/0263-6174.28.5.407.
- [2] Y. Bagbi, A. Sarswat, D. Mohan, A. Pandey, and P. R. Solanki, "Lead (Pb²⁺) adsorption by monodispersed magnetite nanoparticles: Surface analysis and effects of solution chemistry," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 4237–4247, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2016.09.026.
- [3] A. A. Babaei, M. Bahrami, A. Farrokhian Firouzi, A. Ramazanpour Esfahani, and L. Alidokht, "Adsorption of cadmium onto modified nanosized magnetite: kinetic modeling, isotherm studies, and process optimization," *Desalin. Water Treat.*, vol. 56, no. 12, pp. 3380–3392, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.972986.
- [4] X. S. Wang, F. Liu, H. J. Lu, P. Zhang, and H. Y. Zhou, "Adsorption kinetics of Cd (II) from aqueous solution by magnetite," *Desalin. Water Treat.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 203–209, 2011, doi: 10.5004/dwt.2011.2428.
- [5] J. Hu, I. M. C. Lo, and G. Chen, "Removal of Cr(VI) by magnetite nanoparticle," *Water Sci. Technol.*, vol. 50, no. 12, pp. 139–146, 2004.
- [6] P. Yuan *et al.*, "Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 614–621, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.129.
- [7] M. Emadi, E. Shams, and M. K. Amini, "Removal of zinc from aqueous solutions by magnetite silica core-shell nanoparticles," *J. Chem.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/787682.
- [8] X. S. Wang, "Divalent zinc removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles: Kinetics and isotherm," *Int. J. Environ. Technol. Manag.*, vol. 15, no. 2, pp. 103–113, 2012, doi: 10.1504/IJETM.2012.047229.
- [9] P. E. Podzus, M. V. Debandi, and M. E. Daraio, "Copper adsorption on magnetite-loaded chitosan microspheres: A kinetic and equilibrium study," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 16, pp. 3131–3133, 2012, doi: 10.1016/j.physb.2011.12.044.
- [10] X. S. Wang, L. Zhu, and H. J. Lu, "Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions," *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 154–160, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.03.040.
- [11] H. J. Shipley, S. Yean, A. T. Kan, and M. B. Tomson, "Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: Effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28, no. 3, pp. 509–515, 2009, doi: 10.1897/08-155.1.
- [12] J. T. Mayo *et al.*, "The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 1–2, pp. 71–75, 2007, doi: 10.1016/j.stam.2006.10.005.
- [13] X. S. Wang *et al.*, "Removal of Ni(II) from Aqueous Solutions by Nanoscale Magnetite," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 38, no. 12, pp. 1131–1136, 2010, doi: 10.1002/clen.201000327.
- [14] H. of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: E. of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with L. and F. isotherms Baseri and S. Tizro, "Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 109, pp. 465–477, 2017, doi: 10.1016/j.psep.2017.04.022.
- [15] H. Tamura, E. Matijević, and L. Meites, "Adsorption of Co²⁺ ions on spherical magnetite particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 92, no. 2, pp. 303–314, 1983, doi: 10.1016/0021-9797(83)90152-2.
- [16] M. Liu, C. Chen, J. Hu, X. Wu, and X. Wang, "Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 51, pp. 25234–25240, 2011, doi: 10.1021/jp208575m.