

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba

جامعة باجي مختار - عناب - Mokhtar



University Université Badji

Annaba

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

### Doctorat Troisième Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Par :

**BOULAHBAL INES**

Thème :

## Élimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par le procédé électro-fenton en combinaison avec la sonochimie et d'autres procédés d'oxydation innovants

Thèse soutenue le 23 juillet 2023 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Derradji Ahmed Faouzi	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	Samar M <sup>ed</sup> El Hadi	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
04	Bechiri Ouahiba	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Corapporteur
05	Messikh Nabil	Prof	Université Skikda	Examineur

06 Belhani Mehdi MCA ENSMM- Annaba Examineur

07 Ferkous Hamza MCA Université Badji Mokhtar -Annaba Examineur

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation d'un colorant azoïque à savoir, le Rhodamine B (RhB), en milieu aqueux, par le procédé Electrofenton (EF), et d'autres procédés innovants d'oxydations. La dégradation électrochimique du colorant en question, a été étudiée dans des solutions aqueuses en utilisant une grille de platine comme anode et une cathode en acier inoxydable. L'effet de divers paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant électrique, l'effet de la concentration de l'électrolyte support, la concentration de  $Fe^{2+}$ , l'effet de la température sur la dégradation, la concentration du colorant, effet de matrice sur la dégradation du Rhodamine B ont été examinés.

Les résultats obtenus montrent la performance de ce procédé avec une efficacité de dégradation égale à 98 %, dans les conditions opératoires suivantes : une intensité de courant égale à 100mA, une concentration en ions  $Fe^{2+}$  égale à 10mg/L, 10mg/L de l'électrolyte support, à une température égale à 25°C.

Afin d'améliorer le rendement de dégradation, une irradiation ultrasonore (US), à une puissance de 30W, et une fréquence égale à 40kHz a été combinée avec le procédé electrofenton. L'effet de l'intensité du courant électrique, ainsi que, la concentration de  $Fe^{2+}$  sur la dégradation du colorant modèle a été examiné. Comparé au processus EF ou au processus ultrasons seul, la combinaison des US et d'EF est très intéressante en raison de l'amélioration de la production et du transfert de masse des radicaux hydroxyles. D'où on a obtenu un pourcentage d'élimination égale à 100% pour les mêmes conditions opératoires après 90min de traitement.

Ensuite, la dégradation de RhB par le procédé US en présence d'un hétéropolyanion de type Wells-Dawson, tungsto-phosphorique substitué au fer  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$ , qui a été synthétisé au niveau de notre laboratoire, a été étudiée.

L'effet des différents paramètres opératoires, sur la dégradation du colorant en question, a été examiné. Les résultats obtenus révèlent que la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Le RhB ne pénètre pas dans la bulle de cavitation et sa destruction s'effectue par réaction avec les  $OH\cdot$  à l'extérieur de la bulle de cavitation. L'effet d'addition des inhibiteurs, des sels, de persulfate et de métaperiodate au procédé a été également étudié. En particulier, Les résultats de ce travail pourraient fournir une nouvelle perspective sur le mécanisme d'activation des HPAs pour la dégradation des polluants organiques. De même que quelques tests ont été réalisés pour s'assurer de l'efficacité de dégradation de ce procédé hybride sur un autre colorant modèle, le Naphtol Bleu Black.

**Mots clés :** Colorant azoïque, Dégradation, Electro-Fenton (EF), Hétéropolyanion, Procédé Sonoélectrochimique (US), Procédé US/HPAFe, Radicaux hydroxyles, Rhodamine B (RhB).

## Abstract

The main objective of this work was to investigate the degradation of an azo dye, Rhodamine B (RhB), in an aqueous solution using the Electrofenton (EF) process and other novel oxidation methods. The electrochemical degradation of RhB dye was studied in aqueous solutions using a Platinum grid anode and stainless-steel cathode. The effect of various experimental parameters such as electric current, support electrolyte concentration,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration, temperature effect on degradation, initial dye concentration, matrix effect on RhB degradation has been investigated.

The results show that this process performs well, with a degradation efficiency of 98% under the following operating conditions : electric current of 100mA,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of 10mg/L, a support electrolyte concentration of 10mg/L, and a temperature of 25°C.

To improve degradation yield, an ultrasonic irradiation (US) with a power of 30W and a frequency of 40 kHz was combined with the electrofenton process. The effect of electric current intensity and  $\text{Fe}^{2+}$  concentration on degradation of RhB has been investigated. In comparison to the EF and ultrasonic processes alone, the combination of US and EF is very interesting because to the improved generation and mass transfer of hydroxyl radicals. After 90 minutes of treatment, we obtained percentage of 100% under the same operating circumstances.

The degradation of RhB by the US method in the presence of a Wells-Dawson heteropolyanion, iron substituted  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}.19\text{H}_2\text{O}$ , synthesized in our laboratory, was then studied.

The effect of various operating parameters, on the degradation of RhB dye has been investigated. The results show that the degradation of RhB by HPAFe/US process was caused by the dye reaction with hydroxyl radicals. The RhB does not float in the cavitation bubble and was destroyed by a reaction with the  $\text{OH}\cdot$  on the outside of the cavitation bubble. The effect of adding inhibitors, salts, and oxidants to the process was also investigated. The findings of this study, in particular, may provide a new viewpoint on the HPA activation by US irradiation for organic pollutant degradation. A number of tests were also carried out to ensure the degradation efficiency of this hybrid process on another model dye, Naphtol Bleu Black.

**Keywords:** Azoïque dye, Degradation, Electro-Fenton process (EF), Heteropolyanion, hydroxyls Radicals, HPAFe/US process, Rhodamine B (RhB), Sonoelectrochemical process (US).

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة معالجة مياه ملوثة بملون ازو ( Rhodamine B (RhB), باستخدام طريقة كهروكيميائية الالكتروفنتن (EF) Electrofenton) بالإضافة إلى مجموعة من طرق الاكسدة الحديثة. وقد تمت دراسة التفكك الكهروكيميائي للملون المذكور أعلاه في محاليل مائية باستخدام مصعد من البلاتين ومهبط من الفولاذ المقاوم للصدأ ، وقد تمت دراسة تأثير مختلف العوامل التجريبية على حركية تفكك الملون مثل شدة التيار الكهربائي، تركيز الشوارد المحفزة، تركيز  $Fe^{2+}$ ، تأثير درجة الحرارة، وتركيز الملون في المحلول المائي.

وتبين النتائج نجاعة هذه العملية بنسبة تفكك تصل الى 98%، في العوامل التجريبية التالية : شدة التيار الكهربائي تساوي 100 ميلي امبير، تركيز  $Fe^{2+}$  يساوي 10 ميليغرام/التر، تركيز الشوارد المحفزة يساوي 10 ميليغرام/التر ، في درجة حرارة تقارب 25 درجة مئوية.

ولتحسين نسبة التفكك، تم الجمع بين تقنية الموجات الصوتية Sonochimie (US) بقوة 30 واط وتردد 40 كيلوهرتز وعملية الالكتروفنتن Electrofenton . و على هذا الاساس تمت دراسة تأثير شدة التيار الكهربائي وتركيز شوارد  $Fe^{2+}$  على درجة تفكك اللون.

بالمقارنة مع عملية (EF) والموجات فوق الصوتية (US) وحدها، فإن الجمع بين US و EF تعتبر تقنية فعالة للغاية في تحسين نسبة تفكك الملون RhB بسبب زيادة نسبة انتاج جذور الهيدروكسيل  $OH\cdot$  ونقل المادة. حيث بعد 90 دقيقة من المعالجة، تحصلنا على نسبة تفكك 100% في نفس الظروف التجريبية .

بعد ذلك تمت دراسة تفكك الملون Rhodamine B بتقنية الموجات الصوتية US في وجود متعدد الأيونات من نوع داوسون،  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$  ، والذي تم تحضيره في المختبر.

لقد تمت دراسة تأثير مختلف العوامل التجريبية على نسبة تفكك الملون المدروس. وتبين النتائج المتحصل عليها أن تفكك RhB من خلال عملية HPAFe/US ، ناتج عن تفاعل الملون مع جذور الهيدروكسيل  $OH\cdot$ ، حيث أن الملون RhB لا يفكك داخل فقاعة التجويف وإنما يتم تفكيكه بواسطة جذور الهيدروكسيل  $OH\cdot$  خارج فقاعة التجويف . وقد تمت دراسة إضافة المثبطات والأملاح و مجموعة من المؤكسدات مثل البيرسولفات والميتابيريونات على نسبة التفكك.

يمكن القول بأن نتائج هذه الدراسة توفر على وجه الخصوص، وجهة نظر جديدة بشأن تفعيل متعدد الأيونات من نوع داوسون القابلة للتدوير، بواسطة الموجات الصوتية US لتحقيق أفضل النتائج في معالجة المياه الملوثة بالمواد العضوية.

**الكلمات المفتاحية :** التحلل، جذور الهيدروكسيل، عملية إلكتروفنتون، عملية السونوإلكتروفنتن، متعدد الأيونات، ملون الأزو (RhB)، HPAFe/US.

## Remerciements

JE REMERCIE TOUT D'ABORD ALLAH QUI M'A DONNE LA VOLONTÉ POUR AVOIR RÉALISÉ CE TRAVAIL

Ce travail de recherche a été réalisé aux laboratoires de Génie de l'Environnement (**LGE**), département de génie des procédés, Université **BADJI Mokhtar-Annaba**,

Je tiens tout particulièrement à remercier mon Directeur de thèse, Monsieur **Samar Med EL Hadi**, Professeur au département de génie des procédés à l'université de Badji Mokhtar Annaba qui m'a fait confiance sur ce travail, pour ces conseils et son aide.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements, et ma profonde gratitude à mon Co-Directeur de thèse, Madame **Bechiri Ouahiba**, Professeur au département de génie des procédés à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, pour son encadrement scientifique, ses critiques judicieuses, sa disponibilité quotidienne. Je voudrai lui exprimer mes meilleurs remerciements pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience, pour ses remarques fructueuses, ses conseils et son aide efficace. Je la remercie également pour la rigueur, la patience, la gentillesse, et le soutien moral, qui m'a donnée la force et le courage d'accomplir cette thèse. Mille merci pour tous que vous avez fait pour moi.

Je tiens à adresser mes remerciements sincères aux membres du jury, Monsieur **Deradji Ahmed Faouzi**, Professeur au département de génie des procédés à l'université de Badji Mokhtar Annaba, ainsi que, Monsieur **Messikh Nabil**, Professeur à l'université de Skikda, et Monsieur **Belhani Mehdi**, MCA à ENSMM-Annaba. Je vous suis reconnaissant de m'avoir offert généreusement votre temps en acceptant de juger ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de toute ma gratitude et de mes respectueuses considérations.

J'exprime mes remerciements à l'équipe de laboratoire LGE (**Labo 34**), Monsieur **Hamdaoui Oualid**, Professeur au département de génie des procédés à l'université de Badji Mokhtar Annaba, Ainsi que, Monsieur **Ferkous Hamza**, MCA au département de génie des procédés à l'université de Badji Mokhtar Annaba, pour m'avoir accueilli au sein de laboratoire, et pour tous les moyens qu'ils ont mis à ma disposition pour compléter mon travail.

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à mes collègues de travail au laboratoire LGE (**Labo 39**), au département de génie des procédés à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba, Docteur **Meddah Salah**, ainsi que, Madame **Medkour Amina**, pour leur gentillesse et pour l'aide dans ce travail.

Enfin, une grande part de ma gratitude à mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, à mes deux frères et mon mari pour leurs appuis et encouragements. Que ce travail soit l'accomplissement de leurs vœux tant allégués, et le fruit de leur soutien infailible.

## **Dédicace**

*Je dédie ce modeste travail aux membres de ma famille*

*A mes petites filles AYA et MARIA*

*J'espère être la source de votre fierté Chaque fois que mon nom est  
mentionné*

## **PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS**

Cette thèse a donné lieu à une publication internationale et certain nombre de communications listés ci-dessous.

### **Publications**

[1] Ines Boulahbal, Ouahiba Bechiri, Salah Meddah, Mohamed Elhadi Samar, Degradation of Rhodamine B dye in aqueous medium using Electro-Fenton and sono-Electro-Fenton process, Desalination and Water Treatment, 271 (2022) 297-306, Doi: 10.5004/dwt.2022.28807.

### **Communications**

[1] Ines Boulahbal, Ouahiba Bechiri, Mohamed Elhadi Samar, Elimination d'un polluant organique par le procédé Electrofenton : Choix des électrodes, Influence de pH et de la Température sur la dégradation, 1<sup>ère</sup> Journée National de Chimie El-Taref (JNCET-2022), Jeudi 29 Septembre 2022.

[2] Ines Boulahbal, Ouahiba Bechiri, Mohamed Elhadi Samar, Influence du courant électrique appliqué, et de la concentration initiale du colorant sur la dégradation d'un polluant organique par le procédé Electrofenton, First National Virtual Conference On Chemical Process and Environmental Engineering (NVCCPEE 2021), December 15-16, 2021 at Biskra University.

[3] Ines Boulahbal, Ouahiba Bechiri, Mohamed Elhadi Samar, Elimination D'un Polluant Organique En phase Aqueuse par le Procédé Electrofenton, 1<sup>ST</sup> International Seminar on Pollution, Health, Environment and Bio-monitoring, SIPSEB'21 December 27-28, 2021, Skikda, Algeria.

[4] Ines Boulahbal, Ouahiba Bechiri, Mohamed Elhadi Samar, Elimination D'un Polluant Organique En phase Aqueuse par le Procédé Electrofenton : Effet de la concentration du catalyseur et de l'électrolyte sur la dégradation, 1<sup>ST</sup> International Seminar on Pollution, Health, Environment and Bio-monitoring, SIPSEB'21 December 27-28, 2021, Skikda, Algeria.

[5] Ines Boulahbal, Removal of Organic Pollutant in Aqueous Phase by The Electrofenton Process, 1<sup>st</sup> International Akdeniz Scientific Research and Innovation Congress, 04-05 December 2021, Antalya.

[6]Ines Boulahbal, Removal of Organic Pollutant in Aqueous Phase by The Electrofenton Process, Effect of some parameters on the degradation, International EUROASIA Congress on Scientific Researches and Recent Trends – IX, February 18-20, 2022/Antalya, Turkiye.

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Classification tinctoriale des colorants. ....	10
Tableau I-2: Classification chimique des colorants .....	12
Tableau I-3 : Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B. ....	16
Tableau I-4 : Classification des différents procédés d'oxydation avancés. ....	18
Tableau I-5 : les types de réaction par attaque électrophile. ....	19
Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de Rhodamine B par le procédé Electro-Fenton. ....	41
Tableau III-1 : Produits chimiques utilisés dans la préparation des catalyseurs. ....	61
Tableau III-2 : Fréquences de vibration IR des hétéropolyanions. ....	65
Tableau III-3 : Déplacement chimique des HPAs synthétisés .....	67
Tableau III-4 : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses du	



## LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques, Acide rouge 27..	10
Figure I-2 : C.I. Pigment Blue 15.	14
Figure I-3 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques	15
Figure I-4 : Structure moléculaire de Rhodamine B	16
Figure I-5 : Mécanisme réactionnel du procédé Electrofenton	23
Figure I-6 : Classification des spectres sonore	24
Figure I-7 : Représentation polyédrique et éclatée du POM	27
Figure I-8 : Structure de l'HPA de Dawson.	28
Figure I-9 : A) Description de la structure de Dawson, B) Représentation des jonctions de type $\alpha$ et $\beta$	28
Figure I-10 : Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson	29
Figure I-11 : Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson	29
Figure I-12 : Description de la structure de Keggin.	30
Figure I-13 : Isomères $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ et $\epsilon$ du POM de type Keggin.	30
Figure I-14 : Composé de type Lindqvist.	31
Figure II-1 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation du RhB par le procédé Electrofenton	42
Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation du RhB par le procédé Sonoelectrofenton	42
Figure II-3 : Spectre d'absorption UV-visible de Rhodamine B en solution aqueuse a pH=2,5	43
Figure II-4 : Stabilité du colorant Rhodamine B à différents pH.	44
Figure II-5 : Stabilité du colorant Rhodamine B à différents pH après 180min d'agitation en solution aqueuse	44
Figure II-6 : Effet de l'intensité du courant appliquée sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton	45
Figure II-7 : Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton	47
Figure II-8 : Effet de la concentration de $Fe^{2+}$ sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton.	48
FigureII-9 : Effet de la température sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton	49
Figure II-10 : Effet de la concentration du RhB sur la dégradation par le procédé Electro-Fenton	50
Figure II-11 : Dégradation de RhB dans l'eau distillée, l'eau minérale naturelle, l'eau de source, et l'eau de mer par le procédé Electro-Fenton	51
Figure II-12 : Dégradation du RhB en présence des ultrasons, Electro-Fenton, et combinaison sonoelectrofenton	53
Figure II-13: Effet de l'intensité du courant sur la dégradation du RhB par le procédé sonoelectrofenton	54
Figure II-14 : Effet de la concentration de $Fe^{2+}$ sur la dégradation du RhB, par le procédé	

sonoelectrofonton .....	56
Figure III-1: Synthèse de $[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ .....	63
Figure III-2 : Spectre IR du $\text{P}_2\text{W}_{18}$ , $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ et $\alpha_2\text{FeP}_2\text{W}_{17}$ .....	64
Figure III-3 : Spectre RMN $^{31}\text{P}$ du HPA $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ .....	66
Figure III-4 : Spectre RMN $^{31}\text{P}$ du HPA $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ .....	66
Figure III-5 : Spectre RMN $^{31}\text{P}$ du HPA $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ .....	67
Figure III-6 : Spectre DRX de l'HPA $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ .....	68
Figure III-7 : Spectre DRX de l'HPA $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ .....	68
Figure III-8 : Spectre DRX de l'HPA $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ .....	69
Figure III-9 : Evolution des Spectres d'absorption UV-visible de $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{-10}$ en solution aqueuse .....	69
Figure III-10 : Dispositif expérimental utilisé dans la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	72
Figure III-11: Effet de la présence de l'heteropolyanion sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US .....	73
Figure III-12 : Effet de la concentration du RhB sur la dégradation par les ultrasons. ....	74
Figure III-13: Evolution des spectres d'absorption UV-visible du RhB, lors du traitement par le procédé sonochimique .....	75
Figure III-14 : Suivie des Spectres d'absorption UV-visible de $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}.19\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse sous agitation magnétique. ....	76
Figure III-15 : Suivie des spectres d'absorption UV-visible de $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}.19\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse sous US. ....	76
Figure III-16 : Suivie des spectres d'absorption UV-visible de $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}.19\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse sous irradiations ultrasonores et agitation mécanique. ....	77
Figure III-17 : Effet de la masse de l'HPA sur la dégradation catalytique de RhB en présence des ultrasons .....	77
Figure III-18 : Effet de l'ajout de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US .....	78
Figure III-19 : Effet de la masse de l'HPA en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	80
Figure III-20 : Effet de la concentration du RhB en présence de US/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	81
Figure III-21: Effet de l'agitation sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US. ....	82
Figure III-22 : Effet de pH de la solution sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	83
Figure III-23 : Effet de la puissance électrique sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	84
Figure III-24: Effet de la fréquence ultrasonore sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	85
Figure III-25 : Influence de température sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	86
Figure III-26 : Effet de l'ajout de l'éthanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	88
Figure III-27 : Effet de l'ajout du Tert-Butanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, .....	88
Figure III-28 : Effet de l'ajout de persulfate sur la dégradation du RhB par le procédé	

HPAFe/US .....	90
Figure III-29 : Effet de l'ajout de persulfate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
Figure III-30 : Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	93
Figure III-31: Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	95
Figure III-32 : Effet de l'ajout de periodate en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et de persulfate sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US .....	96
Figure III-33 : Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US/periodate .....	97
Figure III-34 : Effet de l'ajout de KCl sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US/periodate .....	98
Figure III-35 : Changements dans les spectres d'absorption UV-visible du RhB l'ors du traitement par le procédé HPAFe/US aux conditions optimales .....	99
Figure III-36 : structure moléculaire du Bleu Noir Naphtol (NBB).....	100
Figure III-37 : Dégradation du NBB par le procédé HPAFe/US .....	101
Figure III-38 : Changement dans les spectres d'absorption UV-visible du (NBB) lors du traitement par le procédé HPAFe/US .....	102
Figure III-39 : Spectre DRX de l'HPA $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}$ récupéré après le traitement par le procédé HPAFe/US .....	103



# TABLE DE MATIERES

Résumé

Abstract

ملخ ص

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

TABLE DE MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES .....	5
<b>I.    CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>7</b>
INTRODUCTION .....	7
I.1 LA POLLUTION .....	7
<i>I.1.1 Classification de la pollution</i> .....	7
I.2 LES COLORANTS .....	8
<i>I.2.1 Généralités</i> .....	8
<i>I.2.2 Classification des colorants</i> .....	10
I.3 IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT .....	14
I.4 LE RHODAMINE B .....	15
I.5 TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES PAR LES COLORANTS .....	16
I.6 DEFINITION DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCES POA .....	17
<i>I.6.1 Classification des POA</i> .....	17
<i>I.6.2 Radicaux Hydroxyles</i> .....	18
I.6.2.1 Description .....	18
I.6.2.2 Réactivité .....	18
I.6.2.3 Cinétique de réaction .....	20
I.7 PROCEDE ELECTROFENTON .....	20
I.8 PROCEDE SONO-ELECTRO-FENTON .....	23
<i>I.8.1 Ultrasons</i> .....	23
I.8.1.1 Définition .....	23
I.8.1.2 Classification .....	24
I.8.1.3 Génération des ondes ultrasonores .....	24
I.8.1.4 La cavitation .....	24
<i>I.8.2 Les effets induits par les ultrasons</i> .....	25
I.8.2.1 Effet physique .....	25
I.8.2.2 Effet chimique .....	25
I.9 COUPLAGE PROCEDES ELECTROCHIMIQUES /ULTRASONS .....	26
I.10 LES HETEROPOLYANIONS .....	26
<i>I.10.1 Généralités, Formation et Structure des HPAs</i> .....	26
<i>I.10.2 Synthèse et caractérisation des Heteropolyanions</i> .....	31
I.10.2.1 Synthèse d'hétéropolyacides .....	31
I.10.2.2 Synthèse des sels d'hétéropolyanions « hydrothermale » .....	31
<i>I.10.3 Caractérisation</i> .....	32
<i>I.10.4 Propriétés physicochimique des HPAs</i> .....	32
I.10.4.1 Solubilité .....	32
I.10.4.2 Acido-Basicité .....	32
I.10.4.3 Propriétés électrochimiques .....	32
I.10.4.4 Propriétés spectrales .....	32
I.10.4.5 La réduction des hétéropolyanions .....	32
I.10.4.6 Les propriétés oxydo-réductrices (redox) .....	33
<i>I.10.5 Stabilité des HPAs</i> .....	33
I.10.5.1 Stabilité thermodynamique .....	33
I.10.5.2 Stabilité thermique .....	33

I.10.5.3 Stabilité structurale .....	33
I.10.6 Caractéristiques de la surface des HPA's .....	34
I.10.7 Domaines d'applications des hétéropolyanions [38,39,40] .....	34
CONCLUSION .....	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES .....	36
<b>II. CHAPITRE II : DEGRADATION DU RhB PAR LE PROCÉDE ELECTROFENTON, ET SONOELECTROFENTON .....</b>	<b>40</b>
INTRODUCTION .....	40
II.1 MATERIELS ET REACTIFS .....	41
II.1.1 Réactifs .....	41
II.1.2 Dispositif expérimental et procédure .....	41
II.2 DOSAGE DU COLORANT .....	43
II.3 ETUDE DE LA STABILITE DU COLORANT RHODAMINE B : .....	44
II.4 RESULTATS ET DISCUSSION .....	45
II.4.1 Elimination du RhB par le procédé Electrofenton .....	45
II.4.1.1 Effet de L'intensité du courant .....	45
II.4.1.2 Effet de la concentration de l'électrolyte support .....	46
II.4.1.3 Effet de la concentration de Fe <sup>2+</sup> .....	48
II.4.1.4 Influence de la température sur la dégradation .....	49
II.4.1.5 Effet de la concentration du RhB .....	50
II.4.1.6 Effet des matrices .....	51
II.4.2 Elimination du RhB par le procédé Sonoelectrofenton .....	52
II.4.2.1 Effet de L'intensité du courant .....	54
II.4.2.2 Effet de la concentration en Fe <sup>2+</sup> .....	55
CONCLUSION .....	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	58
<b>III. CHAPITRE III : DEGRADATION SONOCATALYTIQUE DE RhB (HPAFE/US) .....</b>	<b>61</b>
INTRODUCTION .....	61
III.1 SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES HETEROPOLYANIONS DE TYPE DAWSON .....	61
III.1.1 Produits chimiques utilisés dans la préparation des Heteropolyanions .....	61
III.1.2 synthèse de de la structure mère [ $\alpha$ P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>-6</sup> et de son dérivé lacunaire [ $\alpha$ <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> ] <sup>-10</sup> .....	62
III.1.2.1 Préparation de $\alpha$ -K <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> .14H <sub>2</sub> O [3] .....	62
III.1.2.2 Préparation de $\alpha$ <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> .19H <sub>2</sub> O .....	62
III.1.2.3 Préparation de l'hétéropolyanion substitué au Fer : $\alpha$ P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> FeO <sub>61</sub> .....	63
III.2 CARACTERISATION DES HETEROPOLYANIONS SYNTHETISES .....	63
III.2.1 Analyse par spectrométrie infrarouge (IR-TF) .....	63
III.2.2 Analyse par spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire de <sup>31</sup> P (RMN <sup>31</sup> P) .....	65
III.2.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	67
III.2.4 Analyse par UV-Visible de $\alpha$ <sub>2</sub> K <sub>7</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> .....	69
III.3 DEGRADATION DE LA RhB PAR LE PROCÉDE HPAFe/US EN SOLUTION AQUEUSE .....	70
III.3.1 Matériels et méthodes .....	70
III.3.1.1 Réactifs .....	70
III.3.1.2 Appareillage .....	71
III.3.1.3 Méthode de préparation .....	72
III.3.2 Résultats et discussions .....	72
III.3.2.1 Effet de la présence de l'heteropolyanion $\alpha$ <sub>2</sub> K <sub>7</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> .19H <sub>2</sub> O sur la dégradation de RhB en combinaison avec les d'irradiations ultrasonores .....	72
III.3.2.2 Effet de la concentration du RhB sur la dégradation par les ultrasons .....	74
III.3.2.3 Evolution des spectres de l'hétéropolyanion $\alpha$ <sub>2</sub> K <sub>7</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> .19H <sub>2</sub> O en fonction de différents types d'agitation .....	75
III.3.2.3.1 Evolution des spectres d'absorption sous agitation magnétique .....	76
III.3.2.3.3 Evolution des spectres d'absorption sous agitation magnétique et ultrasons .....	77
III.3.2.4 Effet de la masse de l'hétéropolyanion sur la dégradation du RhB .....	77
III.3.2.5 Effet de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	78
III.3.2.5.1 Effet de la masse de l'HPA sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	79
III.3.2.5.2 Effet de la concentration du RhB sur la dégradation catalytique en présence de US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	81
III.3.2.6 Effet de l'agitation sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US .....	82
III.3.2.7 Effet de pH de la solution sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US.....	83
III.3.2.8 Effet de la puissance électrique sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	84

III.3.2.9 Effet de la fréquence ultrasonore sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US.....	85
III.3.2.10 Influence de la température sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	86
III.3.2.11 Effet de l'ajout de l'éthanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	87
III.3.2.12 Effet de l'ajout du Tert-Butanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	88
III.3.2.13 Effet de l'ajout de persulfate de potassium sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US .....	89
III.3.2.13.1 Effet de l'ajout de persulfate sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	91
III.3.2.14 Effet de l'ajout de periodate de sodium sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US .....	92
III.3.2.14.1 Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	94
III.3.2.14.2 Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation de la RhB par le système HPAFe/US en présence de persulfate et de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	96
III.3.2.15 Effet de l'ajout des sels sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US .....	96
III.3.2.15.1 Ajout de NaCl .....	97
III.3.2.15.2 Ajout de KCl .....	98
III.3.2.16 Evolution des Spectres d'absorption UV-visible de RhB aux conditions optimales .....	99
<i>III.3.3 Dégradation de Bleu Noir Naphthol (NBB) par le procédé HPAFe/US .....</i>	<i>100</i>
III.3.3.1 Caractéristiques physico-chimique du NBB [82] .....	100
III.3.3.2 Dégradation catalytique de NBB par le procédé HPAFe/US .....	101
III.3.3.3 Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du NBB lors du traitement par le procédé HPAFe/US ..	102
<i>III.3.4 Récupération et Réutilisation .....</i>	<i>102</i>
CONCLUSION .....	103
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	106
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>112</b>



### INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément nécessaire pour la survie des êtres vivants. Elle occupe une bonne partie de la surface de la terre [1], recouvrant 72% du globe terrestre. Ceci donne une impression d'abondance sur la terre, mais l'eau propre à la consommation représente une faible fraction, d'où, 97,2% de la masse d'eau est formée par de l'eau salée (océans et mers), et seulement 2,8% d'eau douce, dont 2,15% sont stockées sous forme de glaciers (polaires ou en altitude) [2]. Par conséquent, les réserves d'eau douce directement utilisables par les êtres humains ne constituent que 0,65% de la masse globale d'eau de notre planète [3]. La base de données de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) Aquastat estime à 3928 km<sup>3</sup> par an les prélèvements d'eau douce. Environ 44% de cette eau, soit 1716 km<sup>3</sup> par an est consommée principalement dans l'agriculture par évaporation dans les terres agricoles irriguées. Les 56 % restants (2212 km<sup>3</sup> par an) sont libérés dans l'environnement en tant qu'eaux usées sous forme d'effluents municipaux (8%), industriels (16%) et d'eaux de drainage agricole (32%) [4-8].

Depuis toujours l'eau a été indissociable de l'activité humaine, le développement industriel (et/ou) agricole se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. L'Homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer [2]. Afin de subvenir à la demande mondiale accrue en eau, il s'avère nécessaire de se tourner vers l'amélioration de la collecte, la gestion et essentiellement le traitement fiable et adéquat des eaux usées qu'elles soient municipales, agricoles ou encore industrielles [9]. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs.[2]

La pollution de l'eau est l'un des plus importants sujets, car elle est étroitement liée à la santé humaine et à la vie quotidienne [10]. L'industrie est considérée comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, elle génère diverses catégories de déchets qui polluent l'environnement avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques [11].

A titre d'exemple, l'industrie textile est responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau dans le monde [12]. Parmi les problèmes environnementaux liés à la pollution organique des eaux, ceux qui sont provoqués par les colorants sont très fréquents [2]. En outre, le rejet direct de ces effluents peut provoquer la formation d'amines aromatiques toxiques dans des conditions anaérobies dans les eaux, et contaminent le sol et les eaux souterraines. Les colorants dans l'ensemble sont toxiques de par leur composition et leurs modes d'utilisation [13].

Généralement, les eaux résiduaires industrielles sont traitées avant l'évacuation à l'aide d'une chaîne de traitement primaire, secondaire et parfois tertiaire. La majorité des techniques de traitement avancées utilisées pour l'élimination des polluants organiques solubles dans ces eaux sont basées sur l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et la nanofiltration, l'oxydation chimique, biologique et les technologies d'oxydation avancées. Quelques-unes de ces méthodes possèdent des capacités d'élimination limitées et d'autres ont des coûts d'investissement très élevés, ce qui rend leurs utilisations inadéquates [14].

## INTRODUCTION GENERALE

Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Toutefois, ces micro-organismes se trouvent inadaptés devant une charge polluante non biodégradable ou contenant de substances inhibitrices ou toxiques [15].

L'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre », pas ou peu productrice de déchets et permettant souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier un effluent avant un éventuel traitement biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques. Leur rôle étant souvent de désinfecter les eaux, celles principalement, destinées à la consommation. En outre, les oxydants classiques pour la plupart, de nature électrophile sont sélectifs et incorporent dans la molécule à oxyder de nouveaux atomes [16].

Afin de surmonter les problèmes associés à ces méthodes traditionnelles, beaucoup d'attention ont été récemment mises sur les procédés d'oxydation avancés (POA) pour la décontamination de l'eau et des eaux usées [15]. Parmi les nouvelles technologies appliquées sur site, l'ozonation, l'irradiation ultraviolette, le procédé Fenton et les ultrasons. Les procédés d'oxydation avancés, par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre s'inscrivant dans les objectifs de la décontamination des eaux polluées. Ces procédés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et/ou biorécalcitrants. Les POAs sont basés sur la production in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ), espèces très fortement oxydantes et extrêmement réactives. Ces radicaux sont capables de minéraliser les composés organiques et organométalliques d'une manière non sélective [17].

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Ces radicaux peuvent être produits en générant à la cathode le peroxyde d'hydrogène et les ions du fer ferreux, réactif initiaux dans ce processus, à partir de l'oxygène de l'air comme seul réactif chimique et d'une quantité catalytique du fer ferrique [18].

Aussi, la sonolyse est un processus d'oxydation avancé qui est utilisé pour dégrader les matières organiques dans les solutions. Le terme sonochimie est utilisé pour décrire les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons [12].

Durant ces dernières décennies, les Heteropolyanions de type Dawson ont trouvé une application dans divers domaines, notamment dans la catalyse et l'électrocatalyse. L'incorporation de métaux de transition dans des matrices tungstiques confère aux différents composés des propriétés physico-chimiques nettement différentes des substrats de départ.

Les composés synthétisés feront l'objet d'une différente application, en particulier la catalyse d'oxydation de polluants organiques [19].

L'objectif de cette étude, est de montrer en premier temps, l'intérêt d'assister la réaction de Fenton électrochimiquement afin d'améliorer l'efficacité du traitement. En premier lieu nous avons étudié l'association de l'électrolyse au réactif de Fenton afin de démontrer l'efficacité du

## INTRODUCTION GENERALE

procédé Electro-Fenton vis-à-vis de la dégradation d'un colorant azoïque, à savoir le Rhodamine B (RhB), en solution aqueuse. Le choix de la RhB est dicté par le fait qu'il est un colorant très utilisé dans l'industrie textile, est présente une toxicité pour l'environnement et l'être humain. Ce colorant a été choisi en raison de sa forte utilisation, souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport, suspecté d'être cancérigène, notamment, il est utilisé dans les industries de textile et du papier, et présente une grande stabilité chimique. La dégradation et l'élimination de cette molécule est une obligation pour conserver notre environnement.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude du couplage des ultrasons à basse fréquence avec le procédé Electro-Fenton afin d'améliorer la performance de ce dernier. Ensuite, en deuxième lieu, nous avons étudié la dégradation catalytique d'un polluant organique, par un hétéropolyanion de type Wells-Dawson en présence d'irradiations ultrasonores. Dans ce contexte, l'étude est portée aussi sur l'oxydation du colorant azoïque, le Rhodamine B (RhB).

La présente thèse est structurée en trois chapitres, en plus d'une introduction générale situant le sujet et justifiant son choix, et une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus.

Le premier chapitre est consacré à une description des connaissances actuelles relatives aux colorants synthétiques et leurs classifications, ainsi qu'à leur impact sur l'environnement et les techniques de leur traitement. Également, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancés, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans les procédés d'oxydation par voie électrochimique, les ondes ultrasonores, leurs différents domaines d'utilisation, on s'intéresse également à leurs effets physiques et leurs effets chimiques, nous avons aussi, rappelé les principales données de la littérature concernant l'utilisation des polyoxométallates dans différents domaines.

Le deuxième chapitre de cette thèse a pour but, d'étudier de la dégradation du colorant toxique le Rhodamine B, par le procédé Fenton assisté électrochimiquement en utilisant une anode en platine et une cathode en acier inoxydable. L'étude de l'effet des paramètres opératoires influençant la dégradation de ce colorant, par le procédé en question, est menée par la méthodologie de recherche expérimentale. Aussi, le traitement électrochimique est évalué dans des matrices complexes comme les eaux naturelles et l'eau de mer, ensuite, on a montré les performances du couplage électrochimie-ultrason. Une étude paramétrique a été développée en précisant l'effet de l'intensité du courant électrique appliqué, ainsi que la concentration d'ions ferriques sur la dégradation sonoélectrochimique du colorant.

La synthèse et la caractérisation d'un hétéropolyanion de type Dawson substitué au fer  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$  fait l'objet du troisième chapitre. La caractérisation a été effectuée en utilisant (UV, IR, RMN et DRX). Ensuite, l'utilisation de l'hétéropolyanion synthétisé dans la dégradation du RhB, en combinaison avec les ultrasons HPAFe/US, comme une nouvelle technique. L'étude de l'impact des paramètres opératoires tel que le pH, la température, les concentrations initiales du colorant, l'effet de l'agitation, l'ajout du peroxyde d'hydrogène, a été présentée. Une étude sur l'ajout des sels, des ions de persulfates, de métaperiodate, et des

## INTRODUCTION GENERALE

inhibiteurs sur la dégradation du polluant choisie. La récupération et la réutilisation du catalyseur en question a été vérifiée. L'application de ce procédé sur une autre molécule le bleu Noir Naphtol (NBB), a été étudiée dans ce chapitre.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES**

- [1] B. Genin, C. Chauvin, F. Ménard, Cours d'eau et indices biologiques : pollution, méthodes, IBGN, Educagri éditions, Dijon, 2003.
- [2] B. Genin, C. Chauvin, F. Ménard, Cours d'eau et indices biologiques : pollution, méthodes, IBGN, Educagri éditions, Dijon, 2003.
- [3] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche Comté, 2007.
- [4] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Area equipped for irrigation, Aquastat, Rome, 2014.  
[www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation\\_eng.pdf](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation_eng.pdf).
- [5] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Water withdrawal by sector, around 2010, Aquastat, Rome, 2016.  
[www.fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal\\_eng.pdf](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal_eng.pdf).
- [6] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Eaux usées municipales, Aquastat, Rome, 2016.  
<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/wastewater/indexfra.stm>.
- [7] J. Mateo-Sagasta, L. Raschid-Sally, A. Thebo, Global wastewater and sludge production, treatment and use, Wastewater: economic asset in urbanizing world, Springer Netherlands, pp 15-38, 2015.
- [8] I. A. Shiklomanov, World Water Resources and Their Use, State hydrological institute and UNESCO's international hydrological programme, 1999,  
<http://webworld.unesco.org/water.shtml>.
- [9] Z. Boutamine, Dégradation de polluants émergents dans l'eau par sonochimie et procédés d'oxydation avancés, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [10] F. Zaviska, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, Thèse de doctorat, Université du Québec, 2011.
- [11] Photodegradation of methyl orange in solution in presence of bismuth trioxide. Material Environmental Science 2014, 5, 2066-2072.
- [12] H. Ferkous, Elimination du colorant azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [13] S. Meddah, Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2019.

## INTRODUCTION GENERALE

[14] A. Daas, Elimination des colorants anioniques et d'un perturbateur endocrinien en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, Mémoire de magister, université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.

[15] M. Lounis, Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, Electro-Fenton et sono-électro-Fenton, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2017.

[16] N. Nadji, Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : Application en catalyse chimique, thèse de doctorat, Université Badji MokhtarAnnaba, 2018.

[17] S.K. Akal Solmaz, G.E. Ustun, A. Birgul, T. Yona, Advanced oxidation of textile dyeing effluents: Comparison of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and Chemical Coagulation Processes, Fresenius Environmental Bulletin 18, 2009, 1424-1433.

[18] M.A Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D, Journal of Applied Electrochemistry, 30, 2000, 477-478.

[19] Ciabrini, Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1987.

## I. CHAPITRE I : Revue Bibliographique

### Introduction

Quel que soit le développement de la société, l'eau reste un facteur primordial dans toutes les couches socio-économiques. Malheureusement, l'eau douce disponible pour les humains et aussi pour le reste de l'écosystème représente moins de 1% du volume totale d'eau sur terre et la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme n'est que de 0,1% et n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. [1]

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine.[2]

L'industrie du textile est l'une des industries les plus consommatrice d'eau, et génère des rejets constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant généralement des problèmes de couleur, des concentrations élevées en DBO<sub>5</sub>, en DCO et en matières en suspension ainsi qu'une toxicité et une conductivité élevées.[3]

Actuellement, les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large, de composés organiques rencontrés dans, pratiquement, toutes les sphères de notre vie quotidienne.[4]

Du fait de leur forte solubilité relative, les colorants synthétiques polluent l'eau et peuvent être détectés sous forme de trace dans les eaux résiduaires, même en faible quantité (<1 ppm), leur présence est visible et indésirable. Ces contaminants échappent pour la plupart des traitements conventionnels des eaux usées, car les usines d'assainissement ne sont pas conçues pour leur élimination. Dans ces conditions, l'accumulation de ces polluants présente un danger potentiel qui peut affecter l'homme à travers la chaîne alimentaire. Par ailleurs, cette accumulation de couleur empêche la pénétration de la lumière et perturbe l'écosystème. En plus, les eaux souterraines sont aussi affectées par lessivage du sol.[5]

### I.1 La pollution

La pollution est définie comme l'introduction de substances étrangères dans le milieu naturel. Les effets indésirables peuvent survenir à différents niveaux (santé, écologie et économie). Ainsi, par exemple, les polluants sous forme de particules, provoquent, entre autres, une augmentation de la turbidité de l'eau et l'envasement. L'impact le plus notable sur l'environnement est causé par les sels, les détergents et les acides organiques [6].

La pollution est maintenant considérée par l'[ONU](#) comme la neuvième limite planétaire, « d'une part, en raison de ses effets néfastes sur le développement physiologique de l'homme et sur le fonctionnement des écosystèmes ; d'autre part, car elle agit comme une variable lente qui affecte d'autres limites planétaires. En effet, la pollution chimique peut avoir des répercussions sur la limite « érosion de la biodiversité » en réduisant l'abondance des espèces et en augmentant potentiellement la vulnérabilité des organismes à d'autres menaces (changement climatique).

En 2012 selon l'[OMS](#), plus de 7 millions de personnes sont mortes prématurément à cause de la [pollution de l'air](#) (extérieur et domestique) ; l'Asie et le Pacifique étant les régions les plus touchées.

En 2017, la revue *The Lancet* a estimé qu'au moins 9 millions de personnes sont prématurément mortes en 2015 à cause de la pollution (soit une mort « prématurée », c'est-à-dire avant 65 ans, sur six)[6]

### I.1.1 Classification de la pollution

L'évaluation de la pollution est basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification la plus immédiate est de la répertoriée en fonction de la taille (Soluble <0,08µm, Colloïdale 0,08-1µm, Supra-colloïdale 1-100µm, Particule > 100µm) [7].

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradée. On distingue deux classes principales :

- Les matières biodégradables : Elles sont dégradées par les micro-organismes
- Les matières non biodégradables : Ces substances inertes ne subissent aucun phénomène biologique de transformation. Elles peuvent être de nature aussi variée : des métaux lourds ou des composés issus de la mortalité des micro-organismes par exemple.

[8] La caractérisation de ces composés au sein de l'effluent s'effectue grâce à des mesures globales de la pollution : les matières en suspension, les matières organiques et les composés azotés. Ces caractéristiques sont également utilisées pour définir les seuils de rejet en milieu naturel [9].

La pollution de l'eau peut être classée en pollution des flux et pollution des stocks. La principale différence entre la pollution des flux et la pollution des stocks est la persistance des dommages environnementaux. La pollution des flux est causée par les flux de polluants. Ses dégâts cesseront immédiatement une fois que le flux de polluants est parti. La pollution des stocks est causée par les stocks de polluants. Ses dégâts se maintiendront jusqu'à ce que tout le polluant se décompose complètement.[10]

Par ailleurs, les effets de ces substances et ceux de leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau, sont souvent mal connus. Les données épidémiologiques et toxicologiques les concernant restent souvent insuffisantes. L'évaluation des risques liés à la présence de ces substances est donc l'une des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.[11]

Ces contaminants échappent pour la plupart des traitements classiques des eaux usées. Comme réponse à ces nouvelles limitations, la mise au point de procédés efficaces de traitement de ces effluents a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches [41]. Notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.[12]

## I.2 Les Colorants

### I.2.1 Généralités

Dès le début de l'humanité, l'homme s'est emparé de la couleur sous sa forme matérielle pour colorer sur la paroi et donner naissance à l'art pariétal que nous connaissons aujourd'hui par la suite, les Égyptiens et les Grecs se servirent des pigments en tant que cosmétiques, pour se maquiller et comme éléments de séduction. La civilisation occidentale du Moyen Âge utilisa ce matériau comme un outil de base, lui attribuant un sens profane jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle, les premiers colorants connus sont :

- Les pigments minéraux (oxyde de fer pour les jaunes, oxydes de manganèse pour les bruns)
- Les colorants végétaux, extrait des plantes ou des arbres ou bien de lichens (la garance pour la coloration rouge, l'indigo pour la coloration bleue, la gaude pour le jaune).
- Les colorants d'origine animale extrait des insectes tels que le kermès et la cochenille de Mexique ainsi que le mollusque de la méditerranée.[13].

Les colorants synthétiques dont le premier a été obtenu par William Henry Perkin en 1856 suite à ces recherches pour soigner la malaria qu'il l'appela le mauve. Par la suite un autre chimiste anglais JOHAN GRIESS procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862.

Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H. CARO. Ces connaissances ont permis au 20<sup>ème</sup> siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui ont donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques [14].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [3]. Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui mise en contact avec un support, dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur. Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [15].

La propriété de teindre du colorant résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, cette affinité est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué, et afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [16].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes

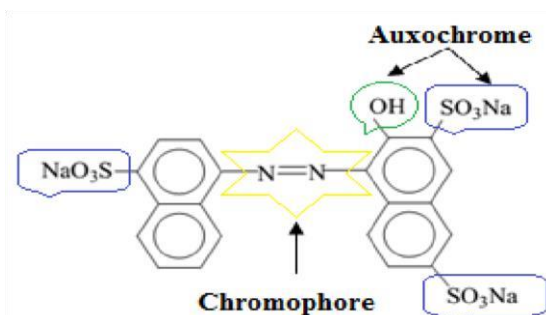
d'atomes appelés groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [17].

L'intensité de la couleur est liée à la facilité du groupe chromophore à donner un électron [1]. Plus une molécule contient de doubles liaisons conjuguées, plus la longueur d'onde de la lumière absorbée est grande [17].

Les groupes chromophore sont les groupes d'atomes responsables de la couleur :  $-C=N-$ ,  $-N=N-$ ,  $-C=C$ ,  $C=O-$ , etc. L'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  doit sa couleur jaune à son groupe  $-N=N-$  [1]. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense [2].

Les groupes auxochromes sont les groupes d'atomes pouvant modifier la longueur d'onde absorbée par la molécule :  $-Cl$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-NH_2$ , ect [2].

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $n$  augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.....) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées la figure (Fig.1) présente la différence entre les deux groupes [18].



**Figure I-1** : Exemple des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques, Acide rouge 27 [18].

Un système de classification des colorants a été mis au point par les britanniques et les américains noté (Colour Index C.I.) [19].

### I.2.2 Classification des colorants

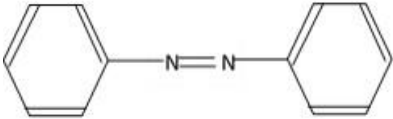
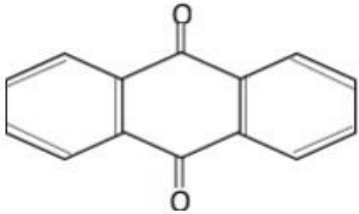
Les colorants sont des molécules organiques insaturées qui possèdent une affinité pour les fibres sur lesquels sont appliquées. Ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique. Les matières colorantes peuvent être classées selon plusieurs voies. En application textiles deux sont utilisées : d'après leur structure chimique ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales) [20].

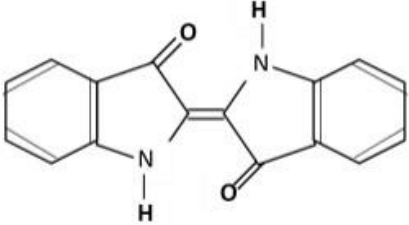
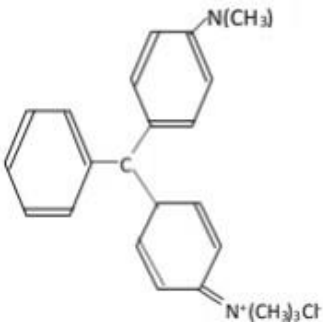
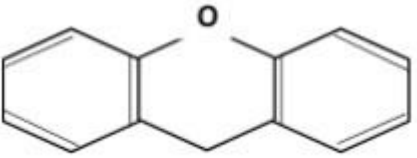
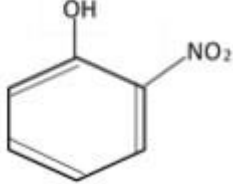
**Tableau I-1** : Classification tinctoriale des colorants [21],[22].

Colorants	Principaux substrats	Mode d'application	Classe chimique
Acides ou anioniques	Le nylon, la laine, la soie, le papier, les encres et le cuir	Appliqué à partir de bains de teinture généralement du neutre à acide	Azoïque (y compris les prémétallisés), xanthène, l'antraquinone, le triphénylméthane, le nitré et le nitrosé
Basiques Ou cationiques	Papier, nylon modifié, polyacrylonitrile, polyester et encres	Appliqué à partir de bains de teinture acide	Cyanine, hémicyanine, acridine, diazahémicyanine, azoïques, diphénylméthane, xanthène, oxazine et anthraquinone
Directs	Coton direct, la rayonne, le papier, le cuir et le nylon	Appliqué à partir de bains de teinture neutre ou légèrement alcaline contenant un électrolyte supplémentaire	Azoïque, phtalocyanine, le stilbène et oxazine
Colorants de cuve	Le coton, la rayonne et la laine	Des colorants insolubles dans l'eau, solubilisés en réduisant avec l'hydrogénosulfite de sodium, puis épuisés sur fibre et réoxydés	Anthraquinone (y compris les quinones polycycliques) et indigoïdes
Réactifs	Le coton, la laine, la soie, et le nylon	Présence des sites réactifs sur les colorants réagissent avec des groupes fonctionnels sur les fibres, formation d'une liaison covalente forte sous l'influence de la chaleur et du pH (alcalin)	Azoïque, anthraquinone, phtalocyanine, et oxazine

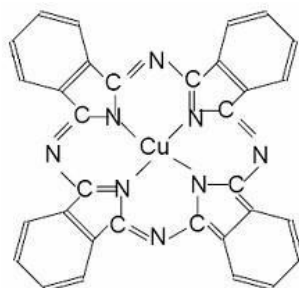
Colorants à mordants	La laine, le cuir, et l'aluminium anodisé	Appliqués en combinaison avec des sels de Chrome	Azoïque et anthraquinone
Dispersés	Polyester, acétate, polyamide, acrylique et matières plastiques	Appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture	Azoïque, anthraquinone, styryle, un groupe nitré, et benzodifuranone

**Tableau I-2:** Classification chimique des colorants [22].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Structures
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, etc...</li> <li>-Constituent 50% de la production mondiale des colorants ;</li> <li>-Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques ;</li> <li>-Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, etc...</li> </ul>	
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Les plus importants après les colorants azoïques ;</li> <li>- Leur formule générale est dérivée de l'anthracène ;</li> <li>-Le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ;</li> <li>-Couvrent une gamme variée de couleurs (bleu, turquoise, jaune, rouge, orange) ;</li> <li>-Meilleurs stabilités à la lumière et aux agents chimiques.</li> </ul>	

Polyméthiniques	<p>-Présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. - Les plus connus sont vraisemblablement les cyanines</p> <p>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques.</p>	
Indigoïdes	<p>-Forme générale dérivée de l'indigo ;</p> <p>-Une remarquable résistance aux traitements de lavage ;</p> <p>-Faible solidité à la lumière.</p>	
Nitrés et nitrosés	<p>-Présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) ;</p> <p>-Très limitée en nombre, simple structure et relativement peu cher.</p>	
Xanthènes	<p>-Intense fluorescence ; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</p>	
Phtalocyanines	<p>-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</p> <p>-Employées dans l'industrie des pigments pour peinture, des encres, mais aussi dans la teinture des fibres textiles.</p>	

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'environnement chimique où ils sont appliqués, et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. En d'autres mots, le pigment, doit être mélangé à certains additifs (liant) pour être fixé à un substrat [23].



**Figure I-2 : C.I. Pigment Blue 15.**

Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits délavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phthalocyanine (bleu et vert). Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé. Exemple : C.I. Pigment Blue 15 (Figure I.2).[23]

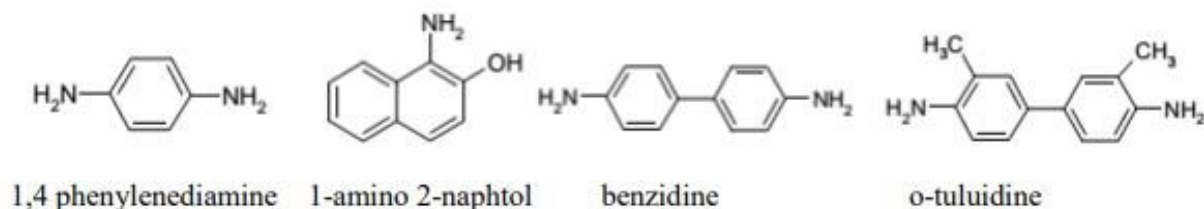
Les colorants, quant à eux sont appliqués sur de nombreux substrats (tels que les textiles, le cuir, le papier, les cheveux, etc.). Le processus de coloration est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat [20].

### **I.3 Impact sur l'environnement**

La présence des colorants même à faible concentration dans les cours d'eaux usées et/ou dans l'environnement pose de sérieux problèmes, de prolifération bactérienne, de formation de sous produits de décomposition cancérigène. De plus, ils peuvent persister longtemps dans ces milieux, engendrant ainsi des perturbations importantes des différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques etc...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes etc...) [3]. En plus de ces effets néfastes, ces composés perturbent la pénétration de la lumière du soleil dans l'eau et l'activité photosynthétique et donc peut dévaster l'eau de l'écosystème [2].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas toxiques directement excepté ceux comportant le groupement amine libre, les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques (1,4- hénylènediamine, 1-amino

2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine) qui sont connues par leur caractères mutagènes et cancérigènes (Figure.3) [1].



**Figure I-3** : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques

La toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique, notamment des groupes méthyles, nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes, particulièrement le chlore (Cl) [1]. Les ethoxylates de nonylphénol (NPE) utilisés comme agent de nettoyage, de teinture et de rinçage pour les textiles et un stabilisant pour les polymères, ont montré qu'ils causent une perturbation endocrinienne des poissons et éventuellement chez l'homme. Enfin, certaines substances organiques volatiles (COV) dont le trichloroéthane utilisé pour le récurage, les chlorobenzènes utilisés comme supports de teinture, le formaldéhyde utilisé comme agent de finition dans la résistance au froissement sans repassage et le tétrachloroéthylène utilisé dans le nettoyage à sec ont des effets toxiques directs sur les humains allant de la cancérogenèse à la neurotoxicité [2]. D'autres substitutions telles que celles des groupes sulfonates (SO<sub>3</sub>H) permettent d'augmenter, d'une part, l'hydrosolubilité du colorant et sa fixation sur le tissu, et d'autre part, de diminuer la toxicité (mutagénicité) aussi bien des colorants d'origine que des métabolites issus de l'azoréduction [1]. Selon la DEPA (Danish Environmental Protection Agency, 2000), la présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg/L, engendre des problèmes de santé pour l'être humain (cancer) [3].

#### I.4 Le Rhodamine B

Le Rhodamine B est un colorant azoïque connu comme, le tetraethylrhodamine, le Rhodamine B (RhB), Basic Violet 10, est un colorant de la classe des xanthènes. Sa couleur est un violet rougeâtre brillant. Il est largement utilisé à des fins industrielles comme colorant dans les industries du textile, du cuir, du caoutchouc et de l'alimentation, et est également un traceur d'eau fluorescent bien connu. Ce colorant est utilisé pour la teinture du coton, du papier de soie, du bambou, de l'herbe...etc, pour la préparation de papier carbone, d'encre de stylos à bille, de tampons encres, de peintures, etc. Il est nocif en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque des irritations de la peau, des yeux, du tractus gastro-intestinal et des voies respiratoires. Il provoque également des réactions phototoxiques et photoallergiques. La cancérogénicité, la toxicité pour la reproduction et le développement, la neurotoxicité et la toxicité chronique envers les humains et les animaux ont été prouvées expérimentalement [24]. Il est soluble dans certains solvants, tels que l'éthanol, le butanol et l'eau [25]. Ce colorant fait l'objet de notre étude, la structure

moléculaire du Rhodamine B est présentée sur la Figure I.4. Le Tableau I.3 résume les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant en question.



**Figure I-4** : Structure moléculaire de Rhodamine B [24]

**Tableau I-3** : Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B [25].

Description du produit		Propriétés physique et chimiques	
Formule chimique	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	Classe chimique	xanthene
Abbréviation	RhB	Etat physique	Solide
Autre nom	Basic Violet 10	Couleur	Vert foncé
Numéro CI	45170	Odeur	Odeur faible
Masse moléculaire	479.01 gmol <sup>-1</sup>	IUPAC Name	N-[9-(orthocarboxyphenyl)-6(diethylamino)-3Hxanthen-3-ylidene] diethyl ammonium chloride,

### I.5 Traitement des eaux contaminées par les colorants

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives : La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage.) et/ou par des traitements physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide, dont, la deuxième étape se divise en trois types de procédés classiques de traitement : Physique, Chimique et Biologique [1]. Dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancés (POA). Il s'agit des procédés qui produisent in situ un oxydant très puissant : le radical hydroxyle OH<sup>•</sup>. Ce procédé permet de détruire partiellement

ou totalement les matières organiques, les germes vivants et les bactéries. Il est de plus en plus utilisé pour le traitement des eaux résiduaires industrielles et il est souvent couplé avec un traitement biologique [26]. L'efficacité des POA, a été prouvée par de nombreuses études réalisées au cours de ces deux dernières décennies, ces études incluent l'échelle laboratoire, notamment :

Les cinétiques et les mécanismes réactionnels, l'identification des produits intermédiaires et finaux, ainsi que l'échelle semi-industrielle (évaluation technico-économique de faisabilité sur sites) [25]. Des travaux ont été utilisés dont les procédés d'oxydation avancés (POA) pour le traitement des rejets. La plupart combine deux ou trois réactifs afin de produire les radicaux hydroxyles [26]. D'autres chercheurs ont développé un procédé d'oxydation électrocatalytique assisté par ultrason. Les résultats ont montré une grande efficacité pour la décoloration des rejets. D'autres procédés sont également enlisés tel que l'ozonisation [27].

### **I.6 Définition des Procédés d'oxydation avancés POA**

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont définis comme des procédés de traitement des eaux fonctionnant à température et pression ambiante, et qui impliquent la génération des radicaux fortement réactifs (plus particulièrement le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$ ) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [27]. Les procédés d'oxydation avancés POA sont des méthodes qui reposent sur la formation d'entité chimique très réactives, il s'agit de la formation in situ des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques, les produits finaux sont des composés organiques simples, le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [26]. D'autres oxydants tels que  $\text{XeF}$  et  $\text{OF}_2$  ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur attitude à former des trihalométhanes (THM) cancérigènes. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont attractifs pour les traitements de l'eau [20].

#### **I.6.1 Classification des POA**

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques [28]. Les POA peuvent être subdivisés et classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des Radicaux ( $\text{OH}^\bullet$ ) : procédés chimiques ou photochimiques ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{O}_3/\text{UV}$ ), photocatalytique ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ), électrochimique, ou sonochimique.[27]

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu. Elle peut être réduite en raison de la consommation des ( $\text{OH}^\bullet$ ) par des composés organiques et/ou inorganiques [29]. Les POA peuvent être regroupés en quatre catégories résumées dans le Tableau I.4 [9].

**Tableau I-4** : Classification des différents procédés d'oxydation avancés [9].

Catégorie		Procédé	Réaction
Phase Homogène		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet$ $O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + OH\bullet + O_2\bullet$
Photolytique	Homogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV O <sub>3</sub> /UV	$H_2O_2 + hv(200 < \lambda < 300)nm \rightarrow 2HO\bullet$ $O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2HO\bullet + O_2$
	Hétérogène	TiO <sub>2</sub> /UV	$TiO_2 + hv(\lambda < 400nm) \rightarrow TiO_2 + h^+ + e^-$ $H_2O_{ad} + h^+ \rightarrow H^+ + HO\bullet_{ad}$ $HO^-_{ad} + h^+ \rightarrow HO\bullet_{ad}$
Sonochimique		US	$H_2O \rightarrow HO\bullet + H\bullet$
Electrochimique		Oxydation Anodique Directe	$H_2O + M \rightarrow M[HO\bullet] + H^+ + e^-$ $R + M[OH] \rightarrow M + OR + H^+ + e^-$

## I.6.2 Radicaux Hydroxyles

### I.6.2.1 Description

Un radical libre est une espèce chimique (atome ou molécule) contenant un électron non apparié. Ce déséquilibre n'est que transitoire et est comblé par l'acceptation d'un autre électron ou par le transfert de cet électron libre sur une autre molécule [30]. Le radical Hydroxyle (OH•) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe [31]. C'est un oxydant puissant et a tendance à réagir par addition à des doubles liaisons ou par extraction d'atomes d'hydrogène [30]. Les radicaux hydroxyles ont été découverts pour la première fois en 1934 par Haber et Weiss1 dans ce qui est connu aujourd'hui sous le nom de réaction de Fenton [2]. Il est désormais bien connu que, dans la plupart des conditions atmosphériques, les radicaux -OH régissent la capacité d'oxydation de l'atmosphère naturelle [32].

La réactivité des radicaux OH• avec divers polluants de l'eau, dont les bactéries, les composés organiques et les composés inorganiques, continue de susciter l'intérêt des scientifiques et des organismes de réglementation en matière de prévention de la pollution dans les processus de traitement des eaux usées. Les exigences réglementaires relatives à l'eau et aux eaux usées sont devenues plus strictes et plus exigeantes en ce qui concerne la caractérisation et l'identification des effets toxiques sur l'homme et les autres organismes vivants [32].

### I.6.2.2 Réactivité

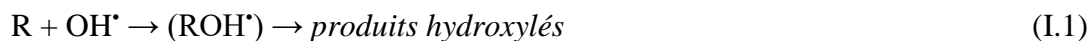
Les radicaux hydroxyles ont une durée de vie très courte en raison de leur grande réactivité, et par conséquent leur concentration en solution aqueuse est très faible, généralement inférieure à

$10^{-12}$  M [32]. Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition

---

électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [1]. Les équations (I-1) et (I-2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [31].

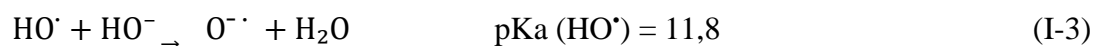
- 1<sup>er</sup> cas : addition du radical OH<sup>•</sup> sur le composé organique R.



- 2<sup>eme</sup> cas : élimination d'un atome d'hydrogène.

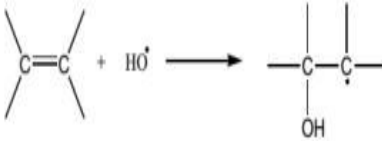


En milieu fortement basique, il se déprotonne suivant l'équilibre (I-1) pour former le radical O<sup>•-</sup> qui est aussitôt protoné par l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable [31].



Par contre en milieu acide, il subit principalement trois types de réaction par attaque électrophile [1]. Présentés dans le Tableaux I.5. [33].

**Tableau I-5** : les types de réaction par attaque électrophile.

Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)	Addition aux doubles liaisons (type C=C et C=N)	Transfert d'électrons (oxydoréduction)
<p>-Oxydation des composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées.</p> <p>- Effet inducteur et effet de résonance, donc la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement activateur comme OH, NH<sub>2</sub>, COOH.</p> <p>Selon la réaction (I.4)</p> $RH + HO\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O$	<p>-Se produire mieux avec les composés aliphatiques insaturés qu'avec les composés aromatiques. - les radicaux réagissent Comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons.</p> <p>- L'attaque est liée à la présence de substituant sur le cycle, et la réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituants.</p> <p>-En présence d'un groupement donneur d'électrons, l'attaque de ces radicaux se produit en grande majorité sur le site para.</p>  <p>Selon la réaction (I.5)</p>	<p>- Le mécanisme de transfert électronique, n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. - La formation des complexes intermédiaires susceptibles d'être impliqués dans le processus. - Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxydes, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.</p> <p>Selon la réaction (I.6) <math>RX + HO\cdot \longrightarrow RX^- + OH^-</math></p>

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) ou de résonance de spin électronique (RSE), offre la possibilité de détecter directement les radicaux libres. Tout comme la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), cette technique est basée sur l'interaction entre le moment magnétique électronique des radicaux, placés dans la cavité RPE du spectromètre, et le champ magnétique appliqué de l'extérieur [32].

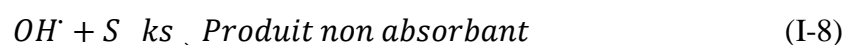
Il existe aussi une méthode de détection indirecte des OH•, cette dernière est basée sur l'introduction d'une sonde moléculaire (piège), qui réagit sélectivement avec OH• pour former des adduits stables dérivés du radical hydroxyle. Ainsi, la surveillance de la diminution de la sonde ou de l'augmentation du sous-produit dérivé est une méthode indirecte de mesure des OH• [32].

### I.6.2.3 Cinétique de réaction

Le radical OH• absorbe faiblement dans la région UV du spectre, avec seulement un petit coefficient d'extinction ( $\epsilon \sim 600 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$  à  $\lambda \sim 235 \text{ nm}$ ). Il est donc extrêmement difficile de suivre la concentration du radical OH•. Habituellement, on applique la méthode cinétique de compétition, dans laquelle on détermine la concentration relative, plutôt que le taux, d'un produit formé. De cette manière, la constante de vitesse de réaction relative d'OH• d'un composé étudié ne peut être exprimée que par rapport à une autre constante de vitesse de référence, qui doit elle-même être déterminée de manière absolue par une autre méthode [32].

Selon (*Sasho Gligorovski et al*) [32], la fiabilité de la constante de vitesse obtenue dépend fortement de la connaissance précise du système réactionnel global. Malgré ces difficultés, la méthode de cinétique de compétition a été utilisée dans de nombreuses études et des ensembles de données cinétiques très utiles ont été obtenus. En principe, deux méthodes sont employées pour la détermination des constantes de vitesse relatives des OH• dans les systèmes à l'état stationnaire. Dans la première méthode, l'analyse cinétique est basée sur l'effet d'un additif sur le rendement d'un produit stable, qui résulte de la réaction des OH• avec le réactif. Dans la seconde méthode, la concurrence est mesurée par l'effet de l'additif sur la vitesse d'élimination ou de modification du réactif. Quelques méthodes de compétition sont également disponibles lorsque les techniques de radiolyse pulsée et de photolyse flash au laser sont utilisées pour obtenir les constantes de vitesses relatives de OH•.

Dans un tel système, les radicaux OH• réagissent avec l'un ou l'autre des réactifs en proportion des produits de la réaction multiplié par la constante de vitesse des réactions respectives :



Où, **C** c'est le composé de référence, **S** est le réactif d'intérêt, **k<sub>c</sub>** est la constante de vitesse de référence, et **k<sub>s</sub>** est la constante de vitesse requise.

### I.7 Procédé Electrofenton

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques [3].

L'aspect non polluant de l'électricité, la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements dans les procédés de traitement des eaux usées sont autant de paramètres qui

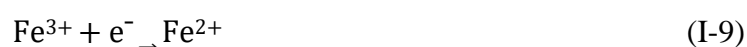
concourent au développement industriel des techniques électrolytiques, et ce, comparativement aux procédés conventionnels (chimiques ou biologiques) [3].

Le procédé Electro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de générer l'oxydant ou le catalyseur de la réaction de Fenton. Selon le système électrochimique mis en place [2]. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie, les deux réactifs de la réaction de Fenton, à savoir  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , sont produit in situ par l'électrochimie. Pour cela, il suffit d'imposer un potentiel de - 0,25 V/ESH à la cathode d'un réacteur électrochimique, et d'y introduire une quantité catalytique ( $\leq 1$  mM) d'un sel de fer (II) ou fer (III). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction, le précipité d'hydroxyde ferrique n'est pas observé à cause de sa faible concentration [3].

Le EF présente divers avantages, notamment, un coût relativement faible par rapport aux autres procédés électrochimiques, contrairement au procédé de Fenton, la génération sur place de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la régénération rapide de  $\text{Fe}^{2+}$  et une faible production de boues. Cependant, il présente quelques inconvénients importants tels que, la faible solubilité de l' $\text{O}_2$  dans l'eau qui entraîne une génération lente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une faible élimination des matières organiques. Pour les catalyseurs ferreux homogènes conventionnels, la nécessité de travailler à un pH faible pour éviter la précipitation du fer, et la formation de complexes assez résistants entre les catalyseurs ferreux et les acides carboxyliques générés par l'oxydation des composés aromatiques. De plus, certaines réactions parasites peuvent convertir  $\text{H}_2\text{O}_2$  en eau et/ou  $\text{O}_2$ , ou  $\text{HO}^\cdot$  en oxydants plus faibles, ce qui réduit l'efficacité de la méthode [9]. Dans des travaux antérieurs, il a été démontré que diverses approches peuvent être tentées pour résoudre ou minimiser ces problèmes. Différents types de catalyseurs hétérogènes ont été testés afin d'augmenter le pH de travail. [Le problème de la faible solubilité de l' $\text{O}_2$  dans l'eau peut être minimisé en utilisant des cathodes innovantes, telles que les électrodes à diffusion gazeuse (GDE) ou les feutres de carbone modifiés (MCF), ou des cellules avancées, telles que les cellules à jet ou microfluidiques, De plus, l'air sous pression peut être utilisé efficacement dans l'EF (PrEF) pour augmenter la solubilité de l' $\text{O}_2$  dans l'eau et, par conséquent, la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et l'élimination des matières organiques [9].

Le peroxyde d'hydrogène n'est pas le seul moyen de produire des radicaux hydroxyles, le matériau de l'électrode (M) utilisé pour l'oxydation de l'eau a un effet vital sur la génération de radicaux hydroxyles hétérogènes ( $\text{M}(\text{OH}^\cdot)$ ) [2].

Au niveau de la cathode, les ions ferreux sont électro-générés par réduction des ions ferriques initialement introduit à la solution à traiter en quantité catalytique (I-9). Le dioxygène dissous est réduit en ion super oxyde (I-10) et réagit rapidement avec les ions  $\text{H}^+$  en milieu acide pour générer les radicaux hydro peroxydes (I-11). Ces radicaux sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène (I-12) [34].





Au niveau de l'anode, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (I-13) qui sera utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène, Oturan et al, estiment que théoriquement 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie [34].



Dans le procédé electrofenton la conductivité de la solution est assurée par l'ajout d'un électrolyte. Le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est l'électrolyte le plus commun en raison de la faible activité de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cependant, l'effet de l'électrolyte à base de chlorure ne pouvait pas toujours être ignoré, cela se traduit par la présence de  $\text{Cl}^-$  qui introduiraient les  $\text{Cl}_2$  et les  $\text{HClO}$  (Equation (I-14 et I-15)). Il existe plusieurs réactions inattendues entre le  $\text{OH}\cdot$  et le  $\text{Cl}^-$  (Equation (I-16 et I-17)). La concentration élevée en  $\text{SO}_4^{2-}$  contribue également à la consommation de radicaux hydroxyles (Equation (I-18)) [27].

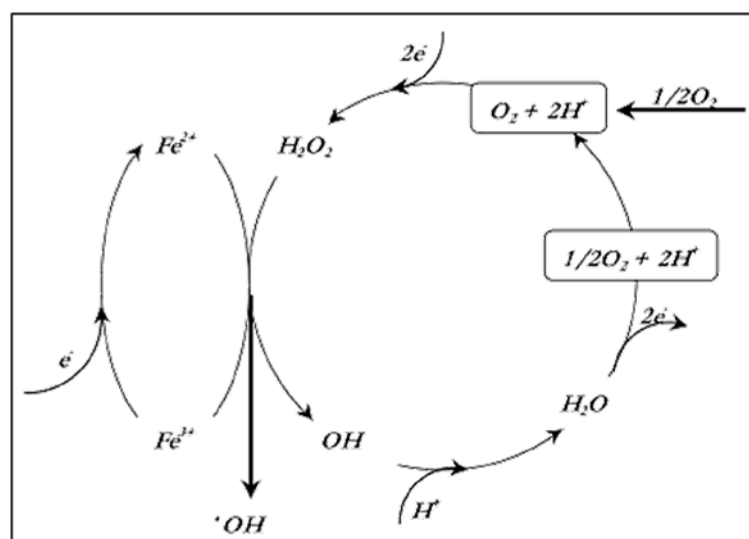


Le mécanisme d'oxydation électrochimique s'effectue généralement en deux étapes :

1<sup>ère</sup> étape : la production de radicaux hydroxyles sur l'électrode métallique notée (M).

2<sup>ème</sup> étape : l'oxydation de produits organiques (R) par les radicaux ( $\text{OH}\cdot$ ).

L'ensemble des réactions de Fenton combinées aux réactions électrochimiques, sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique, dont la schématisation a été proposée par Oturan et al [1] (Figure (I-5)) [34].



**Figure I-5** : Mécanisme réactionnel du procédé Electrofenton

Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode et une surtension élevée d'évolution de dioxygène à l'anode. D'après Grimm et al, les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène [34]. Cependant, Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison en partie de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes (le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb, le dioxyde de plomb dopé), car elle ne libère pas d'ions métalliques toxiques, son surpotentiel permet la production de  $O_2$  par oxydation de l'eau (II-5) et également la production supplémentaire de  $OH^\bullet$  [27].

Dans ce travail, nous avons choisi de travailler avec de l'acier inoxydable comme cathode car il ne montre aucun effet toxique vis-à-vis des êtres vivants. De plus, il est caractérisé par une évolution élevée en hydrogène afin de fournir un rendement élevé de peroxyde d'hydrogène, stabilité physique, bonne conductivité électrique et bas coût ; et avec une grille en platine comme anode, car, elle permet la production de l'oxygène ainsi, que les radicaux hydroxyles.

## I.8 Procédé sono-électro-Fenton

### I.8.1 Ultrasons

#### I.8.1.1 Définition

Un son est une onde mécanique de pression qui se propage dans un milieu et qui se traduit au sein de celui-ci, par une succession de cycles de dépression et de compression [3].

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques de fréquence supérieure à la limite physiologique de l'audibilité, soit 16 kHz. L'onde ultrasonore est une vibration mécanique d'un support fluide ou solide qui se propage grâce à l'élasticité du milieu. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpression et de dépression. Ces particules constitutives sont animées d'un mouvement de va-et-vient de type

sinusoïdal selon l'axe de déplacement des ultrasons [2]. La première étude sur les effets chimiques des ondes a été réalisée en 1927 par Richard et Loomis. Quant aux travaux concernant les effets biologiques ont été étudiés pour la première fois en 1930 par Dognon. Dès les années 1940, ils sont devenus un des grands axes de recherche étudiés depuis et opposant encore de nos jours de nombreuses théories [7].

### I.8.1.2 Classification

Le spectre sonore (Figure I-6) est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de la fréquence de l'onde acoustique émise [35] :

Les infrasons dont la fréquence est comprise entre 0 et 16 Hz ;

Les sons audibles dont la fréquence est comprise entre 16 Hz et 16 kHz ;

Les ultrasons dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, cet intervalle peut se diviser en plusieurs catégories :

\*Les ultrasons de basse fréquence se situent entre 20 et 100 kHz.

\*Les ultrasons de haute fréquence entre 100 kHz et 1 MHz.

\* Les ultrasons de très haute fréquence entre 1 MHz et 10 MHz.

\* Les hypersons dont la fréquence est supérieure à 10 MHz.

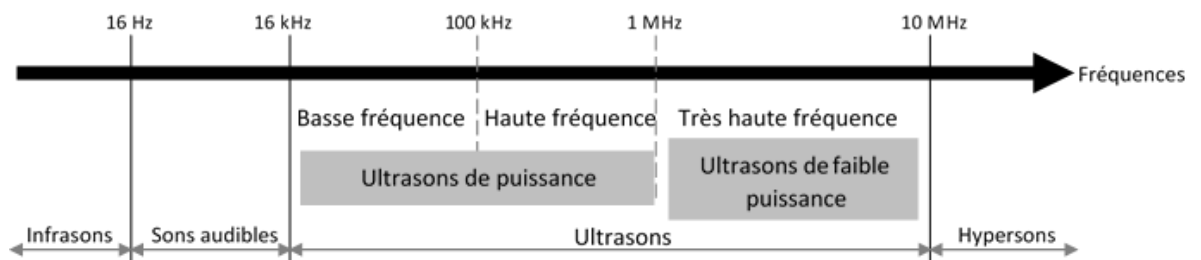


Figure I-6 : Classification des spectres sonore

### I.8.1.3 Génération des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur [7]. Ce dernier peut être mécanique ou piézo magnétique ou bien piézoélectrique. Les transducteurs piézoélectriques sont généralement les plus utilisés [2].

Les ondes ultrasonores, concentrées sous forme de faisceaux vont interagir avec la matière qu'elles traversent. L'amplitude de ces ondes décroît au cours de la propagation car les liaisons entre atomes ou entre molécules ne sont pas purement élastiques. Il se produit plusieurs phénomènes qui aboutissent à leur atténuation [2].

### I.8.1.4 La cavitation

Dans le milieu liquide, l'action des ultrasonores repose essentiellement sur le phénomène de cavitation ; Lorsqu'une onde ultrasonore se propage, les molécules constitutives du milieu oscillent et transfèrent l'énergie dans la direction de la propagation [35]. La cavitation est

définie comme étant le phénomène de naissance, croissance et finalement l'implosion d'une petite bulle au sein d'un liquide. Les bulles de quelques micromètres de diamètre qui apparaissent dans le liquide vont osciller dans le champ ultrasonore. Les interactions entre bulles et ondes

Ultrasonores sont différentes selon l'intensité ultrasonore [3]. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation [36].

Les conditions de pression et de température à l'intérieur de ces bulles sont drastiques : elle peut atteindre localement plusieurs milliers de degrés kelvins et plusieurs centaines de bars. La zone d'interface liquide/gaz est également soumise à de fortes valeurs de température et de pression [29]. La bulle grossit à chaque cycle de dépression/compression. Lorsque celle-ci atteint une taille critique, elle peut imploser violemment au sein du liquide, libérant ainsi de grandes quantités d'énergie [29].

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux libres, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation ( $\approx 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques :

- Des composés hydrophiles et non-volatils sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implorées [29].

Deux types de cavitation peuvent être distingués [29] :

- La cavitation stable : apparaissant à des fréquences élevées et à des faibles intensités acoustiques, pour laquelle on assiste à des oscillations de faibles variations de taille de bulle. Ces bulles ont une durée de vie relativement longue.
- La cavitation inertielle : beaucoup plus violente que la précédente. Elle est caractérisée par la croissance rapide et explosive de la bulle suivie d'une violente implosion. Elle est prépondérante aux basses fréquences et hautes intensités.

## **I.8.2 Les effets induits par les ultrasons**

La cavitation c'est le phénomène le plus responsable des effets physiques et chimiques qui accompagnent l'irradiation ultrasonore. Ces effets, associés à la présence des ondes, sont étroitement dépendants de la dynamique, de la localisation et du nombre de bulles de cavitation [3].

### **I.8.2.1 Effet physique**

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que, l'échauffement du milieu, les ondes de chocs et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation [36].

### **I.8.2.2 Effet chimique**

La chimie sous ultrason (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications d'ondes ultrasonores. Elle génère des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel, responsables d'une partie de l'oxydation des composés. Les effets sonochimiques ont lieu au moment de l'effondrement de la bulle de cavitation, à la fois à l'intérieur de la bulle, où les conditions sont extrêmes, mais aussi à l'interface bulle de cavitation-liquide, où les conditions sont moins extrêmes et dans le liquide, où les effets mécaniques prédominent [3].

La bulle de cavitation peut donc être regardée comme un microréacteur multifonctions avec des réactions qui peuvent se produire à l'intérieur et/ou à l'interface. C'est aussi un moyen d'activation de surface et du transfert de matière [36].

### **I.9 Couplage procédés électrochimiques /ultrasons**

La combinaison des ultrasons avec des processus électrochimiques est définie sous le terme sonoélectrochimie. Morigushi, est le premier qui a étudié les effets des ultrasons dans l'électrolyse de l'eau sur une électrode en platine.

Cependant, Certaines molécules tels que : les colorants, les composés organiques, et même les métaux ont été étudiés avec des électrodes et des conditions opératoires différentes [32]. En outre, l'oxydant principal dans ce système est le radical hydroxyle. Les ultrasons à basse fréquences (< 100 kHz) ont généralement favorisé les effets mécaniques (transfert de matière, nettoyage...) mais la production des OH• est faible. En revanche, Les ultrasons à haute fréquence (>100 kHz) conduit à la formation élevée des OH• mais les effets mécaniques sont réduits [33].

Une partie de notre travail sera consacrée sur la dégradation d'un colorant azoïque par le procédé sonoelectrolyse, la deuxième partie a pour but d'étudier la dégradation du même colorant en utilisant les ultrasons en présence des hétéropolyanions.

### **I.10 Les Heteropolyanions**

#### **I.10.1 Généralités, Formation et Structure des HPAs**

Les Heteropolyanions (HPAs) sont des solides pouvant être préparés dans une large gamme de composition et de structure [37]. Les polyoxométallates (POM), constituent une classe unique de clusters inorganiques anioniques du type métal-oxygène. Ils ont été découverts en 1820 [27]. La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination traditionnelle et la chimie du solide. Ces espèces anioniques polycondensées à structure distincte, ont suscité un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années. Parmi leurs propriétés intéressantes, citons leur solubilité dans la plupart des solvants courants, leur résistance à l'oxydation, leur capacité à conserver des électrons et les propriétés électrochromes qui en résultent [37], leurs nombreuses propriétés physicochimiques permettent de les employer dans des domaines très variés (catalyse, analyse chimique, biochimie, médecine...) [27].

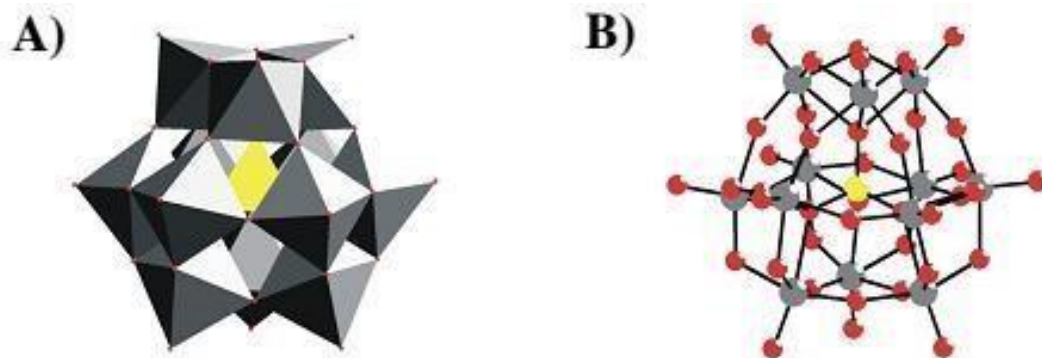
Les HPAs sont représentés par la formules chimique générale  $[X_xM_yO_y]^{q-}$ , où M (élément constitutif, et est le plus souvent molybdène Mo ou tungstène W, et X est l'hétéroatome

appelé également atome central peut être de nature variée : (P, B, Si, Ge, Al, Sn, Zn, Cd, Ni, Pd, Pt, Co, Mn, Ce, Rh, Fe, Cr, Th etc). Ces Heteropolyanions sont des structures constituées de fragments M-O de taille et de formes différentes. L'assemblage des polyèdres de coordination  $[XOm]$  et  $[MOn]$  forme les structures d'HPA les plus typiquement observées [37]. Si ces polyanions ne possèdent que des métaux de transition, ils sont nommés isopolyanions (IPA) [1]. Ces composés peuvent être caractérisés par le rapport M/X [27].

La synthèse des POM se fait le plus souvent en solution aqueuse.

La structure désirée est obtenue en effectuant un contrôle minutieux de la concentration des réactifs utilisés, ainsi que de la température et du pH auxquels la synthèse est effectuée. Les POM peuvent être représentés sous deux formes [27] :

- Polyédrique : qui consiste à représenter les éléments métalliques par des octaèdres et les hétéroatomes par des tétraèdres, au sommet de chacun de ces polyèdres se trouve un atome d'oxygène (Figure I.7.A) ;
- Éclatée : qui fait apparaître les liaisons entre les atomes représentés par des boules. Cette représentation fait mieux apparaître l'alternance des atomes métalliques et des atomes d'oxygène au sein de la structure (Figure I.7.B).



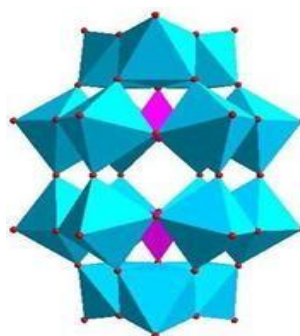
**Figure I-7** : Représentation polyédrique et éclatée du POM  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ .

Les éléments métalliques (M) sont représentés en gris, l'hétéroatome (X) en jaune et les atomes d'oxygène en rouge. Les hétéropolyanions sont groupés en famille portant le nom de celui qui a proposé la structure [37], Il existe un nombre important de types de POM parmi lesquels quatre grandes familles ont été plus particulièrement étudiées. Elles se distinguent par leur structure de types : Heteropolyanion (HPA) Dawson et Keggin, ainsi que les isopolyanions (IPA) de types Anderson et Lindqvist [37].

Nous nous intéressons plus particulièrement à la structure de Dawson qui fait l'objectif des travaux de cette thèse.

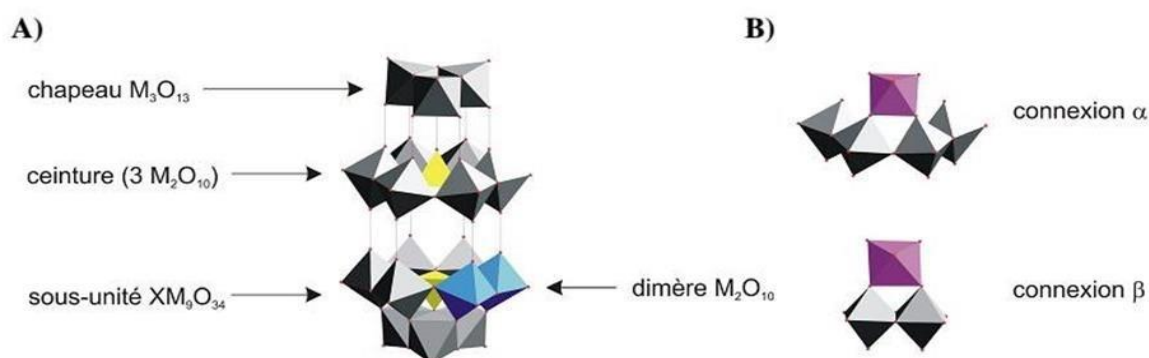
- **Hétéropolyanions de Dawson**

Cette structure, de formule  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  est un hétéropolyanion ayant un rapport M/X égal à 18/2. Ce composé a été prédit par A.F.Wells en 1945, puis résolu par B. Dawson en 1953 [37] (Figure I.8) [38].



**Figure I-8 :** Structure de l'HPA de Dawson.

Il est formé par la réunion de deux sous-unités  $XM_9O_{34}$ , la liaison tant assurée par la mise en commun de six atomes d'oxygène. La structure est formée d'un empilement d'octaèdres autour d'un hétéroélément (X) [37]. Chacune de ces sous-unités est un édifice constitué d'un tétraèdre central  $XO_4$  autour duquel sont assemblés un groupement polaire  $M_3O_{13}$ , appelé chapeau, et trois dimères  $M_2O_{10}$  formant la ceinture (Figure I.9.A). Un dimère  $M_2O_{10}$  est formé de deux octaèdres possédant une arête commune tandis que la liaison entre deux groupements  $M_2O_{10}$  se fait par la mise en commun d'un sommet [38]. La structure ainsi que les différentes parties formant LHPA de type Dawson sont représentées sur la (Figure I.9.A).



**Figure I-9 :** A) Description de la structure de Dawson,

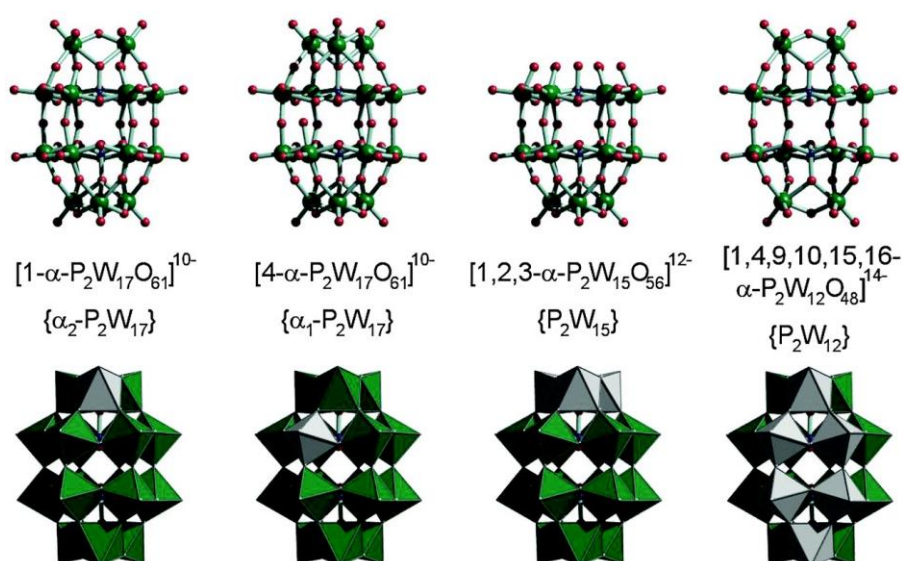
B) Représentation des jonctions de type  $\alpha$  et  $\beta$  [1].

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction. Il est possible d'hydrolyser partiellement un HPA de type Dawson pour aboutir à la perte d'un

ou de plusieurs groupes MO. On obtient alors, un HPA avec un ou plusieurs sites vacants (lacunes). Il existe trois principaux HPAs lacunaires [37].

Il est possible de distinguer deux types de connexion entre les octaèdres du chapeau et ceux de la ceinture. Ainsi, lorsque chaque octaèdre d'un chapeau est lié à deux dimères  $M_2O_{10}$  de la ceinture, la connexion est de type ( $\alpha$ ), tandis que lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un seul dimère  $M_2O_{10}$  de la ceinture, la connexion est de type ( $\beta$ ) (Figure I.9.B) [38].

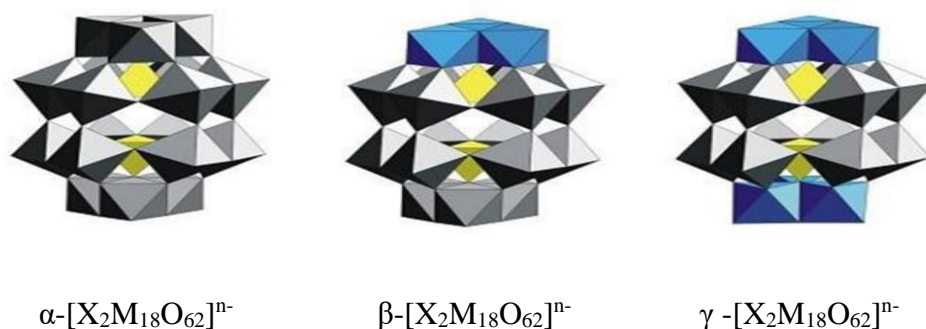
L'ion monolacunaire  $X_2M_{17}O_{61}$  qui peut avoir deux isomères  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  selon la position de la lacune, en position équatoriale ou en position apicale respectivement. L'ion trilacunaire  $X_2M_{15}O_{56}$  et l'ion hexalacunaire  $X_2M_{12}O_{48}$  (Figure I.10) [37].



**Figure I-10** : Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson

- L'isomère ( $\alpha_1$ ) si la lacune est située dans la ceinture ;
- L'isomère ( $\alpha_2$ ) lorsque la lacune se positionne à la place d'un octaèdre du chapeau.

La structure de type Dawson peut exister sous la forme de trois isomères, qui diffèrent par la position de leurs chapeaux (Figure I.11) [38].



**Figure I-11** : Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson

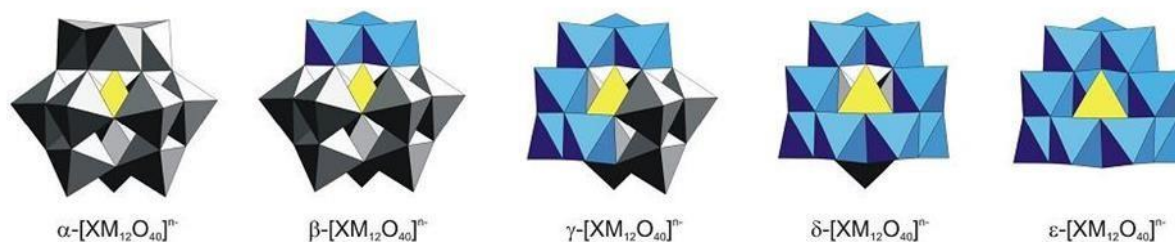
La synthèse de  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  conduit initialement à un mélange des isomères ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ), l'isomère ( $\alpha$ ) étant majoritaire. Il est ensuite possible de les séparer et de les obtenir de manière pure par des jeux de cristallisation. Il est à noter que l'isomère ( $\gamma$ ) peut, quant à lui, être obtenu par traitement réactionnel à partir de l'isomère ( $\beta$ ) [38].

- **Hétéropolyanions de Keggin**

Le premier POM connu, synthétisé par J. Berzelius en 1826, fut un phosphomolybdate de formule  $[PMO_{12}O_{40}]^{-3}$ . Ces composés, de formule générale  $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$ , constituent ainsi la famille des Keggin. Il s'agit d'hétéropolyanions ayant un rapport M/X égal à 12/1. Ces composés sont constitués d'un tétraèdre central  $XO_4$  autour duquel sont assemblés quatre groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$  (Figure I.12) [39].

**Figure I-12** : Description de la structure de Keggin.

Ces groupements trimétalliques sont obtenus par mise en commun, deux à deux, d'arêtes de trois octaèdres  $MO_6$ , et sont eux-mêmes reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents. La structure de type Keggin peut exister sous la forme de cinq isomères (Figure I.13) ; L'isomère ( $\alpha$ ), les isomères  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$  peuvent alors être obtenus par rotation d'un angle  $\pi/3$  respectivement un, deux, trois ou quatre groupements trimétalliques  $M_3O_{13}$  autour de ces axes [39].

**Figure I-13** : Isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$  du POM de type Keggin.

- **Structure Anderson**

Les composés de type Anderson sont des isopolyanions de formule  $[M_6O_{24}]^{-n}$ . Leur structure peut être décrite comme étant une couronne constituée de six octaèdres reliés entre eux au niveau des arêtes (Figure I.14.A). Le centre de la couronne est la plupart du temps

occupé par un atome métallique, conduisant à des composés de formule  $[M'M_6O_{24}]^{-n}$ . Cet élément central se trouve alors dans un environnement octaédrique, et partage six atomes d'oxygène avec la couronne (Figure I.14.B) [40].



**Figure I.14 :** A) Couronne de type Anderson.  
B) Composé de type Anderson possédant un atome central.

- **Structure Lindqvist**

Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions de formule  $[M_6O_{19}]^{n-}$ . Ils résultent de la fusion de six octaèdres possédant un atome d'oxygène en commun (Figure I.15) [37].



**Figure I-15 :** Composé de type Lindqvist.

## I.10.2 Synthèse et caractérisation des Heteropolyanions

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction.

### I.10.2.1 Synthèse d'hétéropolyacides

Dite méthode classique « Ether », Il est établi que les hétéropolyacides ont une très grande affinité pour les solvants oxygénés. Avec l'eau et l'éther, ils donnent des systèmes à trois phases liquides. Par conséquent, en agitant, avec de l'éther en excès, une solution d'hétéropolyanion fortement acidifiée par un acide minéral fort, il se forme trois couches [38].

- Une phase aqueuse contenant encore un peu de l'HPA et qui sera retraitée jusqu'à épuisement du composé désiré ;
- Une phase contenant l'excès d'éther ;
- Une phase dense contenant l'éthérate du polyanion (complexe formé entre l'HPA et l'éther et éventuellement quelques molécules d'eau).

L'éthérate est ensuite hydrolysé par ajout d'une solution aqueuse. Deux phases apparaissent : l'une, aqueuse, contenant l'HPA et une phase étherée quasiment pure. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse subit une concentration à froid et des cristaux d'HPA sont alors obtenus [37]. Cette méthode permet d'obtenir un composé d'une grande pureté avec un bon rendement.

#### **I.10.2.2 Synthèse des sels d'hétéropolyanions « hydrothermale »**

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau. Son principe repose sur la formation d'hétéropolyanions dans la solution surnageante, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes [38]. Les sels d'hétéropolyanions insolubles dans l'eau peuvent être précipités directement dans la solution d'acide après addition d'un sel du type  $ACl$ ,  $ANO_3$  ou  $A_2CO_3$  ( $A = K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$  ...). On peut également faire réagir, thermiquement, à l'état solide un oxyde de molybdène ou de tungstène avec un hydrogénophosphate par exemple (P sera alors l'hétéroatome) et un carbonate contenant le contre-ion de la structure d'hétéropolyanion [39]. Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet (reflux 24h d'une solution d'oxydes suivie d'évaporation), contrairement à la première méthode (extraction à l'éther) [37].

#### **I.10.3 Caractérisation**

De par la multitude de composés POM qu'il est possible d'obtenir selon le choix des conditions expérimentales, une vérification de la structure et de la pureté du composé obtenu est toujours nécessaire. La technique de diffraction des rayons X (DRX) est en l'occurrence généralement utilisée pour l'obtention de la structure. La résonance magnétique nucléaire (RMN) est également une technique couramment employée pour la caractérisation des POM, puisqu'il est possible de réaliser la RMN de tous les noyaux des métaux ou hétéroéléments présents dans les polyanions, comme par exemple la RMN du phosphore  $^{31}P$  ou encore du tungstène  $^{183}W$ . Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge (IR) est aussi fréquemment utilisée. Ces deux techniques permettent notamment l'obtention de renseignements intéressants sur la symétrie des POM.

#### **I.10.4 Propriétés physicochimique des HPAs**

##### **I.10.4.1 Solubilité**

Du fait de leur grande ionicité, les POM possèdent l'avantage de pouvoir être solubles en milieux aqueux et organiques, en fonction de leurs contre-ions.

##### **I.10.4.2 Acido-Basicité**

La plupart des HPAs sont solubles et se comportent comme des acides forts en solution aqueuse. Cette solubilité favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , ... etc. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome métallique, de l'hétéroatome et du contre-anion. Dans les milieux organiques les HPAs sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant [37].

#### **I.10.4.3 Propriétés électrochimiques**

Compte tenu du haut degré d'oxydation des métaux présents dans les POM, ces derniers sont facilement réductibles. Ainsi, ils présentent en général plusieurs réductions successives réversibles à un ou plusieurs électrons, sans modification de leur structure. Ces réductions sont souvent accompagnées de protonations à bas pH, et, par conséquent, le pH de la solution à un effet important sur le comportement électrochimique de ces polyanions [38].

#### **I.10.4.4 Propriétés spectrales**

Le spectre d'absorption des POM possède une bande dans le proche ultraviolet (entre 200 et 350 nm). Les solutions de POM à l'état réduit possèdent, quant à elles, une coloration bleue intense (d'où la dénomination d'« hétéropoly blues»), et absorbent par conséquent dans le visible. Les spectres présentent en effet une large bande vers 600 nm dont l'absorbance augmente avec le nombre d'électrons échangés [39].

#### **I.10.4.5 La réduction des hétéropolyanions**

La réduction de ces composés conduit à des espèces désignées par les termes d'HPA bleus ou marrons en fonction de la couleur que leur confère le degré de réduction. Les HPAs oxydés peuvent fixer plusieurs électrons sans que leur structure initiale soit modifiée. Ces formes réduites peuvent participer à des cycles électrocatalytiques. En effet, la réoxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, excepté dans quelques cas rares où le HPA réduit n'est pas suffisamment stable en solution [38].

#### **I.10.4.6 Les propriétés oxydo-réductrices (redox)**

Les propriétés redox des HPAs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition de l'HPA et celle du milieu. En solution, de nombreux hétéropolyanions peuvent participer à des échanges d'électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. En général, les systèmes redox concernant ces molécules sont relativement rapides, les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi, le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central [38].

### **I.10.5 Stabilité des HPAs**

#### **I.10.5.1 Stabilité thermodynamique**

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH, de la nature et de la concentration des différents constituants. La stabilité des hétéropolyanions dépend également de la nature de l'atome central et de la nature des atomes métalliques constitutifs. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme ( $\alpha$ ) [39].

#### **I.10.5.2 Stabilité thermique**

La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre, en fonction du type de contre-ion, de la structure, du nombre et de la nature des addendas. Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène

dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques. Sous l'effet d'une augmentation de température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés de l'hétéropolyacide (composé fortement hydraté, une trentaine de molécules d'eau par molécule d'hétéropolyanion à 4°C) :

- ✓ L'eau de cristallisation, assez peu liée ;
- ✓ L'eau de constitution qui correspond à la perte des protons de l'acide avec les atomes d'oxygène du polyanion.

L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température variant de 30 à 200 °C, alors que l'eau de constitution est détectée pour une gamme de température variant de 250 à 450 °C avec décomposition en oxydes comme  $\text{WO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{MoO}_3$  [40].

### **I.10.5.3 Stabilité structurale**

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par hétéropolycomposé. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation de procédés basés sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie. C'est le cas exemple de l'oxydeshydrogénation de l'acide iso butyrique en acide méthacrylique : les excellentes performances initiales du catalyseur se détériorent progressivement au cours du temps. Le catalyseur de type Keggin  $\text{Cu}_{10}\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  a fait l'exception en conservant ses performances catalytiques pendant près d'un an [38].

### **I.10.6 Caractéristiques de la surface des HPAs**

La surface des catalyseurs doit être acide afin de pouvoir promouvoir la désorption rapide des produits formés pour éviter une oxydation trop poussée à l'état adsorbé. La vapeur d'eau peut aussi favoriser la désorption des produits. La disponibilité d'espèces oxygène mobiles à la surface des catalyseurs permet l'insertion nucléophile dans certains hydrocarbures. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une réduction trop importante qui peut entraîner une désactivation et peut-être même une décomposition structurale, le catalyseur doit être réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer la surface perdue. Le solide doit donc avoir aussi pour rôle l'activation du dioxygène gaz et sa transformation en espèces  $\text{O}^{-2}$ . Le catalyseur doit donc posséder des éléments susceptibles d'une telle activation. Dans toutes les réactions d'oxydation ménagée, le degré d'oxydation de la surface du catalyseur doit être suffisamment élevé pour assurer une rapide oxydation de tous les intermédiaires, mais aussi bas pour éviter la combustion totale. C'est pourquoi, il est nécessaire d'atteindre un compromis en ce qui concerne la disponibilité en oxygène [38,39,40].

### **I.10.7 Domaines d'applications des hétéropolyanions**

Les POA sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de produits moins ou non toxiques), ou être combinés avec d'autres procédés classiques (ex. coagulation-floculation), et ce, afin de pallier à certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels.

Les HPAs constituent une classe inégalée de composés inorganiques de grandes versatilités structurales. A cette diversité structurale s'ajoutent des diversités de réactivités et de propriétés intrinsèques (pouvoir d'oxydation élevé, capacité de réservoir d'électrons, photosensibilisation, photochromisme), et en conséquence, les HPAs trouvent des applications dans des domaines larges comme :

- Les hétéropolyanions en catalyse (Photocatalyse, Electro-catalyse, Catalyse redox, Catalyse acido-basique)
- Utilisation en science de matériaux
- Dans l'industrie des colorants
- Utilisation en médecine
- Application en biochimie, et en chimie analytique [38,39,40].

### Conclusion

Contrairement aux eaux résiduaires urbaines, les eaux résiduaires industrielles ont des origines très diverses et elles présentent donc des caractéristiques particulières qui varient selon leurs sources : type d'industrie, procédé de fabrication...etc. Dans la majorité des cas, les eaux résiduaires industrielles ne sont pas traitables directement dans les stations d'épuration qui ne sont pas adaptées à ces rejets. Pour éliminer les polluants des eaux usées, de nombreux chercheurs ont étudié différentes techniques telles que le procédé de biodégradation, le processus d'oxydation avancée, l'adsorption, la dégradation photocatalytique.... L'emploi de procédés spécifiques permet aujourd'hui d'éliminer la majorité des polluants de façon satisfaisante [11].

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas. C'est pourquoi, il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée.

Ainsi, les polyoxométallates sont des composés présentant des structures moléculaires très particulières (Keggin, Wells-Dawson, Anderson) et des propriétés texturales intéressantes. Ils combinent entre les propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques. Ces derniers sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants [38].

Les polyoxométallates (POM) ayant des applications dans les domaines de la catalyse, de la biologie, de la science des matériaux.... La propriété importante des polyoxométallates et leur capacité à se modifier en remplaçant ou en introduisant un ou plusieurs éléments métalliques dans leur structure lacunaire, ce qui les rend des matériaux doués de propriétés catalytiques très intéressantes. Ainsi, ils peuvent être utilisés en catalyse [39].

Afin de contribuer au traitement des eaux usées polluées par les composés organiques, nous allons utiliser par la suite un procédé d'oxydation catalytique en phase homogène en utilisant un catalyseur hétéropolyanionique de type Dawson, avec une nouvelle combinaison en utilisant un bain ultrasonique, tout en expliquant différentes réactions mises en jeu ; ainsi que l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du procédé de dégradation du colorant choisi le Rhodamine B. De même que quelques tests ont été réalisés pour s'assurer de l'efficacité de dégradation de ce procédé hybride sur un autre colorant modèle, le Naphtol Bleu Black.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES**

- [1] Longuenesse, E. Roussel, C. (2014). *Développer en Syrie retour sur une expérience historique*. Presses de l'Ifpo.
- [2] Bassompierre, C. (2007). *Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers: de la conception d'un pilote à la validation de modèles* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG).
- [3] Huttin, C. (1989). *Les effets d'une aide publique sur les décisions d'emploi et d'investissement des entreprises. Une analyse économétrique sur l'industrie française du textile-habillement*. *Revue économique*, 40(3), 503–540.
- [4] Djebbar, K., & Ala, A. (2017). *Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux*.
- [5] Dalhatou, S. (2014). *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [6] Quénel, P. Dab, W. Festy, B. Viau, C. & Zmirou, D. (2003). *Qualité de l'air ambiant. MP Gérin, P. Gosselin, S. Cordier, C. Viau, P. Quénel et coll.(dir.), Environnement et santé publique: Fondements et pratique, Canada, Éditions TEC & DOC*.
- [7] Zguira, A. Doggaz, N. & Zagoubra, E. (2011). *Evaluation objective des méthodes de segmentation des maillages polygonaux 3D basée sur la classification de régions*. *Revue Africaine de Recherche En Informatique et Mathématiques Appliquées*, 14 - 2011 - Special... <https://doi.org/10.46298/arima.1943>
- [8] Lamari, A. & Yousfi, H. A. (2020). *Les polluants du sol: méthodes de détection et bioremediation microbienne* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [9] Chergui, S. (2010). *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels* (Doctoral dissertation, Paris Est).
- [10] Baulaz, Y. (2020). *Évolution des socio-écosystèmes des grands lacs alpins et leurs services écosystémiques à l'épreuve des pollutions* (Doctoral dissertation, Université Savoie MontBlanc).
- [11] Meddah, S. (2021). *Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences* (Doctoral dissertation, Université de Annaba).

- 
- [12] Elhouda, B. O. N. (2022). *Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées brutes* (Doctoral dissertation, Université de Msila).
- [13] Allouche. Boof-Vermeesse. Bozzetto. Cassou-Nogués. Chassay. Crinquand. Després. Dubois. Ellis. Freyheit. Girard. Hoquet. Joseph-Vilain. Lambert. Machinal. Mengard. Regnauld. Robin. Rospide, ... Wind. (2018). *PostHumains Frontières, évolutions, hybridités*. Presses universitaires de Rennes.
- [14] Bouchoul, A. Bougueria, H. & Rouag, D. A. (2017). *Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux*.
- [15] Chamsse, C. C. O. (2022). *Synthèse et caractérisation des complexes de Cu (II) avec des ligands azoïques* (Doctoral dissertation, Université de Mohamed Boudiaf, Msila).
- [16] Mansour, H. B. Boughzala, O. Dridi, D. Barillier, D. Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. (2011). *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- [17] Bekkouche, A. Hezili, M. & Kouras, S. E. (2022). *Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques de quelques Oxydes Mixtes de type Pérovskite* (Doctoral dissertation, Université de jijel).
- [18] Bouahcida, K. & Boubaaya, M. (2020). *Elimination de la pollution industrielle de textile par adsorption* (Doctoral dissertation, Univ M'sila).
- [19] Dalhatou, S. (2014). *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [20] Illoul, M. (2015). *Dégradation d'un colorant cationique (éthyl violet) par photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>)* (Doctoral dissertation, université de Sétif).
- [21] Dahou, A. Hala, N. & Ouazine, L. (2021). *Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage* (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-Adrar).
- [22] Flotron, V. (2004). *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires* (Doctoral dissertation, INAPG (AgroParisTech)).
- [23] Guealia, N. & Talbi, H. (2017). *Dégradation de colorant Fuchsine basique par les procédés Fenton et électro-Fenton* (Doctoral dissertation, Université Akli Mouhand OulhadjeBouira).
-

- 
- [24] Boufenar, K. Litim, A. & Rida, K. E. (2020). *Elaboration d'un charbon actif pour l'élimination de la Rhodamine B en phase aqueuse par adsorption* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [25] El Allaoui, A. Filali, F. R. Oumokhtar, B. & Ibjibjen, J. (2011). Evaluation de la toxicité aigüe du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc. *La Science en Liberté*, 3, 1-15.
- [26] Tarkwa, J. B. (2019). *Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants* (Doctoral dissertation, Université ParisEst ; Université de Yaoundé I).
- [27] Chebli, D. (2018). *Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique* (Doctoral dissertation, Université de Sétif).
- [28] Chergui-Bouafia, S. & Alloune, R. (2007). *Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications*. *Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, 163-170.
- [29] Hammami, S. (2008). *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels* (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).
- [30] Afonso, V. Champy, R., Mitrovic, D. Collin, P. & Lomri, A. (2007). *Radicaux libres dérivés de l'oxygène et superoxydes dismutases : rôle dans les maladies rhumatismales*. *Revue du rhumatisme*, 74(7), 636-643.
- [31] Zaviska, F. Drogui, P. Mercier, G. & Blais, J. F. (2009). *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires*. *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-564.
- [32] Zazou, H. (2015). *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est ; Université Ibn Zohr - Agadir).
- [33] Terrier, F. Rodriguez-Dafonte, P. Le Guével, E. & Moutiers, G. (2006). *Revisiting the reactivity of oximate  $\alpha$ -nucleophiles with electrophilic phosphorus centers. Relevance to detoxification of sarin, soman and DFP under mild conditions*. *Organic & biomolecular chemistry*, 4(23), 4352-4363.
- [34] Kermet-Said, H. & Moulai-Mostefa, N. (2015). *Couplage des procédés électrochimiques à la photocatalyse ou à l'adsorption pour le traitement des polluants organiques* (Doctoral dissertation, Université de Medea).
-

- [35] Debert, S. (2008). *Développement de méthodes de séparation des nombres d'onde acoustiques et convectifs en écoulements turbulents pariétaux* (Doctoral dissertation, Université de Poitiers ; Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers-ESIP).
- [36] Djelloul, C. (2014). *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles* (Doctoral dissertation, Faculté des sciences et de la technologie UMK Biskra).
- [37] Boudjema, S. (2015). *Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène* (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen).
- [38] Ben mahfoud, A. & Ayad, A. (2020). *Catalyseurs Hétéropolyanionique Synthèse- Caractérisation- Réactivité* (Doctoral dissertation, Université Akli Mohand Oulhadje-Bouira).
- [39] Tabai, A. (2018). *Synthèse et caractérisation des polyoxométallates : Application en catalyse d'oxydation* (Doctoral dissertation, Université de Annaba).
- [40] Nadji, N. (2018). *Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : Application en catalyse chimique* (Doctoral dissertation, Université de Annaba).
- [41] Lounis, M. (2017). *Elimination d'un colorant azoïque en phase aqueuse par les procédés Fenton, Electro-Fenton et sono-électro-Fenton* (thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba).

## II. CHAPITRE II : Dégradation du RhB par le procédé Electrofenton, Et Sonoelectrofenton

### Introduction

La performance des procédés d'oxydation avancés, s'améliore davantage par le fait qu'ils fournissent une variété de méthodes pour produire des radicaux hydroxyles, permettant une plus grande conformité avec les exigences de traitement spécifiques. Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , sont des espèces très réactives qui ont un pouvoir oxydant élevé [1].

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante, du point de vue environnemental, et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants [10]. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique à un électrolyte contenant du peroxyde d'hydrogène [8]. L'électrolyse directe peut être utilisée pour réaliser l'oxydation électrochimique des matières organiques et pour traiter des eaux usées. Les polluants sont oxydés après adsorption sur la surface de l'anode sans qu'il soit nécessaire d'utiliser d'autres produits chimiques que l'électron, qui est un "réactif propre" [7]. Un des grands avantages du processus électrochimique d'oxydation est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive implicite dans le processus.

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés dans le milieu à traiter, par électrochimie directe ou indirecte. Dans l'électrochimie directe (oxydation anodique), les radicaux hydroxyles sont générés directement à la surface d'une électrode par l'oxydation de l'eau. Par contre l'électrochimie indirecte (procédé Electro-Fenton) utilise la réaction de Fenton pour former ces radicaux [1,10]. Par conséquent, lors de l'évaluation d'un matériau cathodique pour les procédés Electro-Fenton, deux capacités différentes doivent être prises en compte : la capacité à réduire l'oxygène pour électrogénérer du peroxyde d'hydrogène et la capacité à réduire les ions ferriques pour restaurer les ions ferreux, favorisant ainsi la réaction menant à la production de  $\text{OH}^\bullet$  [1].

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier la dégradation d'un colorant azoïque, (Rhodamine B), en solution aqueuse, par le procédé Fenton assisté électrochimiquement (Electro-Fenton).

L'effet des paramètres opératoires, tels que : L'intensité du courant, la concentration du catalyseur, pH de la solution et l'influence de la température a été réalisé dans une cellule électrochimique non divisée munie d'une cathode en acier inoxydable et d'une anode en platine (Pt). Aussi, une étude de l'influence de la concentration de l'électrolyte choisie, ainsi que l'effet des matrices ont été réalisées. De même que, la combinaison du procédé en question avec un autre procédé à savoir l'Ultrason a été testé, afin d'améliorer la cinétique de réaction. La dégradation sonoélectrochimique, du colorant RhB, en utilisant des ultrasons à 40kHz, les effets

---

des conditions expérimentales telles que l'intensité du courant électrique et la concentration du catalyseur ont été étudiés.

## II.1 Matériels et réactifs

### II.1.1 Réactifs

Tous les produits chimiques employés, au cours de cette étude (Tableau II-1), sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable. La poudre de RhB provient de (sigma Aldrich) et a été utilisée telle quelle. La structure moléculaire du RhB a été présentée dans le chapitre I (Figure I-3), ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du colorant choisi (Tableau I-1). Toutes les solutions nécessaires, tout au long des expériences, ont été préparées en dissolvant la quantité correspondante de substrat dans l'eau distillée, l'eau minérale, l'eau de source et l'eau de mer. La poudre de sulfate ferreux et la poudre de sulfate de sodium ont été achetées chez sigma Aldrich, l'acide sulfurique a été fourni par biochem\_lab.

**Tableau II-1** : Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses de Rhodamine B par le procédé Electro-Fenton.

Réactif	Formule chimique et pureté (%)	M (g/mol)	Fournisseur	CAS
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ; 99%	452,37	Sigma-Aldrich	509-34-2
Sulfate ferreux	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; 99%	278,01	Sigma-Aldrich	7782-63-0
Acide sulfurique	$H_2SO_4$ ; 96-98 %	98,08	Biochem Chemopharma	7664-93-9
Hydroxyde De sodium	$NaOH$ ; 99%	40	Biochem Chemopharma	1310-73-2
Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$ ; 99 %	142,02	Riedel de Haën	68891-38-3
Chlorure de sodium	$NaCl$ ; 99,5%	58,44	Biochem Chemopharma	7647-14-5

### II.1.2 Dispositif expérimental et procédure

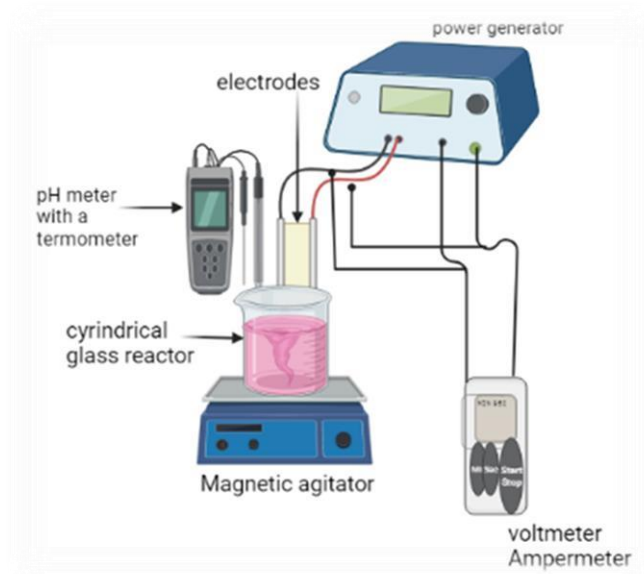
La concentration initiale de la solution de RhB était de 10 mg/L pour toutes les expériences, à l'exception de celles réalisées pour examiner l'effet de la concentration du colorant. Diverses solutions aqueuses de RhB (10 mg/L), contenant différents additifs, ont été préparées en ajoutant la quantité requise d'agents et en agitant à l'aide d'un barreau magnétique.

Les expériences du processus d'electrofenton ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en verre de 300 ml avec un courant indirect produit par le générateur de puissance, fonctionnant à 100 mA sauf lorsque l'effet de la puissance était examiné. En outre, une irradiation ultrasonique

a été introduite dans la réaction par un bain ultrasonique (YX-2080) à basse fréquence (40kHz) et à faible puissance électrique (30W).

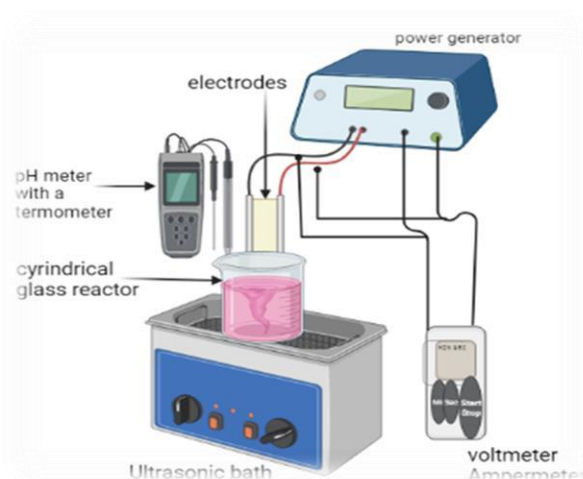
Une plaque d'acier inoxydable (2,5cm X 2,5cm) a été utilisée comme électrode de travail (cathode)(+). L'anode (-) était une grille de platine (pt) (2.5cm X 2.5cm), et la distance entre les deux électrodes était fixée à 2 cm tout au long des expériences. La saturation continue en O<sub>2</sub> à la pression atmosphérique, a été assurée en faisant barboter de l'air avant l'électrolyse. Le courant est fourni aux électrodes à l'aide de générateurs de courant kleinspannungs stelltrafo/s 52135. La Rhodamine B est mélangée à un électrolyte de support pour améliorer la conductivité du mélange.

Le volume de la solution de colorant traité était de 100 mL. La solution a été mélangée en utilisant un agitateur magnétique, avec 10mg/L de poudre de Fe(II) utilisée comme catalyseur, et 10 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilisé comme électrolyte support pendant le traitement après optimisation. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, sauf lorsque l'effet de la température est examiné. Avant la mise sous tension, le pH initial de la solution de colorant a été ajusté à 2,5, par l'ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, dans toutes les expériences afin de fixer le pH pendant les réactions (Figure II-1).



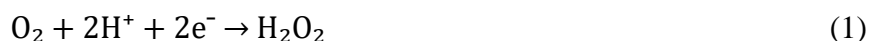
**Figure II-1** : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation du RhB par le procédé Electrofenton

Les expériences avec l'irradiation par ultrasons et la combinaison entre les ultrasons et le processus d'electrofenton ont été réalisées avec la même installation, dont le cadre général est donné par la figure II-2.



**Figure II-2 :** Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation du RhB par le procédé Sonoelectrofenton

Dans le processus EF, les matériaux de l'électrode jouent un rôle important. Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) peut être électro-généré par la réduction de deux électrons de l' $O_2$  dissous (Eq.1), ainsi que la régénération concomitante des ions ferreux ( $Fe^{+2}$ ) par la réduction ( $Fe^{+3}$ ), selon les matériaux de la cathode utilisés (Eq.2). La réaction de Fenton amène les deux réactifs à produire des radicaux hydroxyles ( $OH\cdot$ ) dans la solution globale (Eq.3) [5]



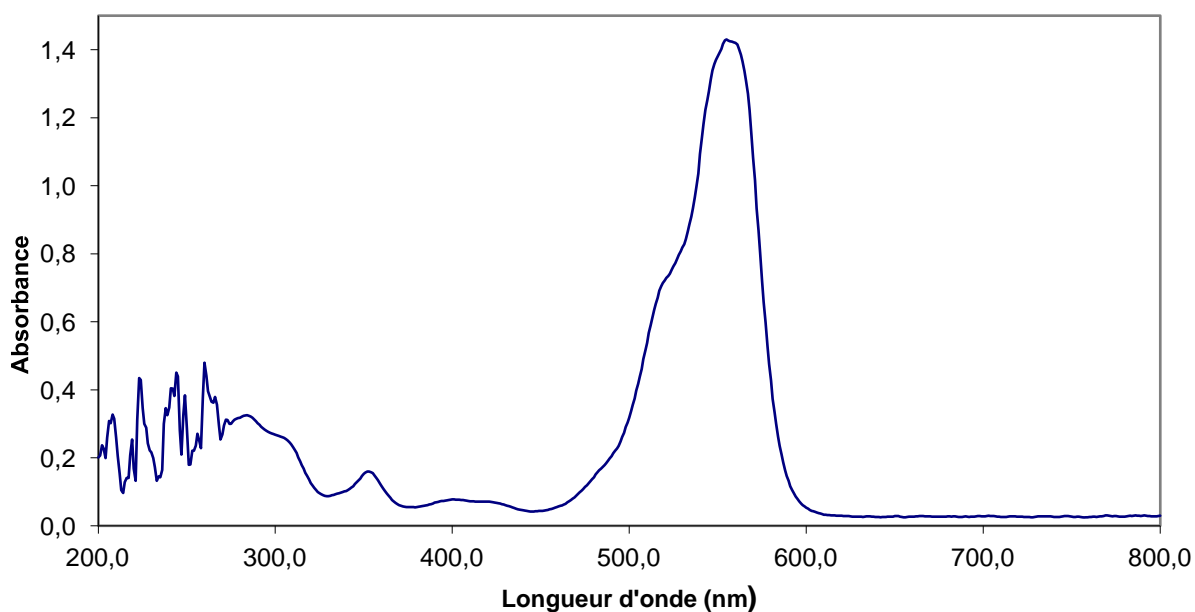
Les études antérieures sur l'Electro-Fenton indiquent que le pH optimal se situe entre 2,5 et 3,0. Où le  $OH\cdot$  peut être propagé par le couple de comportement catalytique  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$ .

À un pH supérieur à 3, l'espèce  $Fe(III)$  peut précipiter sous forme de  $Fe(OH)_3$ , ce qui réduit la quantité de catalyseur dans la solution et décompose  $H_2O_2$  en  $O_2$  et  $H_2O$  [13].

Cette information a été utilisée pour fixer le pH réactionnel. Donc, il a été décidé de maintenir un pH de 2,5 pour toutes les autres expériences.

## II.2 Dosage du colorant

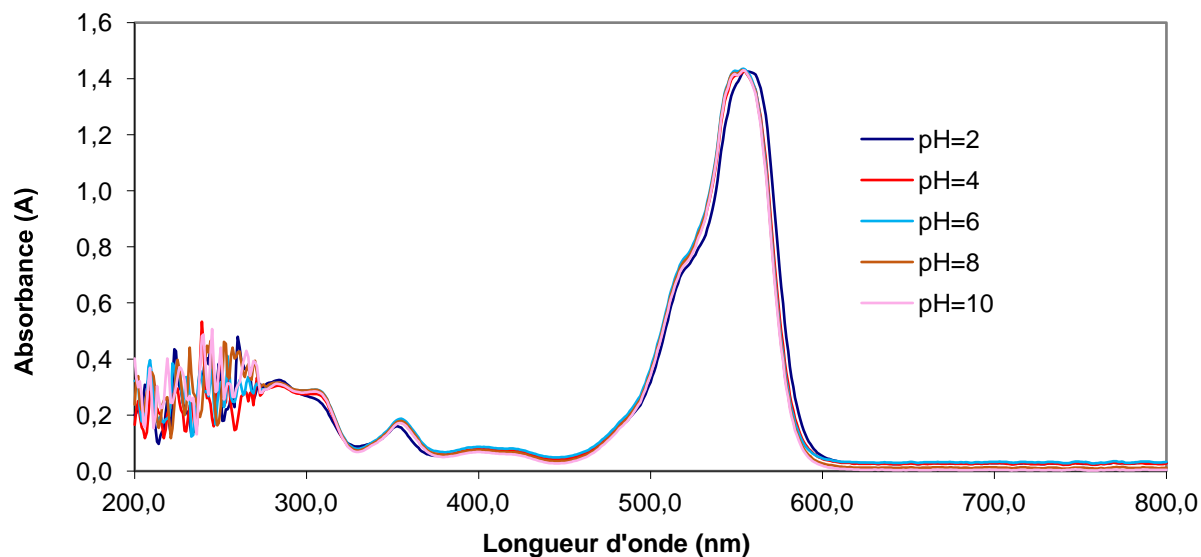
Les solutions synthétiques de RhB ont été préparées par dissolution de quantités requises dans l'eau distillée. Afin de déterminer la longueur d'onde maximale de ce colorant un balayage spectral à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible « JENWAY 6705 UV/Visible Spectrophotometer » a été réalisé entre 200 et 800 nm. Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de RhB (10mg/L) à pH 2,5 est présenté sur la Figure II-3.



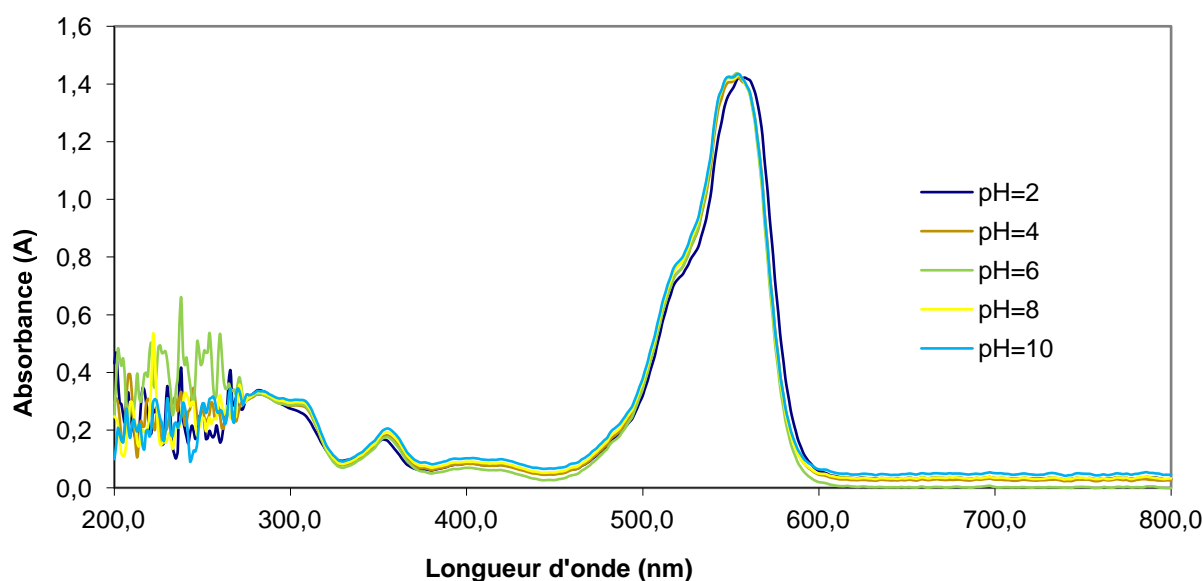
**Figure II-3 :** Spectre d'absorption UV-visible de Rhodamine B en solution aqueuse a pH=2,5

### II.3 Etude de la stabilité du colorant Rhodamine B :

La stabilité de RhB a été étudiée, à différents pH, et pendant 180min, en utilisant la spectroscopie UV-Visible. Le but de cette étude est de suivre le changement dans l'absorbance, en fonction du pH de la solution, les résultats sont enregistrés sur les figures II.4.5



**Figure II-4 :** Stabilité du colorant Rhodamine B à différents pH.



**Figure II-5 :** Stabilité du colorant Rhodamine B à différents pH après 180min d'agitation en solution aqueuse

Les figures II.4, et II.5, nous montrent une valeur, presque, constante en fonction du pH, cela nous conduit à dire que la molécule de Rhodamine B est une molécule stable et son spectre est indépendant de la nature du pH de la solution. Donc, on peut réaliser des expériences à pH=2,5.

## II.4 Résultats et discussion

### II.4.1 Elimination du RhB par le procédé Electrofenton

Les principaux paramètres qui influencent le procédé Electro-Fenton sont les suivantes : l'intensité du courant appliqué, la température, la concentration du catalyseur, la concentration initiale du polluant organique et le pH du milieu.

L'efficacité d'élimination a été déterminée comme indiqué ci-dessous :

$$\text{Efficacité d'élimination} = (C_i - C_f) / C_i * 100\%$$

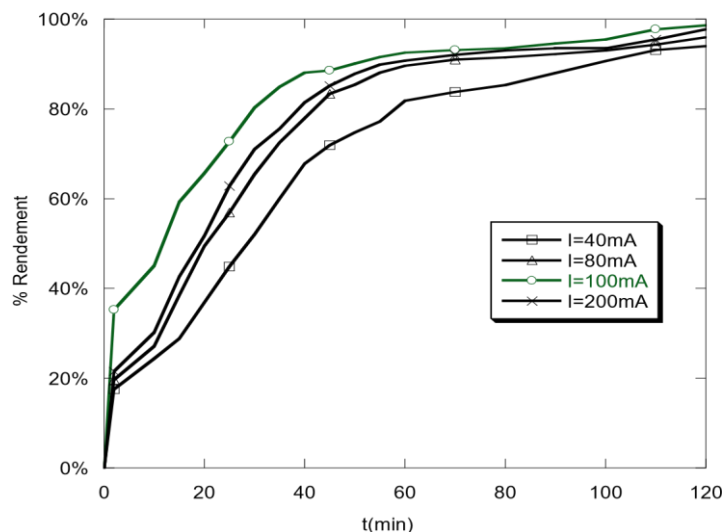
$C_i$  = concentration initiale du colorant

$C_f$  = concentration finale du colorant

#### II.4.1.1 Effet de L'intensité du courant

Plusieurs chercheurs ont examiné l'influence du courant appliqué sur l'efficacité d'élimination et le rendement du procédé Electro-Fenton. Les performances du procédé Electro-Fenton sont considérablement affectées par la densité du courant appliquée, qui est la force motrice du transfert d'électrons et correspond au taux de génération de  $H_2O_2$ . Les expériences ont été réalisées à différentes valeurs de courant allant de 40 à 200 mA. La Figure II.6 représente les résultats obtenus. Une série d'expériences a été réalisée, pour la dégradation de 10mg/L du RhB, par le procédé Electrofenton à différentes intensités du courant. L'électrolyte utilisé est le

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec une concentration de 10 mg/L, et sous une température de 25 °C. La concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  est de 10mg/L, avec un pH égal à 2,5.



**Figure II-6 :** Effet de l'intensité du courant appliquée sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton (Conditions expérimentales :  $[\text{RhB}] = 10\text{mg/L}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10\text{mg/L}$  ;  $\text{pH} = 2,5$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $V = 100\text{ mL}$ ).

Cette figure montre que, pour tous les courants appliqués, dans la gamme 40-200 mA, le RhB a été complètement éliminé par le procédé Electrofenton, et le taux de dégradation a augmenté avec l'augmentation de l'intensité du courant.

Il a été observé qu'à une intensité de courant égale à 40 mA, l'efficacité d'élimination du RhB était de 90% après 120 min de traitement (Fig II.6). A 100 mA, l'efficacité a été améliorée pour atteindre presque (99%) après 120 minutes de temps de contact.

Les résultats montrent aussi que, la cinétique de la réaction est rapide, d'où, en a atteint une élimination de plus de 60% après 20min de traitement pour une intensité de courant égale à 100mA. Ce résultat plus rapide à un courant plus élevé pourrait s'expliquer par une augmentation du taux d'électro-génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi qu'une accélération de la régénération du  $\text{Fe}^{+2}$ , ce qui entraîne une augmentation de la production de  $\text{Fe}^{+2}$  [12].

Selon Lounis et al [4], l'amélioration de la vitesse de dégradation en augmentant l'intensité du courant jusqu'à 100 mA, est due à la production plus élevée du réactif de Fenton.

Lorsque l'intensité du courant dépasse 200 mA, (300 mA), le taux de dégradation diminue. Ce résultat peut s'expliquer par une augmentation des réactions parasites, notamment la réduction de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  est préjudiciable à la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et au dégagement de  $\text{H}_2$  à l'anode [12].

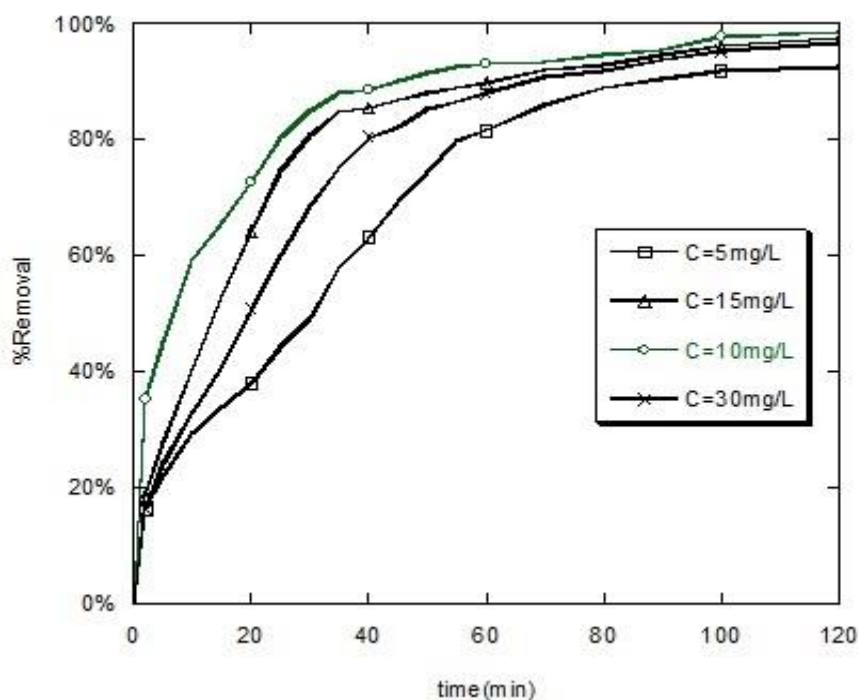
A partir de ces résultats, on peut constater que, toute augmentation du courant est inutile, car elle génère une surconsommation d'énergie électrique sans améliorer la cinétique de

dégradation. Par conséquent, l'oxydation électrochimique du RhB, en utilisant une grille de platine comme anode et de l'acier inoxydable comme cathode est privilégiée par un courant dont l'intensité est égale à 100mA.

#### II.4.1.2 Effet de la concentration de l'électrolyte support

Dans cette étude, l'oxydation du RhB par le procédé electrofenton a été réalisée dans des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentrations variant de (5, 10, 15 à 30 mg/L), en utilisant les paramètres de fonctionnement optimisés précédemment.

Les résultats obtenus sont enregistrés sur la (Figure II.7). Selon les résultats, le rendement, est estimé à 92,73% ; 98,75% ; 97,64% et 96,78% à 5mg/L, 10mg/L, 15mg/L et 30mg/L respectivement.



**Figure II-7 :** Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton (Conditions expérimentales :  $[\text{RhB}] = 10\text{mg/L}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $V = 100\text{ ml}$  ;  $I = 100\text{ mA}$  ;  $\text{pH} = 2,5$ ).

D'après les résultats illustrés dans la figure (II-7), on remarque que, le meilleur rendement d'élimination, est obtenu pour une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  égale à 10 mg/L. Les chercheurs ont rapporté que les solutions à forte concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , engendre un taux de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une efficacité accrue, de même qu'une consommation d'énergie réduite.

---

L'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jusqu'à une valeur de 30mg/L, a entraîné une baisse significative du pourcentage d'élimination.

Le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) est l'électrolyte le plus utilisé dans le procédé Electro-Fenton, en raison de sa force ionique élevée, et de sa faible interférence en solution aqueuse. Les concentrations d'électrolytes jouent également un rôle important dans l'efficacité de l'ElectroFenton. (Mohamed M. Ghoneim et al. 2011), ont constaté que lorsqu'ils ont comparé les électrolytes  $\text{Cl}^-$  de même concentration que les  $\text{SO}_4^{2-}$ , la dégradation du colorant Sunset Yellow était plus rapide en utilisant le  $\text{SO}_4^{2-}$  comme électrolyte support. Ce résultat est conforme aux recherches précédentes, qui ont révélé qu'en présence d'ions  $\text{Cl}^-$ , l'efficacité de l'oxydation par l'Electro-Fenton est réduite, alors qu'en présence de  $\text{SO}_4^{2-}$ , l'effet est marginal. Cela est dû à la conductivité plus élevée de l'électrolyte  $\text{SO}_4^{2-}$  par rapport à celui de  $\text{Cl}^-$  [14].

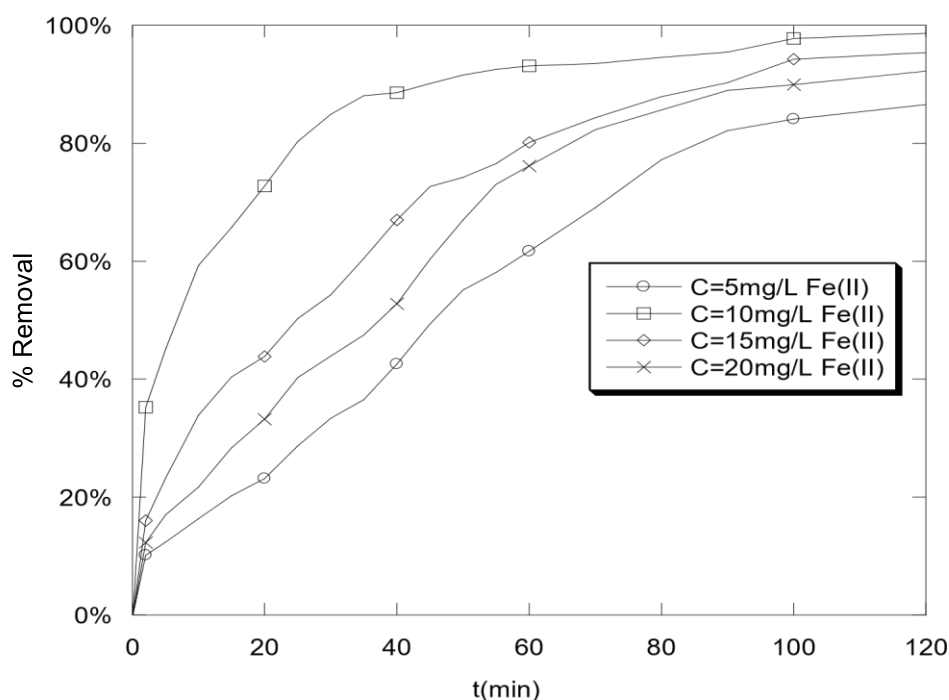
De faibles concentrations d'électrolytes pourraient ne pas fournir une conductivité suffisante, tandis que, de fortes concentrations d'électrolytes, pourraient provoquer une corrosion des électrodes et raccourcir la réactivité des espèces, utilisées dans le procédé electrofenton, à cause de la consommation d' $\text{OH}^\bullet$  par  $\text{SO}_4^{2-}$  (Eq.4) [6].

L'équation suivante (Eq.4), peut rendre compte de la consommation éventuelle du radical hydroxyle généré par une concentration élevée en  $\text{SO}_4^{2-}$  [14].



#### II.4.1.3 Effet de la concentration de $\text{Fe}^{2+}$

La dégradation de la solution de RhB, à une concentration initiale égale à 10mg/L en présence de différentes concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  allant de 5 mg/L à 20 mg/L, à pH =2,5, 10 mg/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , et un courant électrique de 100mA, a été étudiée. Les résultats obtenus sont montrés dans la (Figure II.8).



**Figure II-8 :** Effet de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton (Conditions expérimentales :  $[\text{RhB}] = 10\text{mg/L}$  ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10\text{mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $V = 100\text{ ml}$  ;  $I = 100\text{ mA}$ ).

D'après ces résultats, on constate que la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  de 5 mg/L à 20 mg/L.

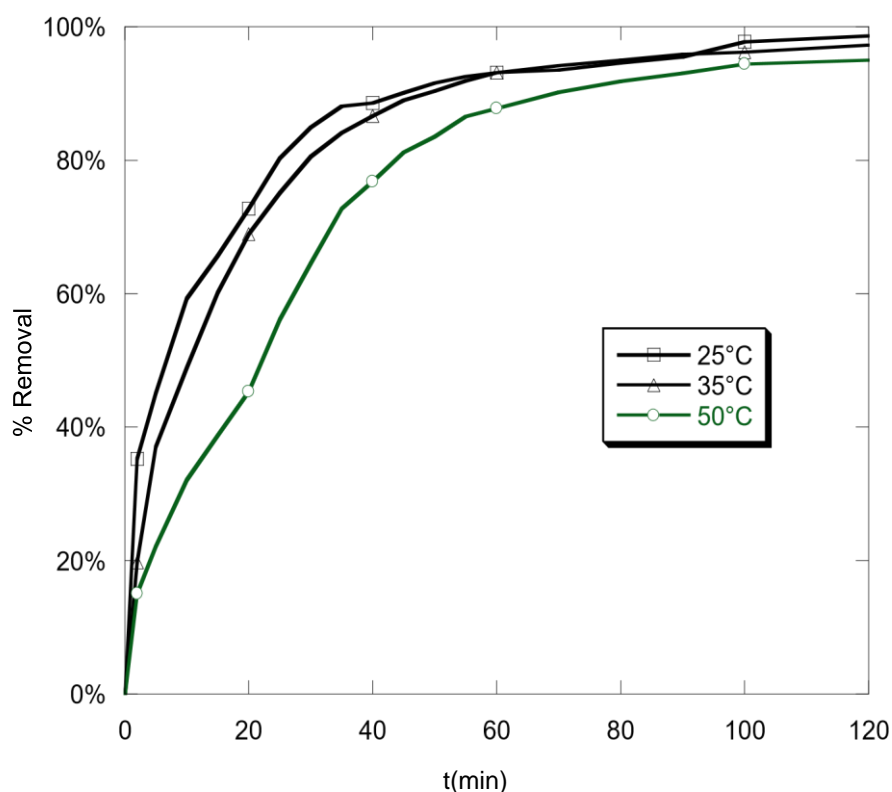
Habituellement, le pourcentage d'élimination du processus Electro-Fenton augmente en augmentant la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ , ce dernier favorise la génération des radicaux hydroxyles. Une partie du  $\text{Fe}^{2+}$  va réagir avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire les radicaux hydroxyles, par contre la partie restante va être oxydée au niveau de l'anode pour donner les ions  $\text{Fe}^{3+}$ , qui vont être réduits en ions  $\text{Fe}^{2+}$  au niveau de la cathode [12]. D'un autre côté, une concentration élevée en  $\text{Fe}^{2+}$ , augmente la force ionique de la solution améliorant ainsi le pourcentage d'élimination du polluant.

Des concentrations très élevées en  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  conduisent à la précipitation du fer pour des valeurs de pH supérieures à 3 et donc diminuent l'efficacité actuelle. Une énorme augmentation des espèces à base de fer diminue également la concentration en radicaux hydroxyles, augmente la conductivité électrique des effluents et contribue à la problématique des effluents turbides chargés en solides en suspension [3].

Ainsi, une concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 10 mg/L a été choisie tout au long de ce travail.

#### II.4.1.4 Influence de la température sur la dégradation

Pour étudier l'effet de la température durant le traitement, des solutions de colorant à un pH initial égale à 2,5, 10mg/L de Fe (II), 10mg/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ont été électrolysées à 100 mA à différentes températures, le résultat est représenté sur la Figure II.9.



**FigureII-9 :** Influence de la température sur la dégradation du RhB par le procédé Electro-Fenton (Conditions expérimentales : [RhB]= 10mg/L ; [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 10mg/L ; V = 100 ml ; I = 100 mA ; [Fe<sup>2+</sup>] = 10mg/L)

Selon les résultats obtenus, on peut dire que, l'effet de la température (plus de 35°C) semble être le même que celui obtenu en augmentant le courant électrique (plus de 200 mA). D'après la figure (II.9), le meilleur pourcentage d'élimination du colorant RhB, est de 98,75%, à une température égale à 25°C après 120 min de traitement. Une augmentation des réactions parasites, notamment, peut expliquer ce phénomène [9].

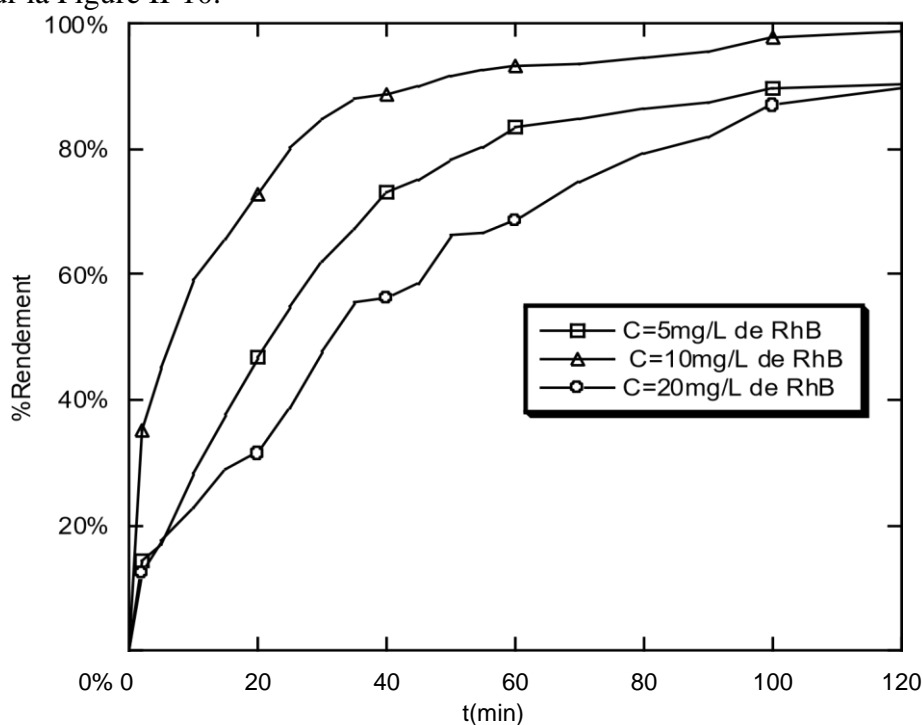
Selon (Salah Meddah et al, 2021), une augmentation de la température du milieu accélère probablement la vitesse de réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fe<sup>2+</sup>, augmentant ainsi la production des OH•, et la dégradation des polluants. Une température inférieure à 18 °C peut ralentir la cinétique initiale et affecte d'une façon négative la vitesse de réaction et l'efficacité d'élimination [16].

Cependant, il est conseillé de limiter la température à 25±1°C afin d'éviter un dégagement excessif d'hydrogène et d'autres gaz, et de minimiser d'autres effets négatifs, notamment, des coûts d'exploitation plus élevés. Il convient de noter que l'influence de la température est moins importante que les autres facteurs [29]. La température ambiante a été fréquemment utilisée dans de nombreux procédés d'Electro-Fenton.

Par conséquent, 25±1°C est la température choisie pour toutes les expériences réalisées.

#### II.4.1.5 Effet de la concentration du RhB

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la concentration initiale du colorant sur la dégradation. Pour ce faire, trois solutions aqueuses de RhB, de différentes concentrations 5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L, ont été électrolysées durant 120 minutes, en présence de 10mg/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de 10mg/L de catalyseur, a pH égal à 2,5, et a une température de 25°C, l'intensité du courant appliquée a été maintenue à 100 mA. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-10.



**Figure II-10 :** Effet de la concentration du RhB sur la dégradation par le procédé Electro-Fenton (Conditions expérimentales :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10\text{mg/L}$  ;  $V = 100\text{ ml}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $I = 100\text{ mA}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$ )

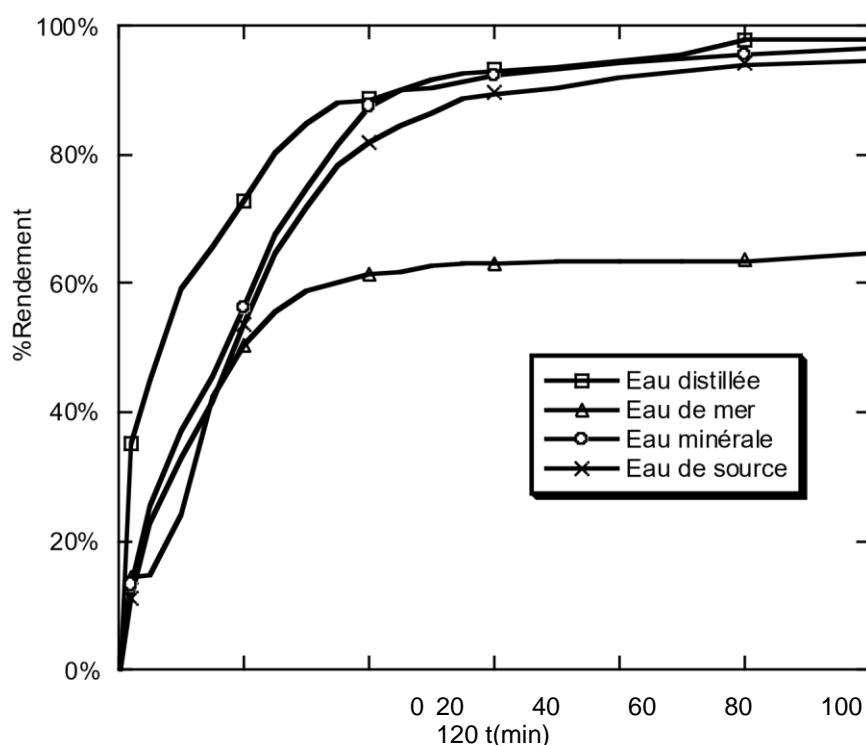
La Figure II-10 montre que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. 90% à 20mg/L de RhB. Cela peut être expliqué par le développement de produits intermédiaires qui sont plus difficiles à oxyder par rapport au RhB, et qui nécessitent donc une concentration élevée des  $\text{OH}\cdot$  pour être dégradés [4]. Alors que, la quantité de RhB dans la solution augmente, la quantité des  $\text{OH}\cdot$  générée reste constante, et ne sera pas suffisante pour dégrader une forte concentration du composé cible, ce qui provoque une diminution de l'efficacité du traitement par Electrofenton [4].

#### II.4.1.6 Effet des matrices

Plusieurs recherches se sont concentrées sur la dégradation des polluants par l'electrofenton, mais peu d'entre eux ont examiné l'impact des matrices aqueuses. Par conséquent, il est particulièrement intéressant de déterminer l'impact des composés inorganiques et des espèces organiques présents dans l'eau minérale naturelle, l'eau de source et l'eau salée sur la

dégradation électrochimique des polluants, afin de tester et d'évaluer l'applicabilité de la thérapie électrochimique à un traitement de l'eau dans le monde réel [4,5].

Le colorant RhB a été dissous dans une eau de source, l'eau de mer qui a une salinité élevée (~35 g/L), et qui est composée principalement de  $\text{Na}^+$  : 11 g/L,  $\text{Mg}^{+2}$  : 1,3 g/L,  $\text{Ca}^{+2}$  : 0,4 g/L,  $\text{Cl}^-$  : 20 g/L,  $\text{SO}_4^{-2}$  : 3 g/L [4]. L'eau minérale naturelle dont les caractéristiques sont les suivantes :  $\text{Ca}^{+2}$  : 57,9 mg/L,  $\text{Mg}^{+2}$  : 16,3 mg/L,  $\text{Na}^+$  : 12 mg/L,  $\text{K}^+$  : 0,5 mg/L,  $\text{SO}_4^{-2}$  : 31 mg/L,  $\text{HCO}_3^-$  : 210 mg/L,  $\text{Cl}^-$  : 15 mg/L,  $\text{NO}_3^-$  : 8 mg/L, pH 7.6, salinité : 300 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-11.



**Figure II-11 :** Dégradation de RhB dans l'eau distillée, l'eau minérale naturelle, l'eau de source, et l'eau de mer par le procédé Electro-Fenton (Conditions expérimentales :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10\text{mg/L}$  ;  $V = 100\text{ ml}$  ;  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $I = 100\text{ mA}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$ )

A partir de la figure (II.11), on remarque que l'efficacité de dégradation suit l'ordre suivant : l'eau distillée plus de 99 %, eau minérale 96 %, eau de source 94% et finalement l'eau de mer 64 %.

On constate que les matrices naturelles n'ont aucun effet sur la dégradation du RhB par le procédé electrofenton. En conséquence, il semble que le pourcentage de dégradation est plus faible dans l'eau salée que dans l'eau pure, soit très probablement attribuable à la présence d'une forte concentration de chlorure de sodium ainsi que de matières organiques.

Les eaux de rejet textile contiennent différents sels et métaux, tels que les sulfates et les ions chlorures. On sait que  $\text{Cl}^-$  réagit avec le radical  $\text{OH}^\bullet$  formant ainsi le radical  $\text{OHCl}^\bullet$ . Le radical

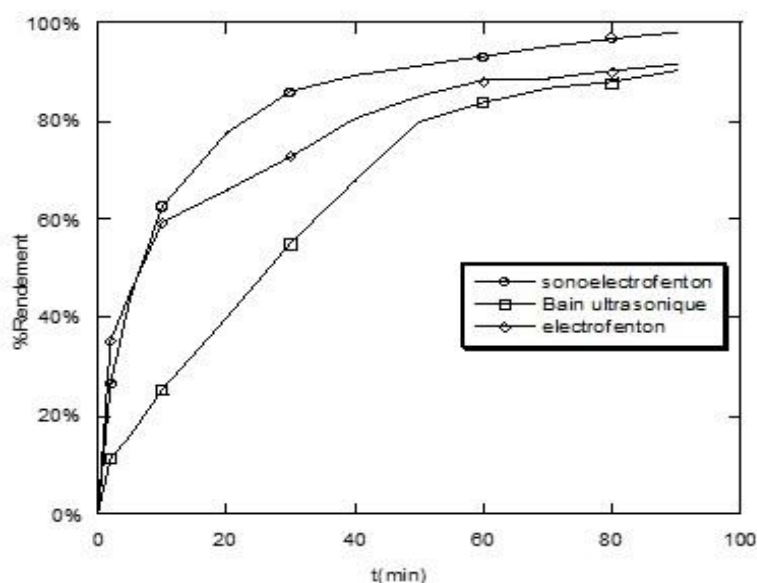
$\text{OHCl}^{\cdot -}$  généré est moins réactif que le radical  $\text{OH}^{\cdot}$ , ce qui entraîne une dégradation plus lente du colorant RhB.

Les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent aussi diminuer l'efficacité de dégradation en complexant le fer. La présence des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et nitrates  $\text{NO}_3^-$  a un effet négligeable sur l'efficacité de dégradation. Par contre la présence des ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  influe sur le rendement et la cinétique de la réaction [9,17,29].

#### **II.4.2 Élimination du RhB par le procédé Sonoelectrofenton**

Afin d'améliorer le pourcentage d'élimination du RhB, une expérience a été réalisée en utilisant l'irradiation ultrasonore, ensuite la combinaison entre l'electrofenton et l'ultrason à une puissance électrique de 30W, et une fréquence égale à 40kHz.

Différents procédés ont été utilisés pour dégrader le RhB, notamment les ultrasons seuls, l'electrofenton seul, et une combinaison d'ultrasons et d'electrofenton (sonoelectrofenton). Une concentration initiale de colorant égale à 10 mg/L, une concentration de Fe(II) de 10 mg/L, un volume de solution égale à 100 ml, une concentration d'électrolyte support ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de 10 mg/L, pH= 2,5 et un courant électrique de 100 mA, à une température de 25°C.



**Figure II-12 :** Dégradation du RhB en présence des ultrasons, Electro-Fenton, et combinaison sonoelectrofenton (Conditions expérimentales :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10\text{mg/L}$  ;  $V = 100\text{ ml}$  ;  $\text{pH}=2,5$  ;  $I = 100\text{ mA}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10\text{mg/L}$  ;  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$  ;  $P=30\text{W}$  ;  $F=40\text{kHz}$ ).

Seule une dégradation de 15 % du RhB a été obtenue après 90 minutes de sonication à faible puissance électrique (30W), et une Fréquence de 40kHz. L'approche électrochimique, en revanche, a éliminé 90 % du RhB après 90min de traitement. Une amélioration considérable de la dégradation du RhB a été signalée lorsque les ultrasons et l'electrofenton ont été combinés (Sonoelectrofenton). Une élimination complète égale à 100% a été obtenue après 90 min, ce qui est illustré dans la Figure II.12.

L'irradiation par ultrasons a des impacts chimiques et physiques sur les processus de traitement des effluents. En raison de la cavitation acoustique, où des températures et des pressions élevées peuvent être générées à l'intérieur des bulles de cavitation, aboutissant à la désintégration thermique des molécules d'eau en  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  [12]. Comme le rendement des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  créés pendant la sonolyse à basse fréquence est extrêmement faible, la sonication seule entraîne un pourcentage d'élimination très bas, ce qui démontre que l'impact chimique lié aux ultrasons n'est pas le facteur important pour la dégradation du RhB. Par conséquent, les effets physiques de la cavitation induite par la sonication sont importants pour augmenter l'efficacité de dégradation du processus de sonoelectrofenton. Il semble que les ultrasons améliorent le processus d'electrofenton en augmentant le transfert de masse et l'activation de l'électrode en éliminant les couches d'impuretés à la surface de l'électrode. Les ultrasons peuvent également contribuer à l'oxydation électro catalytique et à la réduction des radicaux libres [19,25].

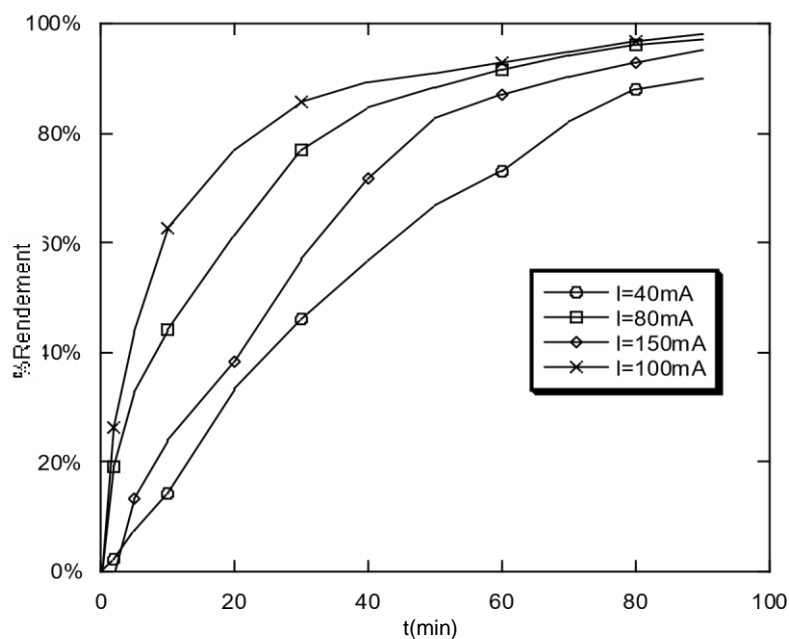
Trabelsi et al [27], ont confirmé que les ultrasons à basse fréquence entraînent une augmentation des valeurs de transfert de masse. Ils ont constaté qu'à 20 kHz (20W), le transfert de masse est 120 fois supérieur à la diffusion, avec un maximum sur l'axe du réacteur (zone entre les électrodes). Il a été affirmé que les ultrasons peuvent améliorer l'efficacité de l'électrogénération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  via la réduction cathodique de l' $\text{O}_2$ .

H. Li et al [28], ont observé que la production électrochimique de  $H_2O_2$  augmente en présence d'ultrasons à 20 kHz (80-160 W). Il est possible de conclure que la méthode sono-électro-Fenton favorise la génération d'un plus grand nombre d' $OH\cdot$  que la méthode Electro-Fenton seule, sans qu'il soit nécessaire d'augmenter préalablement l'intensité du courant appliqué. Ce qui prouve l'efficacité de ce procédé en ce qui concerne le traitement des polluants organiques [22].

Le but de ce travail était d'étudier la dégradation sonoélectrochimique du colorant RhB, en utilisant des ultrasons à 40 kHz. Les effets des conditions expérimentales étudiés sont l'intensité du courant appliquée, et la concentration du catalyseur sur la combinaison.

#### II.4.2.1 Effet de L'intensité du courant

L'intensité du courant électrique est un facteur important pour le processus sonoélectrochimique. Un courant électrique élevé est favorable pour le système combiné [29]. Différentes intensités de courant électrique 40mA, 80mA, 100mA, 150 mA, ont été appliquées dans une série d'essais dans des conditions expérimentales identiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.13.



**Figure II-13:** Effet de l'intensité du courant sur la dégradation du RhB par le procédé sonoelectrofenton (Conditions expérimentales :  $[Na_2SO_4] = 10mg/L$  ;  $V = 100 ml$  ;  $[Fe^{2+}] = 10mg/L$  ;  $T=25\pm 1^\circ C$  ;  $P=30W$  ;  $F=40kHz$ )

Les données montrent qu'une dégradation plus rapide du RhB est favorisée par une augmentation du courant électrique de 40 à 100 mA. Cela peut être dû au fait qu'une augmentation du courant électrique augmente la quantité d'ions de fer produite par l'électrode.

Il est également possible de voir que, l'augmentation du courant électrique au-dessus de 100mA a un impact négatif sur l'élimination de la Rhodamine B. Cela est dû au fait que les radicaux OH<sup>•</sup> se génèrent à un rythme plus lent.

Selon des études précédentes [20,22,25], à un courant électrique élevé, le peroxyde d'hydrogène est oxydé anodiquement pour donner le radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (l'équation II-5), le Fe<sup>2+</sup> présent dans la solution est oxydé anodiquement en Fe<sup>3+</sup> (l'équation II-6), les radicaux OH<sup>•</sup> sont transformés en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (l'équation II-7), ensuite ce dernier est détruit (équation II-8) au sein du liquide.



D'autres études ont montré que les phénomènes liés à la cavitation, pendant l'utilisation d'une anode en platine, est sous un effet ultrasonique d'une fréquence de 20kHz, favorise le nettoyage de la surface de l'électrode, ce qui augmente l'activité de la surface.

De même que, L'intensité, qui est directement proportionnelle à la surface de l'électrode, augmente aussi [18].

Un courant électrique de 100 mA a été choisi pour poursuivre notre étude.

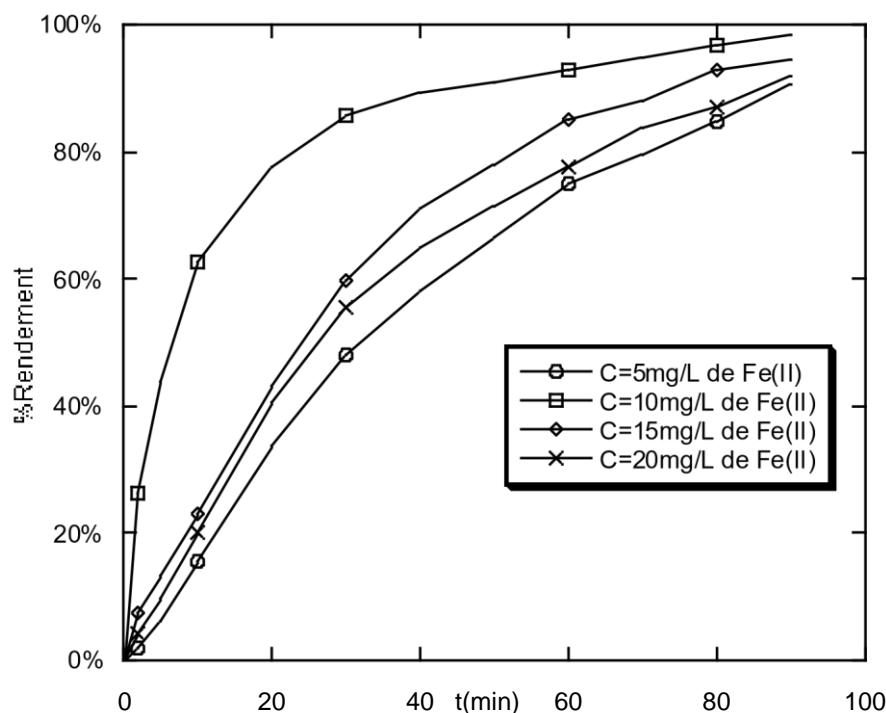
#### II.4.2.2 Effet de la concentration en Fe<sup>2+</sup>

La dégradation de la solution de RhB par le procédé sonoélectrochimique, à une concentration du colorant initiale de 10mg/L en présence de diverses concentrations en Fe<sup>2+</sup> allant de 5 à 10 mg/L, à pH égal à 2,5, et un courant électrique de 100 mA, a été étudiée.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-14.

D'après les résultats on observe que, la dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe<sup>2+</sup>. Ceci est dû à la production accrue de radicaux hydroxyles par ultrasons et Electro-Fenton.

L'amélioration de la dégradation par l'addition d'une quantité catalytique de Fe<sup>2+</sup>, était due à la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la production de radicaux hydroxyle par le système Fenton (Fe(II) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [3]. Le meilleur rendement de (99%) est éteint à une concentration de 10mg/L de Fe<sup>2+</sup> à un temps de 90min de dégradation.



**Figure II-14 :** Effet de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  sur la dégradation du RhB, par le procédé sonoelectrofenton (Conditions expérimentales :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10\text{mg/L}$  ;  $V = 100\text{ml}$  ;  $P=30\text{W}$  ;  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$  ;  $F=40\text{kHz}$ )

Une augmentation de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  de 15 à 20 mg/L conduit à la diminution de la dégradation de Rhodamine B, cela est due à l'effet de piégeage direct du radical hydroxyle par la quantité excessive de  $\text{Fe}^{2+}$  [3]. Par conséquent, une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ , de 10 mg/L présente la meilleure concentration pour cette combinaison.

La Figure II.14 montre clairement l'effet bénéfique de l'addition des ultrasons sur la vitesse de la dégradation du colorant. Pour les deux procédés on note un optimum à 10 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , mais, la dégradation du RhB par le procédé SEF est toujours plus rapide en comparaison avec le procédé EF, concernant la vitesse de dégradation (120min pour le procédé EF et 90min pour le SEF) et concernant la cinétique de la réaction, elle a été plus rapide par la combinaison des deux procédés.

Cela est dû aux différents effets mécaniques des ultrasons (micro-jet, micro-streaming, nettoyage des électrodes, etc) qui améliorent le transfert de masse dans la solution. De même, les ultrasons de basse fréquence prévoient la transformation de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  [24,26].

### Conclusion

L'utilisation du traitement électrochimique pour éliminer la Rhodamine B (RhB) d'un milieu aqueux a un impact synergique prometteur. Des expériences avec de l'eau minérale naturelle et de l'eau de mer ont montré que le processus électrochimique est une méthode moins efficace pour la dégradation du RhB. La dégradation rapide et efficace du RhB dans le système electrofonton en utilisant une anode en platine et une cathode en acier inoxydable, a montré qu'il est d'un grand intérêt pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants.

Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité [10].

Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de la méthode expérimentale mise en œuvre. Un pourcentage d'élimination du colorant modèle était de 98%, pour une concentration de colorant égale à 10mg/L, une concentration de catalyseur de 10mg/L, 10mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à une température de 25°C, et un pH=2,5, pendant 120 min de traitement. Cependant, la présente étude n'a étudié que l'electrofonton et la combinaison entre le processus d'electrofonton et le sonoelectrofonton pour la dégradation du colorant azoïque RhB. Ainsi, afin d'obtenir une étude plus exhaustive, d'autres études, doivent prendre en compte la cinétique, de la dégradation.

Comparé au processus EF ou au processus ultrasons seul, la combinaison des US et d'EF est très intéressante pour améliorer leur propre efficacité en raison de l'amélioration de la production et du transfert de masse des radicaux hydroxyles. D'où on a obtenu un pourcentage d'élimination égale à 100% pour les mêmes conditions opératoires après 90min de traitement. Dans l'expérience de dégradation par irradiation ultrasonore, la réaction chimique associée aux cavitations acoustiques s'est produite. Cependant, le rendement en radicaux OH<sup>•</sup> et H<sup>•</sup> produits sous sonolyse à basse fréquence 40 kHz, et basse puissance 30W, est probablement assez faible et insuffisante pour tenir pleinement compte du processus de dégradation. Dans le même temps, l'irradiation ultrasonore peut améliorer le transfert de masse et la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré par le processus EF en solution aqueuse en raison de coefficients de diffusion très élevés [21]. Dans cette étude, nous avons couplé un système EF-US et on a trouvé que sa capacité d'oxydation est rapide et très efficace sur la décoloration du colorant azoïque organique. Les effets physiques des ultrasons améliorent le taux de décoloration en améliorant l'oxydation et la production des radicaux libres, entraînant la génération des radicaux hydroxyles supplémentaires pour réagir avec le substrat. De plus, l'irradiation ultrasonore peut éliminer la couche d'impuretés à la surface de l'électrode et augmenter aussi l'activité, et les vitesses de réaction et le transfert de masse en solution aqueuse. Le système EF-US couplé est prometteur pour le traitement des eaux usées de l'industrie textile [23].

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Medkour, A. Bechiri, O. Lachter, S (2021). *Activation of persulfate by transition substituted Wells-Dawson-type heteropoltungstomolybdates to degrade a toxic dye in aqueous solution*. Arabian Journal for Science and Engineering 46:6519–6530  
<https://doi.org/10.1007/s13369020-05186-y>.
- [2] Šaulys, V. Survilė, O and Stankevičienė, R. (2019). “*An assessment of self-purification in streams,*” Water, vol. 12, p. 87, 2019.
- [3] Sabna, V. Santosh G. Thampi and Chandrakaran, S (2018). *Degradation of rhodamine B with manganese dioxide nanorods*. Journal of Water and Health | 16.5 | 2018.
- [4] Lounis, M. Samar Med E and Hamdaoui, O. *Sono-electrochemical degradation of Orange G in pure water, natural water, and seawater: effect of operating parameters*. Desalination and Water Treatment, DOI: 10.1080/19443994.2015.1129513.
- [5] Sema, N. Aktas, D. Dolaz, M. Yagmur, U (2014). *Removal of Dye from Real Textile Wastewater by Sono-Electro-Fenton Oxidation Process*. Conference Paper · May 2014. Journal of Selçuk University Natural and Applied Science Online ISSN: 2147-3781 [www.josunas.org](http://www.josunas.org).
- [6] Merouani, S. Hamdaoui, O. Saoudi, F. Chiha, M. (2010). *Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives*. Chemical Engineering Journal doi:10.1016/j.cej.2010.01.048, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej).
- [7] Khataee, A. Vatanpour, V. Amani Ghadim, AR. (2008). *Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study*. Journal of Hazardous Materials doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.075, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat).
- [8] Panizza, M. Cerisola, G. (2008). *Electro-Fenton degradation of synthetic dyes*. Water research doi:10.1016/j.watres.2008.10.028, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres).
- [9] Petrucci, E. Da Pozzo, A. Di Palma, L. (2016). *On the ability to optimization of hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.030> 1385-8947/2015.

- 
- [10] Mousset, E. Clément T. Oturan, N. Manuel, A Rodrigo. And Oturan, MA. (2017). *Soil Remediation by Electro-Fenton Process*. Hdb Env Chem, DOI 10.1007/698\_2017\_38, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017.
- [11] Alberto Alvarez, Ga. Derek, P. (1998). *The removal of low level organic via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions*. *Electrochimica Acta* 44 (1998) 853±861, PII: S 0 0 1 3 – 4 6 8 6 (9 8) 0 0 2 4 2 – 4.
- [12] Ouiriemmi, I. Karrab, A. Oturan, N. Pazos, M. Rozales, E. Gadri, A. Ángeles Sanromán, M. Ammar, S. Oturan, MA. (2017). *Heterogeneous electro-Fenton using natural pyrite as solid catalyst for oxidative degradation of vanillic acid*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, PII: S1572-6657(17)30390-9, DOI: doi: 10.1016/j.jelechem.2017.05.028, Reference: JEAC 3304.
- [13] Nadais, H. Xiaohu, L. Alves, N. Couras, C. Andersen, H. Angelidaki, I. Zhang, Y. (2018). *Bio-Electro-Fenton process for the degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in wastewater*. *Chemical Engineering Journal*, PII: S1385-8947(18)30014-7, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.014>, Reference: CEJ 18334.
- [14] Ghoneim, M. Hanaa, S. Desoky, E. Naglaa, M. Zidan (2011). *Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions*. Doi:10.1016/j.desal.2011.01.062.
- [15] Arjunan, B. Karuppan, M. *Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes*. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2011.12.010,
- [16] El-Kacemi, S. Zazou, H. Oturan, N. Dietz, M. Hamdani, M. Es-Souni, M. Oturan, MA. *Nanostructured ZnO-TiO<sub>2</sub> thin film oxide as anode material in electrooxidation of organic pollutants. Application of the removal of dye amido black 10B from water*. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, DOI: 10.1007/s11356-016-7920-6
- [17] Babuponnusami, M. Muthukumar, K. *Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton, and photo-electro-Fenton processes*. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2011.12.010. 183(2012) 1-9.
- [18] Mousset, M. Trelu, C. Oturan, N. Rodrigo, MA. Oturan, MA. *Soil Remediation by ElectroFenton Process*. Hdb Env Chem. (2017) 399-423.
- [19] Alvarez-Gallegos, A. Pletcher, A. *The removal of low-level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions*. *Electrochimica Acta* 44 (1998) 853-861.
- [20] Taamallah, A. Merouani, S. Hamdaoui, O. *Sonochemical degradation of basic fuchsin in water*. *Desal;Water Treat* , 57(2016) 27314-27330.
-

- 
- [21] Ferkous, H. Hamdaoui, O. Merouani, S. *Sonochemical degradation of naphthol black in water: Effect of operating parameters*. Ultrasonics Sonochemistry, 23(2015) 37-45.
- [22] Hamdaoui, O. Merouani, S. *Ultrasonic destruction of acid orange 7: effect of humic acid, surfactants and complex matrices*. Water Environment Research, 89(2017) 250-259.
- [23] Ferkous, H. Marouani, S. Hamdaoui, S. *Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700kHz: effects of salts, complex matrices and persulfate*. Journal of Water Process Engineering. 9(2016) 67-77.
- [24] Hasani, K. Peyghami, A. Moharrami, A. Vosoughi, M. Dargahi, A. *The efficacy of sonoelectro-Fenton process for removal of Cefixime antibiotic from aqueous solutions by response surface methodology (RSM) and evaluation of toxicity of effluent by microorganisms*. Arabian Journal of Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.012>.
- [25] Manickam, S. Aniruddha, B. *Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density*. Ultrasonics Sonochemistry, [https://doi.org/10.1016/S13504177\(01\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S13504177(01)00082-7).
- [26] Mahmoudi, M. Khaghani, R. Dargahi, A. Monazami, G. *Electrochemical degradation of diazinon from aqueous media using graphite anode: Effect of parameters, optimization, reaction kinetic, degradation pathway and optimization using central composite design*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1742893>.
- [27] Trabelsi, F. Ait -Lyazidi, H. Ratsimba, B. Wilhelm, A. Delmas, H. Fabre, A. *et al. Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry*. Chemical Engineering Science, vol. 51, pp. 1857-1865, 1996.
- [28] Li, H. Zheng, B. Pan, Z. Zong, B. and Qiao, M. *Advances in the slurry reactor technology of the anthraquinone process for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production*. Frontiers of Chemical Science and Engineering, vol. 12, pp. 124-131, 2018/03/01 2018.
- [29] Meddah, S. (2021). *Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences* (Doctoral dissertation, Université de Annaba).

### III. CHAPITRE III : Dégradation Sonocatalytique de RhB (HPAF<sub>e</sub>/US)

#### Introduction

La recherche sur la sonochimie est en pleine expansion, et l'utilisation des ultrasons en conjonction avec d'autres technologies de pointe au potentiel d'avoir un certain nombre d'effets synergiques intrigants. En fournissant plus de sites de nucléation qui facilitent la création de cavités et augmentent l'intensité de la cavitation, Cependant, seul l'utilisation du rayonnement ultrasonique pour détruire les polluants organiques à faible fréquence, prend beaucoup de temps et d'efforts, et a une faible efficacité pour l'élimination des contaminants [1]. Dans cette étude nous allons examiner la dégradation sonochimique de RhB en présence d'un hétéropolyanion de type DAWSON  $\alpha_2 K_{10}P_2W_{17}O_{62}nH_2O$  (HPA/US). L'influence des paramètres opératoires tel que : la concentration de colorant, la masse de l'hétéropolyanion, l'effet de pH, l'influence de la température, l'effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de persulfate, de periodate, ainsi que l'effet de l'ajout des sels sur la dégradation de RhB, ont été étudié.

#### III.1 Synthèse et caractérisation des Hétéropolyanions de type Dawson

Durant ces dernières décennies les hétéropolyanions de type Dawson ont trouvé une application dans divers domaines, notamment dans la catalyse et l'électrocatalyse [3]. L'incorporation de métaux de transition dans des matrices tungstiques confère aux différents composés des propriétés physico-chimiques nettement différentes des substrats de départ. L'objectif visé dans ce projet est de synthétiser un hétéropolyanion lacunaire  $\alpha_2 K_{10}P_2W_{17}O_{62}19H_2O$  et de combler les lacunes par le fer (Fe<sup>3+</sup>) pour aboutir à un hétéropolyanion mixte tungstophosphorique substitué au fer  $\alpha_2 K_7 K_{10}P_2W_{17}O_{62}Fe_nH_2O$ .

##### III.1.1 Produits chimiques utilisés dans la préparation des Heteropolyanions

Tous les produits chimiques employés au cours de ce travail (Tableau III-1) sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable

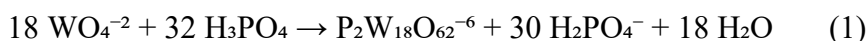
**Tableau III-1** : Produits chimiques utilisés dans la préparation des catalyseurs.

Réactif	Formule chimique	Pureté%	Fournisseur	CAS
Tungstate de sodium	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	99%	Sigma Aldrich	7790-60-5
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl (solide)	99,98%	Fluka	12125-02-9
Chlore de potassium	KCl	99%	Sigma Aldrich	7447-40-7
Bicarbonate de potassium	KHCO <sub>3</sub>	99%	Sigma Aldrich	298-14-6
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99%	Sigma Aldrich	64-17-5
Nitrate de Fer	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O			7782-61-8
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99%	Sigma Aldrich	7664-38-2

### III.1.2 synthèse de de la structure mère [ $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ]<sup>-6</sup> et de son dérivé lacunaire [ $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ ]<sup>-10</sup>

#### III.1.2.1 Préparation de $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ [3]

L'hétéropolyanion de type Dawson ( $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) a été préparé d'après la méthode décrite dans la littérature [3]. Il a été synthétisé par une acidification de tungstate en présence de l'acide phosphorique suivant les conditions énoncées précédemment. La principale réaction chimique qui a lieu est la suivante (Réaction III.1) :

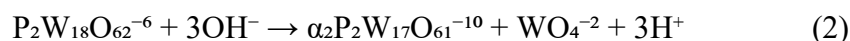


**Mode opératoire :** Un échantillon de 250 g de tungstate de sodium di hydraté ( $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est dissous dans 500 ml d'eau distillée et 210 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). La solution est alors portée à reflux pendant 4 heures. Une solution ambre-incolore est obtenue, devient de plus en plus jaune. Après les 4h de réaction, la solution est refroidie à température ambiante. A la solution refroidie sont ajoutés 100 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Le précipité jaune est filtré et lavé par une solution de 25 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 100 ml d'eau puis redissous dans 250 ml d'eau. La solution est portée à une température de 45 °C. Après refroidissement, le produit est alors précipité par ajout de 40 g de  $\text{KCl}$ . Le précipité est filtré et dissous une autre fois dans 100 ml d'eau à 80 °C. La solution obtenue est alors abandonnée 2h à température ambiante. Un sel blanc se dépose sous forme d'aiguilles : il s'agit de  $\text{K}_{14}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , obtenu comme produit secondaire qui sera éliminé par filtration. L'addition de 25 g de  $\text{KCl}$  au filtrat, permet d'obtenir le mélange des isomères ( $\alpha+\beta$ )  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ . Le mélange des isomères est traité dans 250 ml d'eau chaude à reflux pendant 6 heures, pour convertir l'isomère  $\beta$  en  $\alpha$ . Après un refroidissement, 12,5 g de  $\text{KCl}$  sont ajoutés. L'isomère  $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  est récupéré par une filtration, puis laissé sécher à l'air libre pendant 2 jours. On récupère 160 g de  $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , donc un rendement de 64 %.

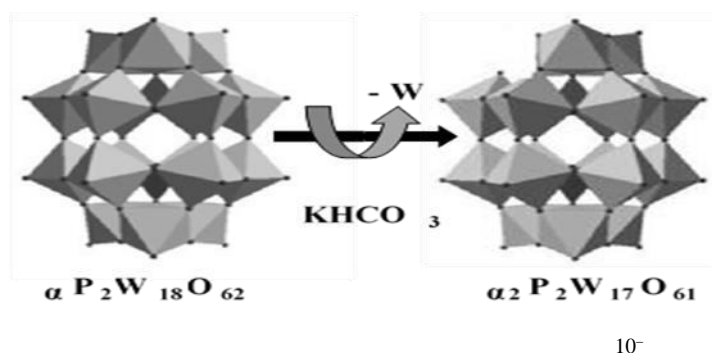
#### III.1.2.2 Préparation de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$

D'après la littérature, le dérivé de Dawson monolacunaire  $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  est de plus en plus étudié [2,3]. La réaction contrôlée d'un hétéropolyanion avec une base donne des structures lacunaires. Les lacunes peuvent être compensées par d'autres métaux (Mo, V, etc.), donnant ainsi, de nouveaux hétéropolyanions [2,3].

L'hydrolyse du précurseur de Dawson  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  par le bicarbonate de potassium va provoquer le départ d'une entité  $\text{WO}_4^{4+}$  en site apical et donc donner le  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  (Figure III.1), (Réaction III.2).



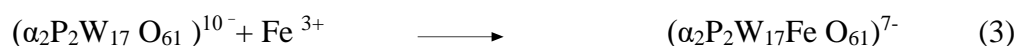
**Mode opératoire :** Un échantillon de 140g de sel de polyanion de Dawson  $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  est dissous dans 700ml d'eau distillée puis traité par 300 ml d'une solution molaire de  $\text{KHCO}_3$  1M. Sous une agitation rapide au bout de 15min. le précipité blanc est filtré sur un verre fritté, lavé avec une solution saturée en  $\text{KCl}$ . Le produit récupéré  $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ , reste dans le Becher pendant une nuit ensuite filtrée.



**Figure III-1:** Synthèse de  $[\alpha_2P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$  [6]

### III.1.2.3 Préparation de l'hétéropolyanion substitué au Fer : $\alpha P_2W_{17}FeO_{61}$

L'hétéropolyanion mixte  $[\alpha_2 K_7 P_2 W_{17} Fe, nH_2O]$  est obtenu à partir de l'addition de l'ion métallique  $Fe^{3+}$ , sous forme de nitrate, sur le composé lacunaire  $[\alpha_2 K_7 P_2 W_{17} O_{61} \cdot 19H_2O]$  selon la réaction suivante (III.3):



9,4g de  $[\alpha_2 P_2 W_{17} O_{61}]^{10-}$  est dissoute dans 60ml d'eau distillée, on fait dissoudre 0,096g de  $Fe(NO_3)_3$  dans 20ml d'eau distillée, les deux solutions sont mélangées, la solution obtenue est maintenue sous agitation rapide pendant 15minute, le produit final est précipité par 30ml de KCl saturé.

## III.2 Caractérisation des Hétéropolyanions synthétisés

L'identification des espèces formées a été effectuée en combinant diverses techniques de caractérisation spectroscopique afin de caractériser la série élaborée des hétéropolyanions : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie RMN<sup>31</sup>P, la spectroscopie UV-Visible, et le DRX.

### III.2.1 Analyse par spectrométrie infrarouge (IR-TF)

La spectroscopie de vibration infrarouge constitue un moyen de vérification rapide et efficace pour la détermination des bandes caractéristique de la structure des Heteropolyanions.

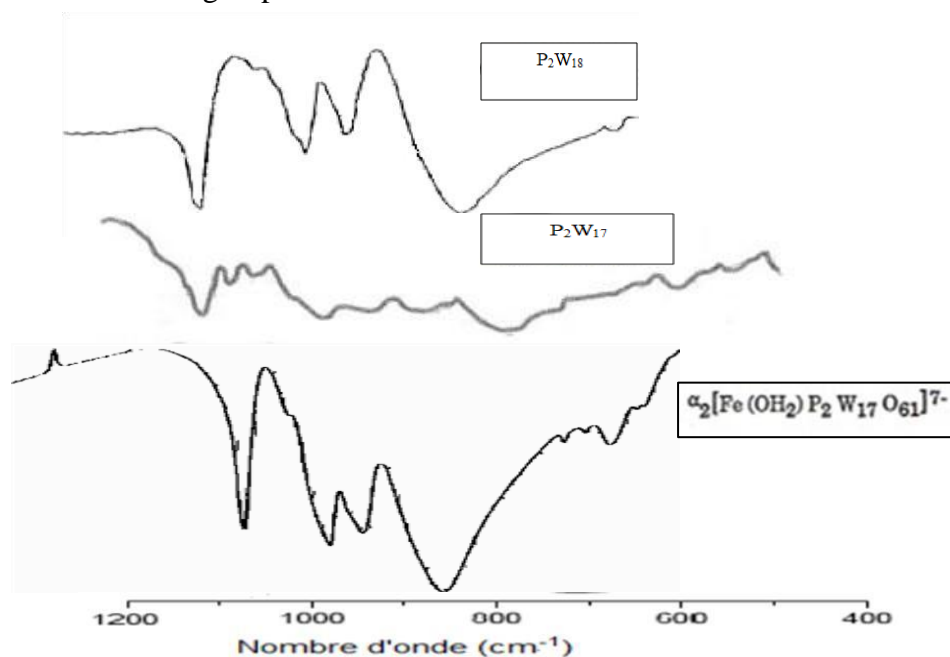
La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels et la structure de certaines molécules. Donc, elle permet de vérifier si le composé considéré est de type Keggin ou du type Dawson par exemple.

L'infra-rouge est très utilisée dans le domaine analytique, c'est une méthode d'identification et d'analyse qualitative. A l'aide d'un spectre infra-rouge, on peut se renseigner sur la présence ou l'absence de groupes fonctionnels ainsi que la disposition des groupes spécifiques au sein de la molécule. L'énergie de rayonnement I.R est insuffisante pour exciter des transitions électroniques, mais induit des transitions vibrationnelles. Un spectre I.R est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transition entre les différents niveaux

quantiques de vibrations. Cependant, dans les échantillons liquides ou solide, l'absorption I.R s'observe non seulement pour des molécules organiques mais aussi pour des complexes métalliques liés par covalence, qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grandes longueurs d'ondes, c'est le cas à titre indicatif, des HPA de type Dawson. Pour ces derniers, l'interprétation des spectres nécessite la connaissance de quelques données générales sur leurs modes vibrationnels [3-8].

Cette analyse a été menée sur un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type FTIR-8400s Shimadzu. L'échantillon est mélangé étroitement à une quantité de bromure de potassium (KBr). L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'onde allant de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure (III.2) et les valeurs des principales bandes sont regroupées dans le Tableau III.2.

D'après la littérature [8,9], L'espèce saturée  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  possède trois bandes d'absorption en IR (960  $\text{cm}^{-1}$ , 912  $\text{cm}^{-1}$  et 781  $\text{cm}^{-1}$ ) attribuées aux vibrations métal-oxygène  $\text{W}=\text{O}_d$ ,  $\text{W}-\text{O}_d-\text{W}$  et  $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$  respectivement. La bande d'absorption située à 1092  $\text{cm}^{-1}$  est relative à la vibration d'élongation de la liaison P-O du groupement  $\text{PO}_4$ .



**Figure III-2 :** Spectre IR du  $\text{P}_2\text{W}_{18}$ ,  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  et  $\alpha_2\text{FeP}_2\text{W}_{17}$

Selon les études précédentes, Le spectre infrarouge (IR) de l'hétéropolyanion  $[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  présente les bandes de vibration caractéristiques d'une structure de Dawson. La présence d'une lacune dans la structure laisse apparaître deux vibrations supplémentaires P-O situées à 1049 et 1022  $\text{cm}^{-1}$ . La bande située à 941  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation  $\text{W}=\text{O}_d$ . Les bandes situées à 887,19 ; 813,90 et 773,03  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons  $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$  (ponts entre deux octaèdres de deux groupements différents) et  $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$  (ponts entre deux octaèdres d'un même groupement trimétallique) [8,9]. Les bandes situées à 597,89 ; 567,03 et 520,74  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations de déformation des liaisons phosphore-oxygène  $\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$  [10].

On remarque, au niveau du spectre IR du composé lacunaire, une bande P-O supplémentaire, située à 1084 cm<sup>-1</sup>. Deltchev et Thouvenot ont montré que l'existence d'une telle bande correspondait à une perturbation importante dans une direction du tétraèdre PO<sub>4</sub> : ici la direction de la lacune [10]. Cette bande disparaît pour le complexe α<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Fe : la région de la bande PO devient analogue à celle observée sur le spectre de l'espèce saturée α<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>. Ceci laisse suggérer que le fer comble la lacune.

**Tableau III-2** : Fréquences de vibration IR des hétéropolyanions.

Composé	Bandes IR (cm <sup>-1</sup> )			
	(P-O <sub>a</sub> )	(W-O <sub>d</sub> )	(W-O <sub>b</sub> -W)	(W-O <sub>c</sub> -W)
[αP <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>-6</sup>	1092	960	912	781
[α <sub>2</sub> P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> ] <sup>-10</sup>	1084	941	887	773
	1049		814	
	1022			
α <sub>2</sub> K <sub>7</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub>	1088	939	912	793

### III.2.2 Analyse par spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire de <sup>31</sup>P (RMN <sup>31</sup>P)

La RMN du phosphore est un moyen rapide et efficace pour déterminer le degré de pureté des hétéropolyanions [3].

La caractérisation des hétéropolyanions synthétisés par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P a été réalisée sur un spectromètre Bruker 400 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85 % placé en référence externe du capillaire contenant l'échantillon et en utilisant une solution d'hétéropolyanion (10<sup>-3</sup> mol/L) dans D<sub>2</sub>O.

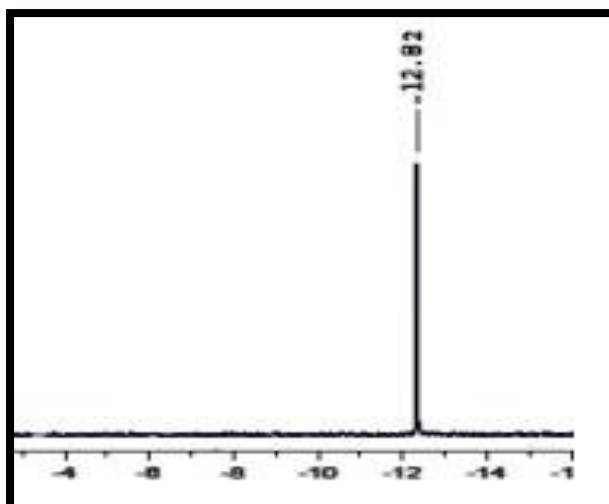


Figure III-3 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du HPA  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

Les hétéropolyanions de type Dawson, contiennent deux atomes de phosphore. Ces derniers sont suffisamment séparés pour que le couplage phosphore-phosphore soit pratiquement négligeable. Ces espèces présenteraient, par conséquent, un seul signal en RMN $^{31}\text{P}$ , si les deux atomes de phosphore se trouvent dans deux environnements identiques (équivalents). Ce qui est le cas, par exemple pour  $\text{P}_2\text{W}_{18}$  : cette espèce présente, en effet, une symétrie  $D_{3h}$ . Le signal observé est situé à  $-12,44$  ppm [12]. Le signal observé  $\delta = -12,82$  ppm présenté dans la figure III.3 est en accord avec l'obtention de l'hétéropolyanion  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  pur. Le couplage entre les deux phosphores présents dans la structure est pratiquement absent, à cause de la distance qui les sépare

Au vu de ces valeurs, on peut dire que le phosphore le plus proche de la lacune dans l'hétéropolyanion monolacunaire  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  correspond à  $\delta = -9,10$  ppm. A l'inverse, le phosphore le plus éloigné de la lacune voit son déplacement chimique à  $\delta = -13,14$  ppm relativement peu modifié par rapport à celui du pic unique de l'espèce saturée  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ . Le spectre est présenté dans la figure III.4.

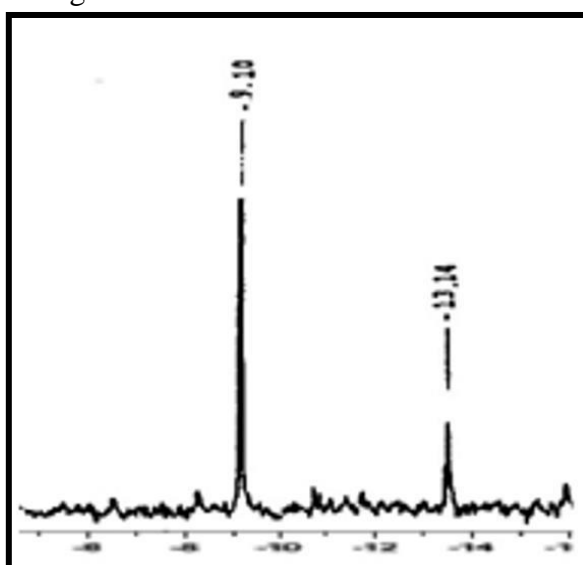


Figure III-4 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du HPA  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$

Un seul signal, aussi a été observé sur le spectre RMN<sup>31</sup>P du composé  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , à une valeur de déplacement chimique -12,439 ppm (Figure III.5). Le pic du deuxième phosphore, proche aux ions ferreux n'a pas été observé à cause du paramagnétisme de ces ions. Le pic du phosphore voisin aux éléments paramagnétiques est souvent absent ou apparaît dans des champs très forts.[12]

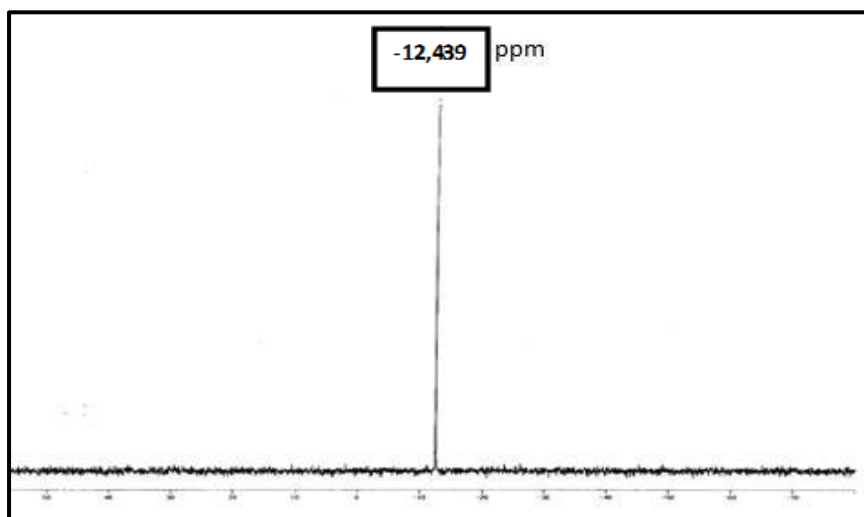


Figure III-5 : Spectre RMN <sup>31</sup>P du HPA  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

Les déplacements chimiques des différents produits synthétisés sont résumés dans le tableau (III.3)

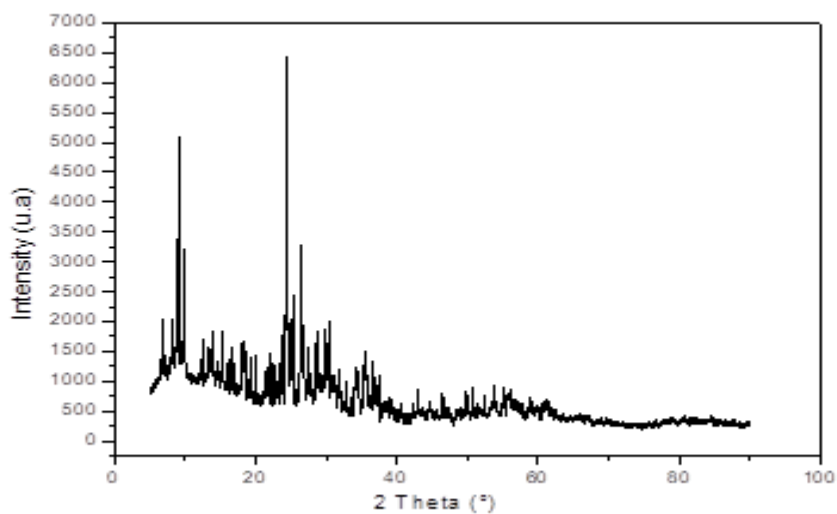
Tableau III-3 : Déplacement chimique (par rapport à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %) des HPAs synthétisés

Espèces	$\delta$ (ppm)
$\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	-12,82
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$	-9,10
	-13,14
$\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$	-12,439

### III.2.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

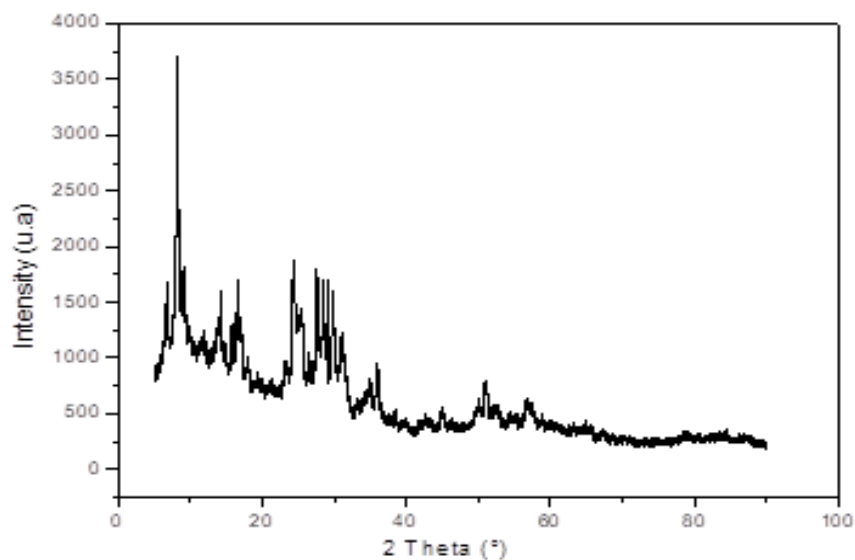
La caractérisation structurale réalisée par diffraction des rayons X (DRX) pour les POMs synthétisés, ( $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ,  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  et  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ ), montrée dans les figures III.6, III.7, III.8 respectivement, révèle des pics caractéristiques de la structure Dawson [13].

Les autres pics apparaissant sur les diffractogrammes des trois POMs représentent les résidus de la synthèse confirmant ainsi les résultats rapportés dans la littérature [14,15].



**Figure III-6** : Spectre DRX de 1'HPA  $\alpha$ P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>

Dans la diffraction modèle obtenue pour le composé ( $\alpha$ P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>), présentée sur la figure III.6, il est possible de vérifier la présence de pics étendus dans les angles de diffraction  $2\theta$  (7,1°, 8,0°, 9,3°, 12,8°, 15,0°, 18,1°, 24,7°, 24,9°, 25,5°, 26,6°).



**Figure III-7** : Spectre DRX de 1'HPA  $\alpha_2$ P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub><sup>10-</sup>

En revanche, pour le composé lacunaire ( $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ ), les pics des angles de diffraction ( $6,5^\circ$ ,  $8,2^\circ$ ,  $9,1^\circ$ ,  $13,7^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $18,2^\circ$ ,  $24,3^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $25,2^\circ$ ,  $27,6^\circ$ ) semblent globalement un peu élargis par rapport à ceux de  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ , en raison de l'élimination de la bande, après le remplissage de la cavité libre par le cation métallique (Figure III-8).

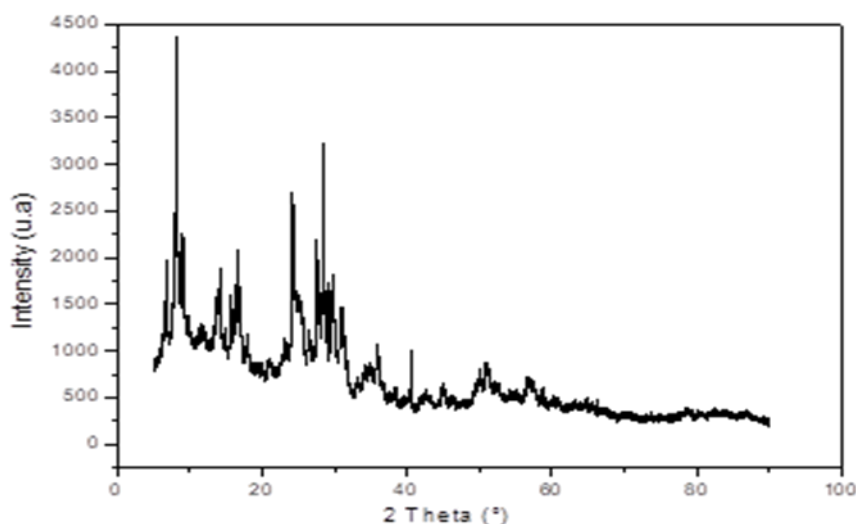


Figure III-8 : Spectre DRX de l'HPA  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

### III.2.4 Analyse par UV-Visible de $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

Afin d'examiner la stabilité de catalyseur synthétisé, dans une solution aqueuse, pendant le temps de sonolyse, nous avons préparé une solution de 100 mL, avec une concentration de 0,5mg/L, à un pH neutre. L'évolution de la composition de ce mélange a été suivie pendant 240 min par un balayage spectroscopique. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (III.9).

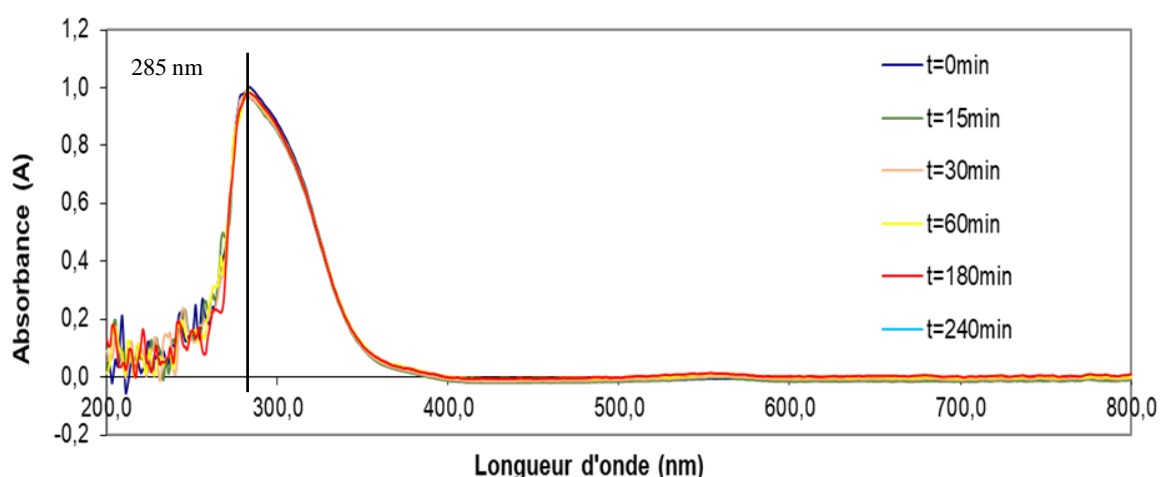


Figure III-9 : Évolution des Spectres d'absorption UV-visible de  $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{-10}$  en solution aqueuse (conditions : pH neutre,  $[\text{HPA}] = 0,5\text{mg/L}$ ,  $V = 100\text{ml}$ ).

L'étude des paramètres de stabilité par spectrophotométrie UV-Visible, a été établie, révélant un pH optimal de 7 du complexe formé ( $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$ ), un grand temps de stabilité qui atteint 4h, indiquant la possibilité d'utilisation de ce composé en milieu aqueux sans risque de décomposition. D'après ces résultats, il a été constaté que, le polyoxométallates lacunaire préparé ( $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ )<sup>10-</sup>, ainsi que son complexe  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$ , possèdent des propriétés intéressantes pour l'utilisation dans une solution aqueuse pour une dégradation catalytique.

La combinaison des résultats d'analyse DRX avec FT-IR et UV-Vis confirme la complexation du Fe par  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  et l'obtention d'une nouvelle espèce saturée  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}$ .

### **III.3 Dégradation de la RhB par le procédé HPAFe/US en solution aqueuse**

#### **III.3.1 Matériels et méthodes**

##### **III.3.1.1 Réactifs**

Tous les produits chimiques employés au cours de cette étude (Tableau III-4) sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable. La poudre de RhB provient de (sigma Aldrich), et a été utilisée telle quelle.

La structure moléculaire du RhB a été présentée dans le chapitre I (Figure I-3), ainsi que les caractéristiques du colorant choisi (Tableau I-1).

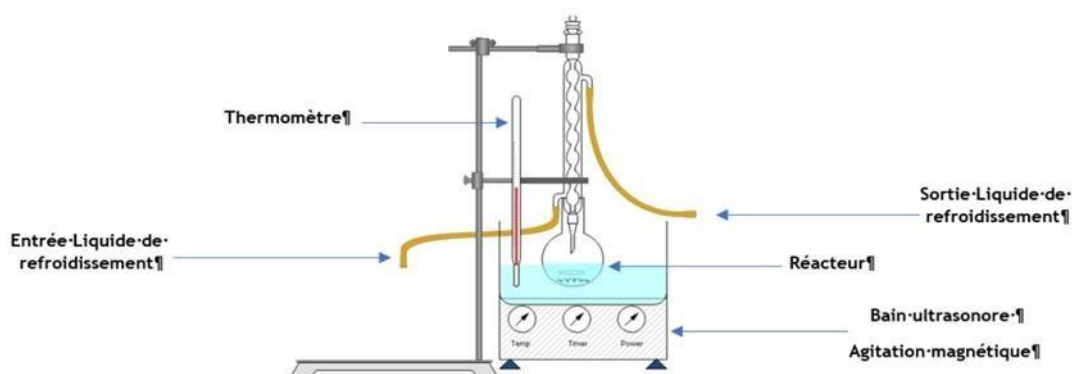
Toutes les solutions nécessaires tout au long des expériences ont été préparées en dissolvant les quantités correspondantes des substrats dans de l'eau pure.

**Tableau III-4 :** Produits chimiques utilisés dans le traitement des solutions aqueuses du Rhodamine B par le procédé HPAFe/US

Réactif	Formule chimique et pureté (%)	M (g/mole)	Fournisseur	CAS
Rhodamine B	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl ; 99%	452,37	Sigma-Aldrich	
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 30%	34	Biochem-Chemopharma	7722-84-1
HPA	α <sub>2</sub> K <sub>7</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> .19H <sub>2</sub> O		Synthétisé	/
Persulfate de potassium	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ; 99%	270,20	Sigma-Aldrich	7727-21-1
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 96-98 %	98,08	Biochem-Chemopharma	7664-93-9
Hydroxyde de sodium	NaOH ; 99%	40	Biochem-Chemopharma	1310-73-2
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ; 99,8%	46,07	Sigma-Aldrich	64-17-5
Tert-Buthanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O ; 99,5%	74,12	Sigma-Aldrich	75-65-0
Chloride de Sodium	NaCl ; 99,5%	58,44	Scharlau	7647-14-5
Chloride de Potassium	KCl ; 99%	74,56	Sigma-Aldrich	7447-40-7
métaperiodate de sodium	NaIO <sub>4</sub> ; 99,8%	190,90	Sigma-Aldrich	7790-28-5
Naphtole Blue Black (NBB)	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	616,49	Sigma-Aldrich	104-51-8

### III.3.1.2 Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé dans la dégradation catalytique de la RhB en présence des irradiations ultrasonores est présenté dans la figure (III.10).



**Figure III-10 :** Dispositif expérimental utilisé dans la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US

### III.3.1.3 Méthode de préparation

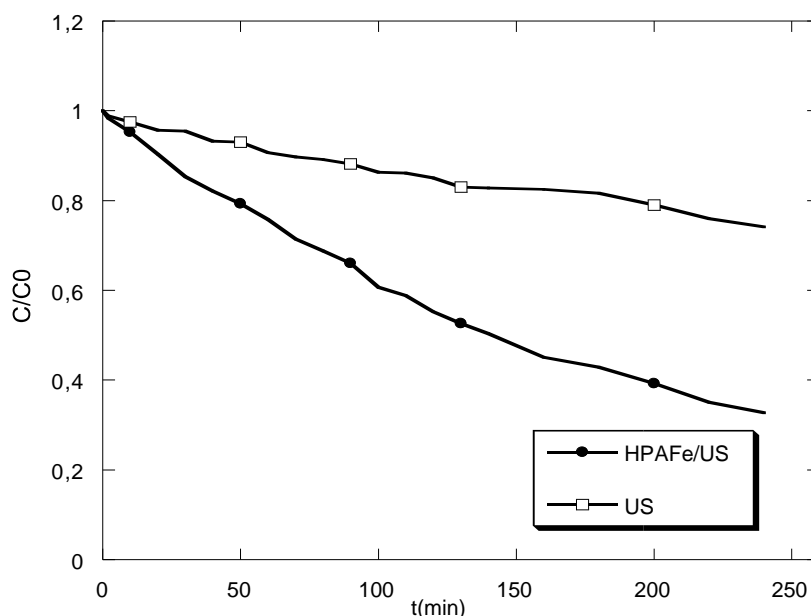
Pour tous les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode. Nous avons préparé une solution mère de RhB, de concentration (100 mg/L), à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Dans un réacteur cylindrique d'une capacité de 300 ml, on a introduit premièrement la solution du colorant RhB à une concentration donnée, puis on a ajusté le pH du milieu réactionnel à la valeur désirée avec quelques gouttes d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour le milieu acide, ou avec NaOH pour le milieu basique. La solution est agitée pendant quelques minutes. Une fois que la solution est devenue homogène, on a introduit une masse de catalyseur puis un volume du peroxyde d'hydrogène à la concentration choisie. Le mélange formé est mis dans un bain ultrasonore, est maintenue à température ambiante (25 ± 1°C). La réaction d'oxydation a commencé dès l'introduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le démarrage du bain. Afin de suivre la réaction d'oxydation on a procédé à des prélèvements d'échantillons de 2 ml de volume suivant un intervalle de temps bien déterminé. Les solutions prélevées sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible.

### III.3.2 Résultats et discussions

Afin de suivre les effets des ultrasons sur la dégradation catalytique de RhB, une étude complète a été réalisée.

#### III.3.2.1 Effet de la présence de l'heteropolyanion $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$ sur la dégradation de RhB en combinaison avec les d'irradiations ultrasonores

La dégradation du RhB en présence du catalyseur  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$ , a été étudiée à une concentration de colorant égal à 10 mg/L, une masse égale à 0,4 g, un pH égal à 7, une température de 25°C, sous une fréquence de 40kHz, et une puissance électrique égale à 30W. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.11.



**Figure III-11:** Effet de la présence de l'heteropolyanion sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US (Conditions : V de la solution =100ml, [colorant]=10mg/L, T=25 ± 1°C, pH=7, fréquence=40kHz, Puissance=30W).

Les résultats présentés dans la figure III.11, démontrent l'efficacité de la combinaison du rayonnement ultrasonore avec le catalyseur substitué au nitrate de fer. Le rendement de dégradation du RhB sous US seul était de 25,85 %, tandis que le rendement sous catalyseur substitué au sulfate de fer était de 22,55 %, cependant, sous la combinaison des US et le catalyseur au nitrate de fer, le rendement de dégradation atteint 57,22% après 240 minutes de traitement.

L'utilisation des ultrasons dans la dégradation d'une solution aqueuse contaminée est soumise à des ondes US (supérieures à 20 kHz), Vu que les fréquences de 40kHz et 48kHz utilisées dans le présent travail appartiennent à la catégorie des basses fréquences. L'effet des ultrasons sur le catalyseur reste un effet physique, c'est à dire, qu'il n'y aura pas des transformations dans la structure du catalyseur, (sera confirmé par la suite dans la stabilité du catalyseur à différents types d'agitation).

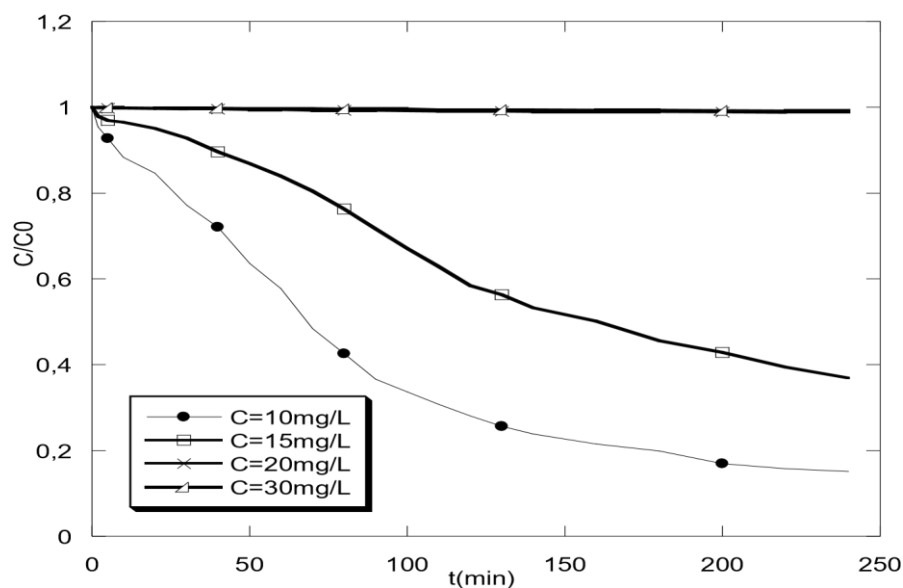
L'activité catalytique sous irradiations ultrasonores, améliore la formation des OH•, et favorise le transfert de masse, qui donne par la suite une dégradation plus rapide des contaminants organiques.

Il est bien établi que selon qu'un composé est volatil, non volatil, hydrophile ou hydrophobe, la sonolyse peut se produire dans les bulles en évaporation, à l'interface bulle – liquide, et dans la

masse de la solution. Le seul endroit où le RhB peut être dégradé est à l'interface liquide-bulle par les radicaux produits par la sonolyse de la vapeur d'eau. Cela est dû à la nature non volatile et hydrophile du RhB. Basant sur ces résultats le catalyseur choisi est l'HPA substitué au nitrate de fer.

### III.3.2.2 Effet de la concentration du RhB sur la dégradation par les ultrasons

La dégradation du colorant RhB a été étudiée à des concentrations allant de 10 mg/L à 30 mg/L, en absence de HPAFe et sous rayonnement ultrasonique pour déterminer le taux d'élimination uniquement à partir de l'effet de la sonochimie. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.12.

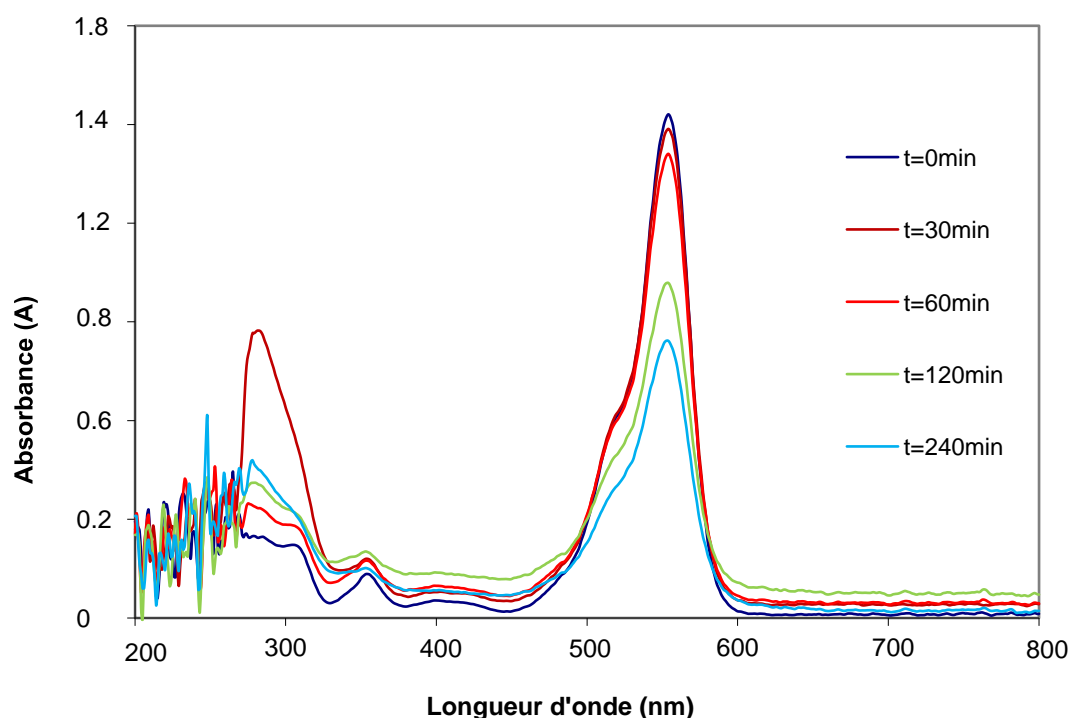


**Figure III-12** : Effet de la concentration du RhB sur la dégradation par les ultrasons (Conditions : V=100ml, T=25 ± 1°C, pH=7, fréquence=40kHz, Puissance=30W).

D'après les résultats illustrés dans la figure III.12, le meilleur rendement de dégradation est égal à 64,88%, après 240min de traitement à une concentration du RhB égale à 10mg/l, pour les concentrations 15, 20, 30 mg/L. Les rendements ont été 43,06%, 1,18%, 0,8%, respectivement. Selon une étude, de faibles concentrations de colorants augmentent la disponibilité et l'accessibilité des molécules contaminants aux espèces d'oxygène qui y réagissent. A des concentrations plus faibles de colorant, la disponibilité et l'accès des molécules contaminants aux radicaux réactifs sont plus élevés. Au fur et à mesure que la concentration augmente, un plus grand nombre de molécules du contaminant dans la masse n'ont pas accès aux radicaux hydroxyles sur la surface de la cavité avant qu'ils ne s'auto-enchaînent, ce qui entraîne des taux de réaction plus faibles avec les radicaux OH<sup>•</sup> et donc une décoloration plus faible [18]. Des recherches similaires ont montré, qu'en présence de catalyseurs, et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'US améliore la décomposition du peroxyde d'hydrogène et des molécules d'eau pour libérer certains intermédiaires afin de former des radicaux d'oxygène réactifs (OH<sup>•</sup>), qui peuvent dégrader les polluants organiques [17].

Des changements dans les spectres d'absorption UV-visible de la solution de colorant à 10mg/L de concentration, en fonction du temps de réaction, ont été effectués afin de clarifier les

changements dans les caractéristiques moléculaires et structurales de RhB à la suite de la dégradation sonochimique. Les spectres correspondants sont présentés sur la Figure III.13.



**Figure III-13** : Evolution des spectres d'absorption UV-visible du RhB, lors du traitement par le procédé sonochimique (Conditions : V =100ml, [colorant]=10mg/L, T=25 ± 1°C, pH=7, fréquence= 40kHz, Puissance=30W).

D'après les résultats montrés dans la Fig.III.13, la diminution du pic d'absorption du RhB à  $\lambda = 555$  nm indique une très faible dégradation du colorant. Un petit déplacement hypsochrome se produit avec l'augmentation du temps de sonolyse. Le RhB absorbe à une longueur d'onde égale à 555nm, après 120min de sonolyse l'absorbance est devenue 0,557 suivie d'un petit déplacement de la longueur d'onde vers une valeur égale à 553nm.

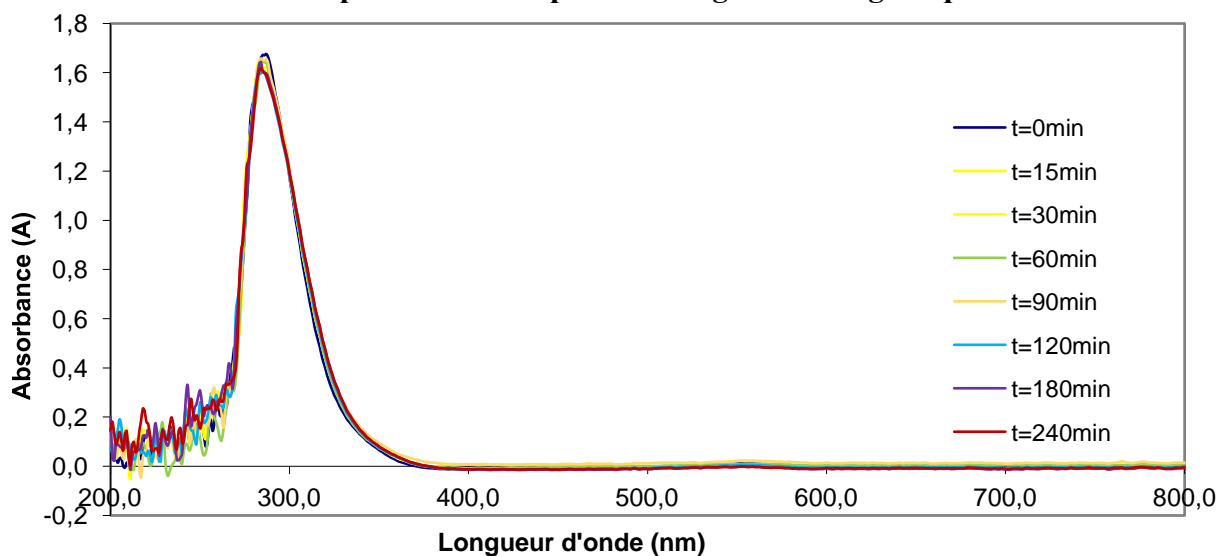
Le processus de déplacement hypsochrome est un processus de N-déséthylation [19]. Par conséquent, la sonolyse entraîne à la fois une N-déséthylation et une dégradation de la structure du chromophore RhB. En fait, la dégradation de la structure chromophore du RhB et la N-déséthylation sont deux réactions compétitives pendant la dégradation du RhB. Les changements spectraux du RhB sous sonolyse ont montré que l'absorbance a diminué avec un petit déplacement concomitant de la bande vers les longueurs d'onde plus courtes. [20,21].

### III.3.2.3 Evolution des spectres de l'hétéropolyanion $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ en fonction de différents types d'agitation

Le comportement de l'hétéropolyanion  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  en fonction de différents types d'agitation, (agitation magnétique, ultrasonique, agitation mixte), a été étudié. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions de 100 mL avec 0,4g de catalyseur, qui ont ensuite été placées

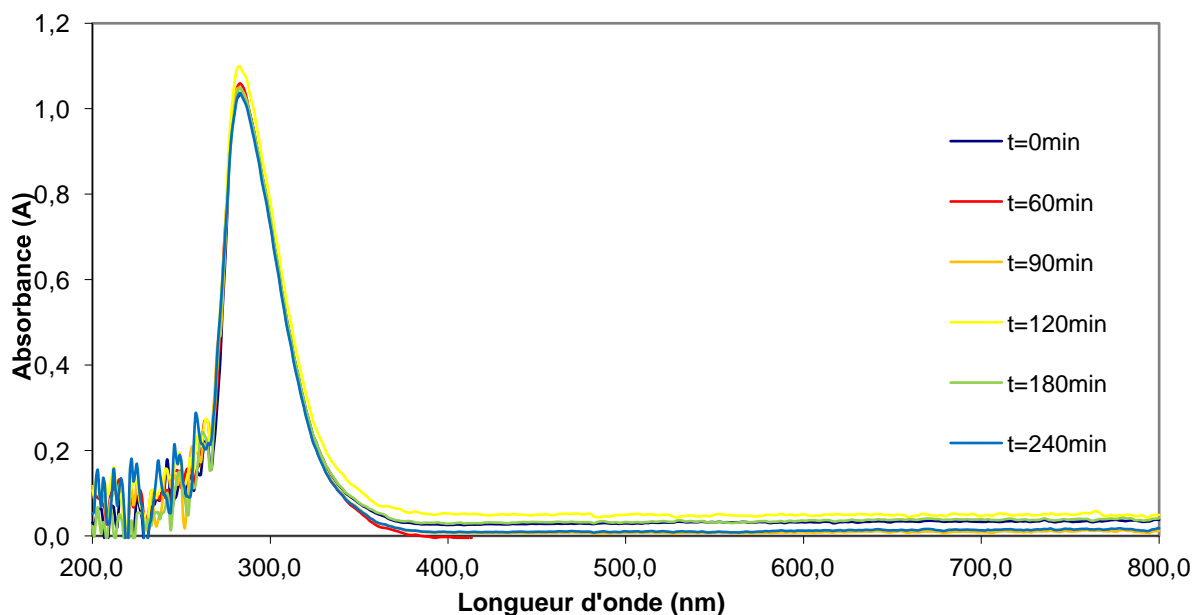
sous agitation magnétique, sous ultrasons, et sous agitation plus irradiations ultrasonores, pendant 240 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.14, III.15 et III.16.

### III.3.2.3.1 Evolution des spectres d'absorption sous agitation magnétique



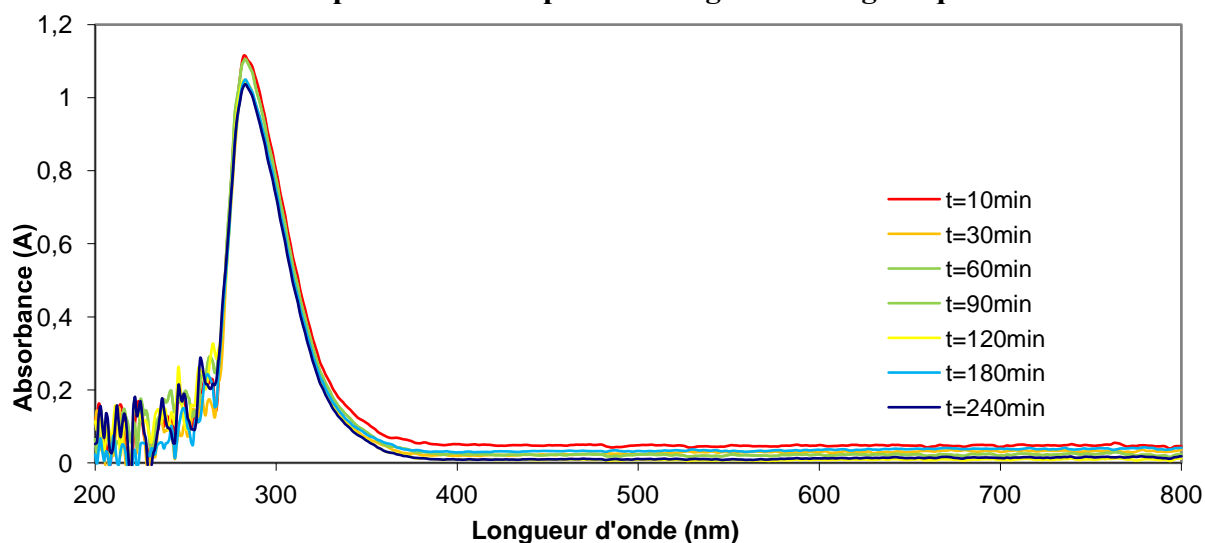
**Figure III-14** : Suivi des Spectres d'absorption UV-visible de  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$  en solution aqueuse sous agitation magnétique.

### III.3.2.3.2 Evolution des spectres d'absorption sous US



**Figure III-15** : Suivi des spectres d'absorption UV-visible de  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$  en solution aqueuse sous US.

### III.3.2.3.3 Evolution des spectres d'absorption sous agitation magnétique et ultrasons

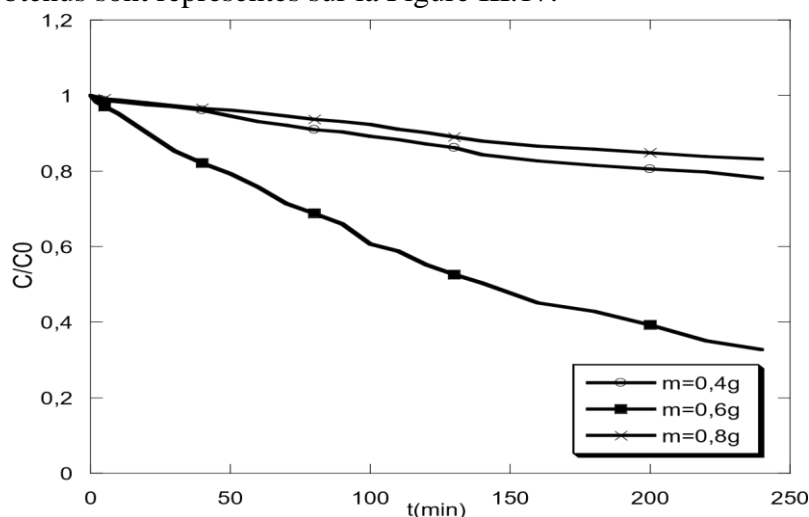


**Figure III-16 :** Suivi des spectres d'absorption UV-visible de  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$  en solution aqueuse sous agitation magnétique et US.

Les figures III.14, III.15, III.16, montrent que le catalyseur  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}.19H_2O$ , est une molécule stable sous différentes méthodes d'agitation.

### III.3.2.4 Effet de la masse de l'hétéropolyanion sur la dégradation du RhB

Des essais de dégradation du RhB par le procédé catalytique de type Dawson substitué au nitrate de fer (HPAFe), en présence des ultrasons ont été réalisés, en utilisant le même dispositif expérimental précédent avec les mêmes conditions précédentes de température, et concentration initiale du colorant, pour différentes masses de catalyseur (0,4 ; 0,6 ; et 0,8g) à un pH neutre. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.17.

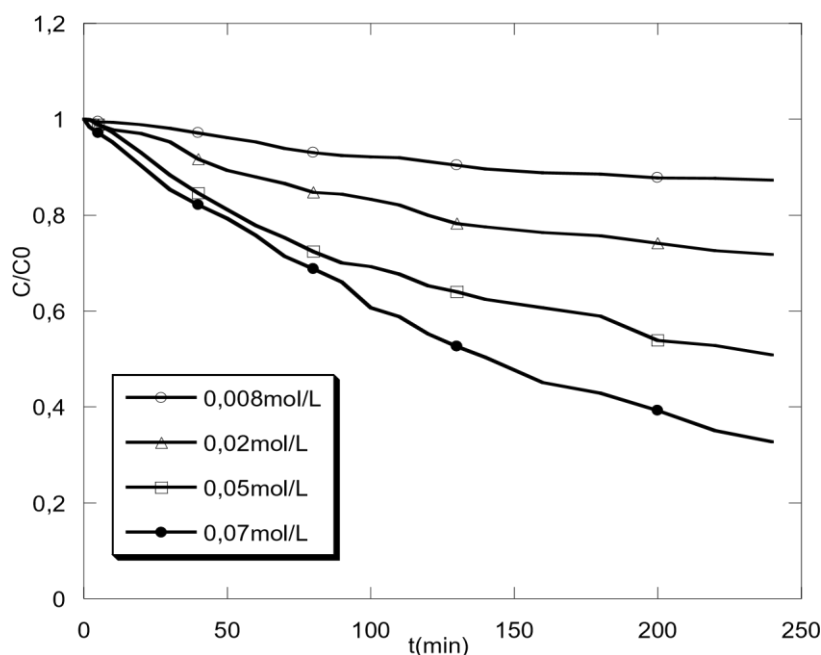


**Figure III-17 :** Effet de la masse de l'HPA sur la dégradation catalytique de RhB en présence des ultrasons (Conditions : V =100ml, [colorant]=10mg/L, T=25 ± 1°C, pH=7, fréquence=40kHz, Puissance=30W).

Les résultats présentés sur la figure III.17, indique que le meilleur rendement de dégradation (67,22%) a été obtenu en utilisant une masse de catalyseur égale à 0,6g, pour une concentration inférieure à 0,6g, le pourcentage de dégradation était de 21,83%, au-delà de 0,6g, c'est à dire 0,8g le pourcentage de dégradation égal à 16,76%, cela peut être dû à l'excès du polyanion qui va réagir avec les OH<sup>.</sup>, réduisant l'oxydation du colorant.

### III.3.2.5 Effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US

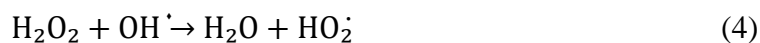
L'effet du peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur et sous irradiations ultrasonore, sur la dégradation du polluant RhB, a été étudié à différentes concentrations (0,008mol/L, 0,02mol/L, 0,05mol/L, 0,07mol/L, 0,08mol/L). En utilisant une concentration de 10mg/L de colorant, 0,6g de catalyseur, et une température de 25°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.18.



**Figure III-18 :** Effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US, (Conditions : V =100ml, [colorant]=10mg/L, T=25 ±1°C, pH=7, fréquence=40kHz, Puissance=30W, HPAFe =0,6g).

D'après la figure III.18, les pourcentages de dégradation égale à 28,22%, 49,13%, 84,88%, 62,76%, pour les concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égales à 0,02mol/L, 0,05mol/L, 0,07mol/L, et 0,008mol/L respectivement. Le meilleur rendement était 84,88% pour une concentration égale à 0,07mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats révèlent que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a amélioré le rendement de 67,22% jusqu'à 84,88% (après l'étude de l'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation), ainsi que, toute augmentation supplémentaire de la quantité du peroxyde d'hydrogène conduit

à une décoloration plus faible. Cela peut être expliqué par le piégeage des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , c'est à-dire, une combinaison des  $\text{OH}^\bullet$  avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  au lieu de détruire les contaminants. Comme le montre la réaction suivante (III.4) [22,23] :



Le pourcentage de dégradation a augmenté en augmentant l' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution en raison de la formation supplémentaire des radicaux hydroxyles due à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Des études précédentes ont montré que les ultrasons aident à la sonolyse du peroxyde en augmentant le nombre des radicaux hydroxyles [24,25,26],

M.A. Behnajady, et al 2007 [27-31], ont prouvé dans une étude que le nombre des  $\text{OH}^\bullet$  généré lors de la sonolyse, augmente en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en utilisant une nouvelle technique appelée le RNO (la N,N-diméthyl-p-nitroso-aniline),

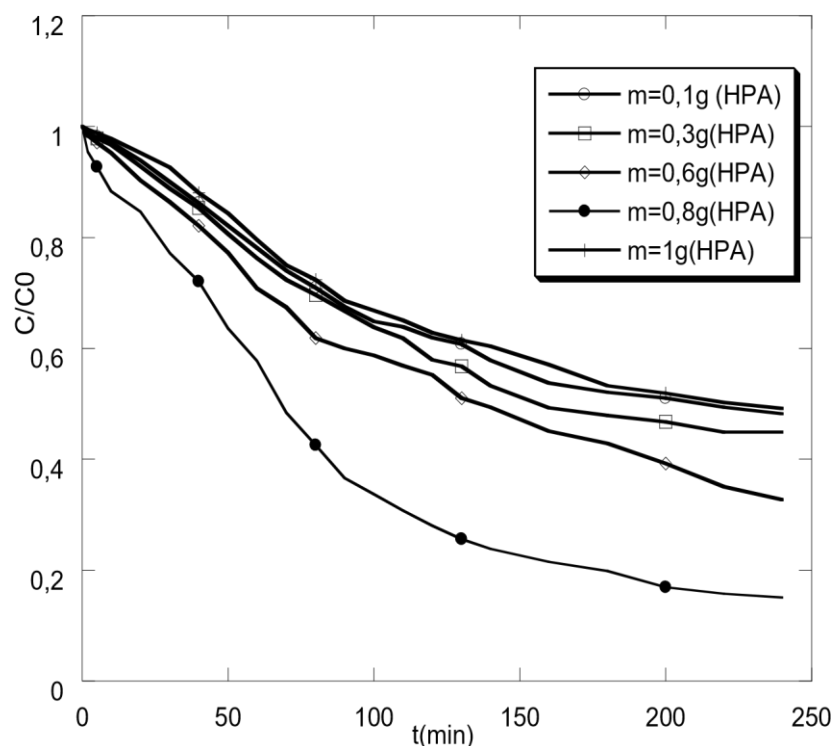
Ce composé présente un pic maximum d'absorption à 440 nm, qui réagit sélectivement avec le radical hydroxyle mais pas avec les radicaux perhydroxyles ou superoxyde. Ils ont montré qu'en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , une grande quantité de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  est produite, donc le pic d'absorption du RNO à  $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$  diminue très rapidement.

Lin et al. Ont trouvé qu'une concentration de 500 mg/L (~15 mM) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmentait la dégradation du 2-chlorophénol par US/ $\text{H}_2\text{O}_2$  jusqu'à 16% par rapport à l'utilisation de US seule. Dans une autre étude, la dégradation de l'ibuprofène par US/ $\text{H}_2\text{O}_2$  est passée de 9 % à 22 %, à une concentration égale à 5mM [22].

Dans le processus d'oxydation catalytique, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  agit comme un agent oxydant. En présence des ultrasons la dégradation est devenue plus efficace. En fonction de ces résultats un volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [0,07mol/L], va être rajouté dans le reste des expériences.

#### **III.3.2.5.1 Effet de la masse de l'HPA sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US+ $\text{H}_2\text{O}_2$**

L'effet de la masse de catalyseur sur la dégradation du RhB, par le procédé HPAFe/US a été étudié en absence et en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une série d'expériences a été étudiée en ajoutant une masse de HPA allant de 0,1g jusqu'au 1g. Les résultats trouvés sont présentés dans la figure III.19.



**Figure III-19 :** Effet de la masse de l'HPA en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US (Conditions : V =100ml, [Cc]=10mg/L, T=25±1°C, pH=7, fréquence=40kHz, Puissance=30W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,07mol/L).

D'après les résultats obtenus, on observe que, le pourcentage de dégradation en absence de catalyseur et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, est faible (25,85%) pour le système HPAFe/US, et que l'augmentation de la masse de catalyseur à 0,8g augmente le pourcentage de dégradation de 67,22% jusqu'à 85%. Ceci explique l'effet catalytique positif du  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}$  sur la réaction d'oxydation du RhB, où H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> agit comme oxydant tout au long du processus catalytique.

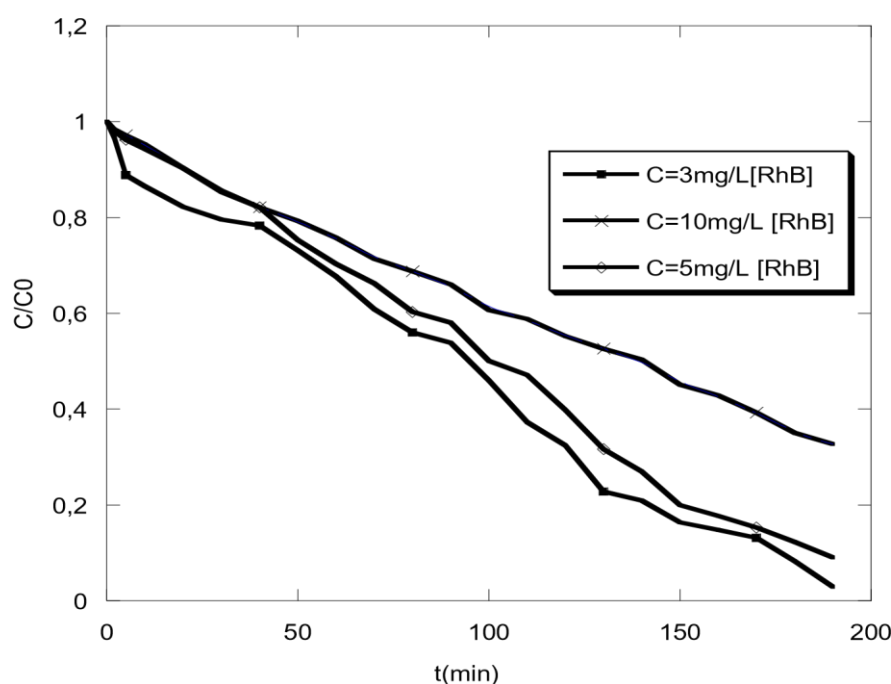
(Xu et al, 2012 a,b ; Wang et Tang et al, 2010) [40,41], ont rapporté que plus le catalyseur est dissous dans la solution, plus le nombre de radicaux OH<sup>•</sup> augmente, par conséquent l'efficacité augmente. Au-delà de 0,8g, le pourcentage diminue à 50,80%, ce qui montre qu'une augmentation excessive de la masse du catalyseur en présence d'un oxydant suffisamment fort comme le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devient insignifiante.

Les mêmes résultats ont été montrés par (Tian et al, 2011 ; Ji et al, 2011 ; Fanb et al, 2009), qui décrivent qu'un excès de catalyseur peut induire à une diminution de pourcentage de dégradation, ceci peut être expliqué par le fait que le piégeage des radicaux hydroxyles est accéléré par le développement de réactions parasites entre l'excès de catalyseur et les radicaux hydroxyles [42-45].

A partir de ces résultats, une masse de catalyseur égale à 0,8g est choisie comme optimale tout au long de ce travail.

### III.3.2.5.2 Effet de la concentration du RhB sur la dégradation catalytique en présence de US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Après avoir examiné l'impact de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation, et optimisé la masse du catalyseur, il est nécessaire d'étudier l'effet de la concentration du colorant sur la dégradation par le système HPAFe/US. Pour ce faire, des concentrations de RhB égales à 3, 5 et 10mg/L, ont été dissoutes dans des solutions contenant 0,07mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, une masse égale à 0,8g de l'HPA, à une température de 25 °C, un pH neutre, sous irradiations ultrasonore. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure III.20.

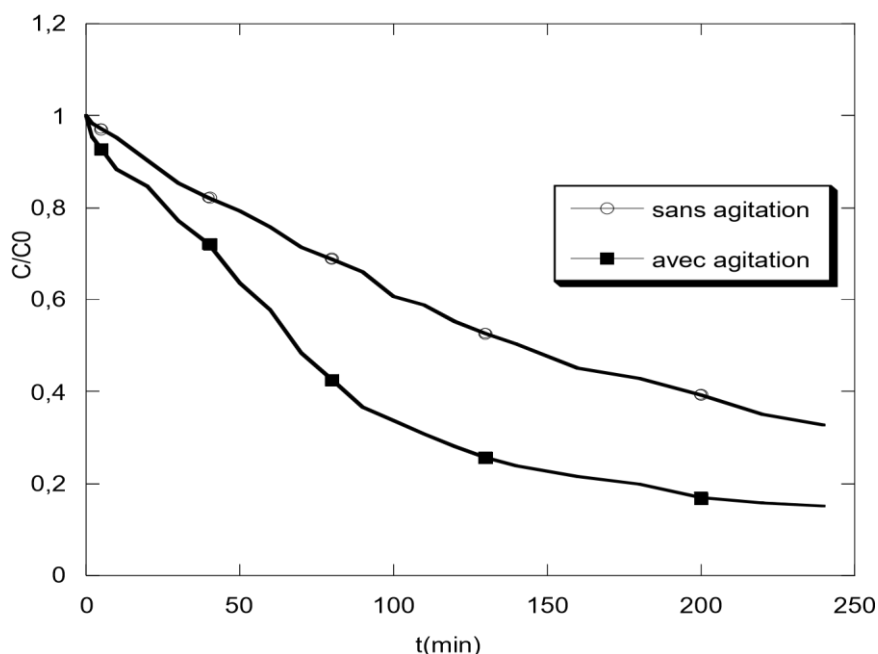


**Figure III-20 :** Effet de la concentration du RhB sur la dégradation catalytique en présence de US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Conditions : V=100ml, [HPAF<sub>e</sub>]=0,8g, T=25 ± 1°C, pH=7, fréquence=40kHz, Puissance=30W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,07mol/L).

Les résultats illustrés dans la figure III.20, montrent que le rendement de dégradation était 99,89%, 92,83%, 90,90%, pour les concentrations 3, 5, 10 mg/L respectivement après 240 min de traitement. Ce phénomène peut être dû à la faible concentration en molécules de RhB par rapport au nombre de OH<sup>•</sup> produit, suivie par une augmentation de l'efficacité du traitement. Une concentration de 5mg/L du RhB, est l'optimum pour le reste de nos expériences, vu que 3mg/L est une petite quantité, et ne permet pas le suivi de la cinétique de réaction.

### III.3.2.6 Effet de l'agitation sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US

L'agitation de la solution est un paramètre très important soit dans la dégradation par US, ou l'oxydation par catalyse. L'effet de ce paramètre sur la combinaison des US et HPAFe, a été étudié. Les résultats sont montrés sur la figure III.21.



**Figure III-21:** Effet de l'agitation sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US (Conditions : V =100ml, [HPAFé]=0,8g, [RhB]=5mg/L, T=25 ±1 °C, pH=7, fréquence= 40kHz, Puissance=30W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,07mol/L, vitesse d'agitation= 300trs/min).

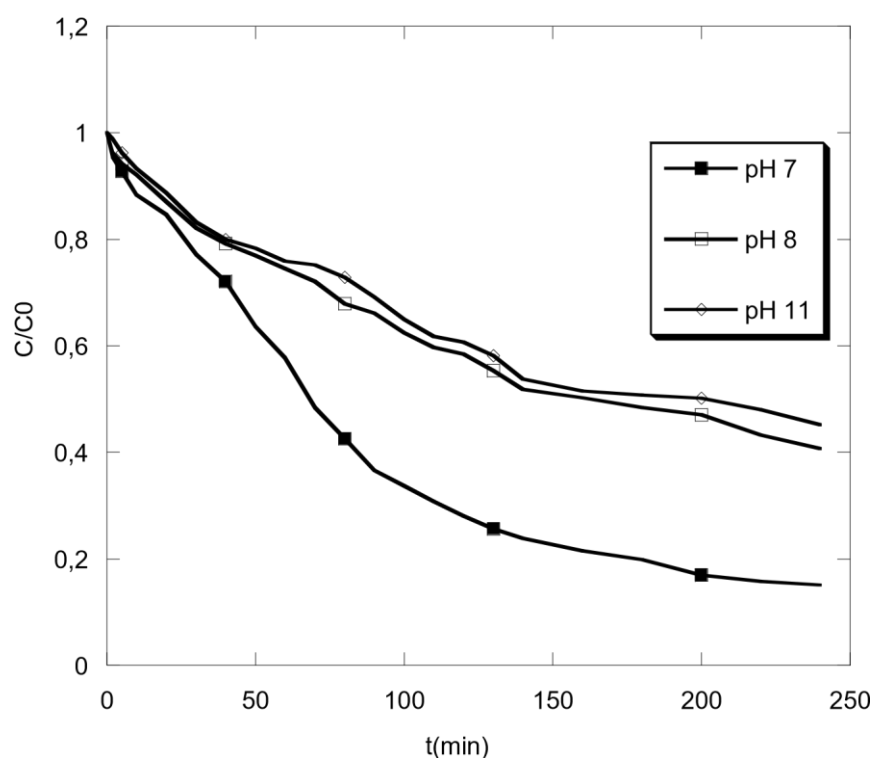
Une expérience a été menée sans agitation pour une concentration de colorant égale à 5 mg/L, dans les mêmes conditions opératoires qu'au paravant, le rendement était de 20,89 %.

Une étude similaire a montré que, l'agitation à grande vitesse produit beaucoup de bulles dans la solution, et la présence d'un grand nombre de bulles dans le liquide bouillonnant peut entraîner le champ sonore. Dans ce cas, la bulle se dilate et se contracte sous le rayonnement du champ ultrasonore. Ces bulles produisent une cavitation pendant la dégradation pour accélérer l'élimination des contaminants. De plus, l'agitation améliore le tourbillon de la solution et l'efficacité du transfert de masse, et favorise une homogénéité de la solution [46,47,48]. Une série d'expériences a été réalisée à différentes vitesses d'agitation. Le résultat implique également qu'une vitesse d'agitation élevée n'est pas nécessaire pour une dégradation efficace de RhB. A partir de ces résultats une vitesse égale à 300trs/min est fixée tout au long des expériences.

O. Hamdaoui, 2011, a montré que la combinaison de l'irradiation ultrasonore et de l'agitation mécanique offre une efficacité maximale concernant l'élimination du RhB de la phase liquide par le sorbant. Ce comportement peut s'expliquer par les forts courants de convection qui se produisent dans le bain ultrasonore. Ces effets associés aux phénomènes hydrodynamiques dus à la cavitation et à l'agitation mécanique sont responsables du mélange parfait du contenu du récipient [49].

### III.3.2.7 Effet de pH de la solution sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US

De nombreuses études ont montré des changements dans la composition et la chimie de la solution en fonction du pH pour les colorants azoïques. Un pH acide étant optimal pour la majorité des études de dégradation des colorants, bien que le degré de changement de la dégradation dépend du polluant [50]. Différentes valeurs de pH ont été étudiées dans cette étude aux conditions de travail fixes de 40 kHz, 30W, une concentration initiale de colorant égale à 5 mg/L, une température de 25 °C, une masse du catalyseur égale à 0,8 g, 0,07 mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pendant 240 minutes de traitement. D'après les données présentées dans la figure III.22, les taux de dégradation étaient de 92,8 %, 63,83 % et 60,34 % à des pH égaux à 7, 8 et 11 respectivement.



**Figure III-22 :** Effet de pH de la solution sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, (Conditions : V de la solution =100ml, [HPAFe]=0,8g, [RhB]=5mg/L, T=25 ±1°C, fréquence=40kHz, Puissance=30W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,07mol/L, vitesse d'agitation= 300trs/min).

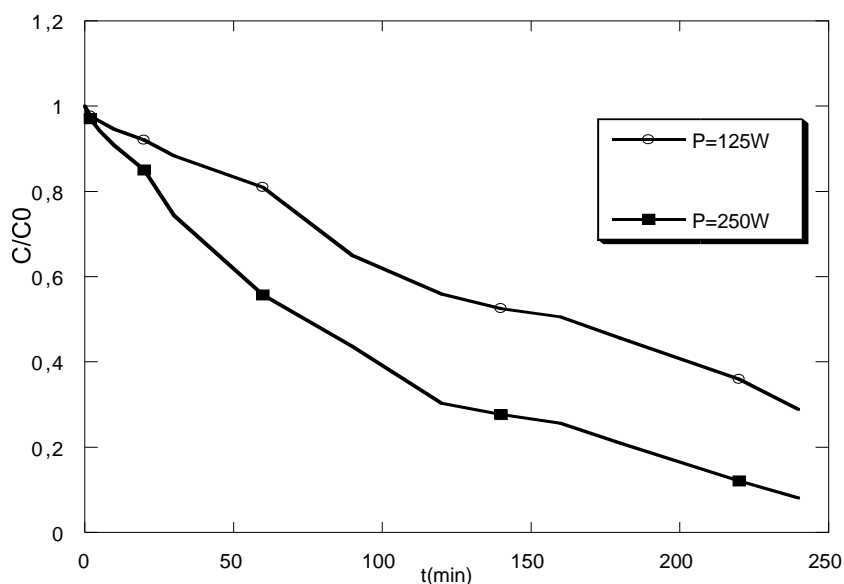
Les conditions alcalines favorisent la recombinaison des radicaux hydroxyles entraînant la création de peroxyde d'hydrogène, ce qui réduit la quantité de radicaux OH<sup>•</sup> nécessaires à la réaction dans la solution, et diminue la dégradation globale [51-54].

Selon (Daud et Hameed, 2010 ; Xu et Wang, 2012), La raison de la diminution de l'efficacité de dégradation à des valeurs de pH plus élevées est que le potentiel d'oxydation des radicaux OH<sup>•</sup> est plus faible, et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devient instable, en raison de sa dissociation et de l'autodécomposition. De plus, le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle diminue avec l'augmentation du pH [51-55]. La diminution du taux de décoloration par l'augmentation du pH

est dûe à la dissociation du RhB aux sites -COOH, ce qui retarde sa diffusion dans la zone réactive (interface bulle-liquide), où la concentration en OH<sup>-</sup> non combiné est maximale [21,55]. En outre, la stabilité du catalyseur, à un pH neutre, a un effet important sur la dégradation. Les résultats ont montré que la dégradation du RhB par le système HPAFe/US ne dépend pas significativement du pH. Un maximum de 92,8% de dégradation a été atteint à un pH égal à 7.

### III.3.2.8 Effet de la puissance électrique sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US

L'effet de la puissance sur le système HPAFe/US, sous une fréquence égale à 48kHz, un pH neutre, une température de 25°C, avec une concentration de 5mg/L du colorant, une concentration de catalyseur égale à 0,8g, 0,07mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a été étudié. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure III.23.



**Figure III-23 :** Effet de la puissance électrique sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, (Conditions : V =100ml, [HPAF<sub>e</sub>]=0,8g, [RhB]=5mg/L, T=25 ±1°C, fréquence=48kHz, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,07mol/L, vitesse d'agitation= 300trs/min).

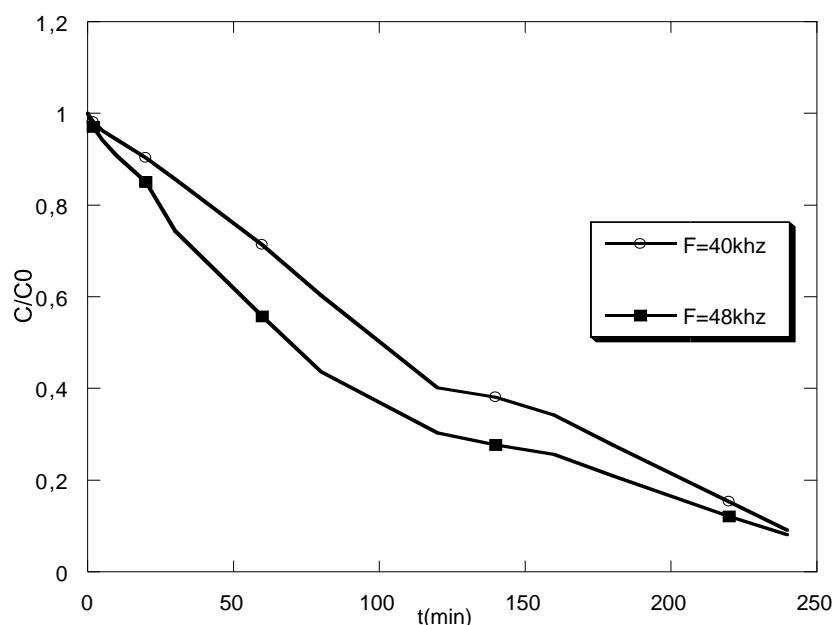
Les résultats montrent que le rendement de dégradation augmente avec l'augmentation de la puissance. Pour une puissance égale à 125W, le pourcentage de dégradation était de 71,15%, ainsi que, pour une puissance de 250W, le rendement est égal à 92,90%.

O. Hamdaoui, 2011, a expliqué ce phénomène par le fait qu'à une puissance plus élevée, la cavitation est plus intense et conduit à l'amélioration du transfert de masse dans le système. En effet, le nombre d'événements de cavitation et les intensités des micro-jets à grande vitesse et des ondes de choc à haute pression produites par la cavitation acoustique dépendent principalement de la puissance fournie au système. De plus, la vitesse de la microturbulence et

du microstreaming varie directement avec l'amplitude et donc avec la puissance ultrasonore. Plus la puissance est forte, plus l'intensité du champ ultrasonore est élevée, ce qui a conduit à l'amélioration du microstreaming, de la microturbulence, des ondes de choc et des microjets et donc à l'augmentation de l'efficacité de dégradation [49,56,57].

### III.3.2.9 Effet de la fréquence ultrasonore sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US

Afin d'obtenir la fréquence ultrasonore optimale pour la dégradation du RhB dans le système HPAFe/US, des expériences ont été réalisées avec différentes valeurs de fréquence, pour une concentration de RhB égale à 5mg/L, dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.24.



**Figure III-24 :** Effet de la fréquence ultrasonore sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, (Conditions : V =100ml, [HPAFe]=0,8g, [RhB]=5mg/L, T=25 ±1°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,07mol/L, vitesse d'agitation= 300trs/min).

D'après les résultats, le rendement de dégradation pour une fréquence égale à 40kHz était de 90,91%, ainsi que, pour une fréquence égale à 48kHz, le rendement est égal à 93,20%.

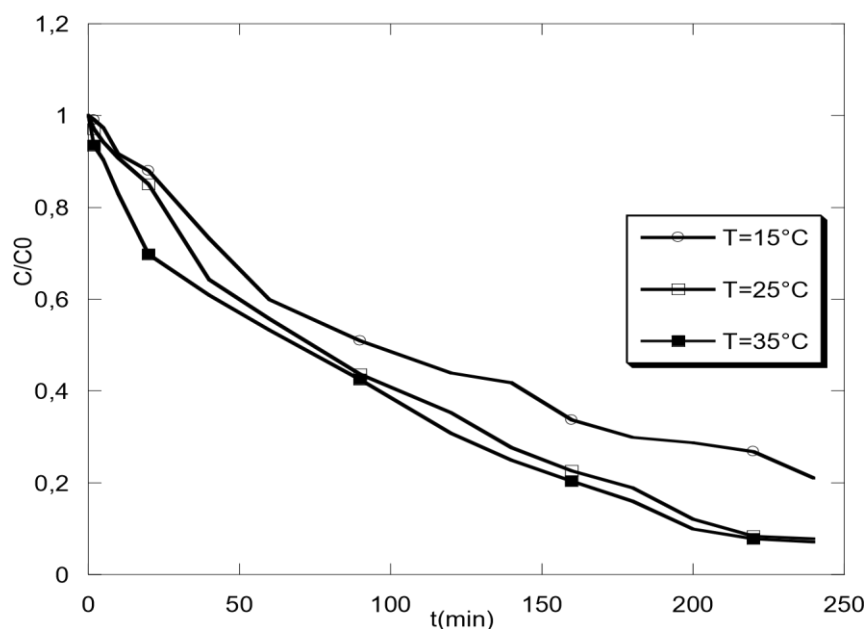
Selon une étude, La taille, le nombre et la durée de vie des bulles cavitationnelles sont affectés par la fréquence des ultrasons. Une fréquence plus basse, telle que 20 kHz, entraîne une pulsation de bulles plus lente, associée à une durée de vie plus longue, qui augmente par la suite la probabilité de recombinaison des radicaux hydroxyles. La disponibilité des sites de réaction et l'intensité de l'évaporation augmente avec des augmentations de fréquence de 40 à 48 kHz, entraînant une croissance de l'efficacité de décoloration du colorant [58,59].

Des études similaires montrent que, la fréquence plus élevée d'irradiation ultrasonique favorise la formation d'un plus grand nombre de radicaux et améliore le transfert de masse par diffusion, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation [60].

Dans ce contexte, les expériences suivantes ont envisagé de choisir une fréquence d'irradiation ultrasonore de 48 kHz, et une puissance électrique égale à 250W, comme conditions optimale.

### III.3.2.10 Influence de la température sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US

L'effet de la température sur la dégradation du RhB par la méthode HPAFe/US, a été étudié à différentes températures (15, 25 et 35 °C). Les résultats sont affichés dans la figure III.25.



**Figure III-25 :** Influence de température sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, (Conditions : V =100ml, [HPAFe]=0,8g, [RhB]=5mg/L, fréquence=48kHz, Puissance=250W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =0,07mol/L, vitesse d'agitation= 300trs/min).

Les résultats ont montré qu'après 240 minutes de traitement à 15, 25 et 35 °C, le rendement de dégradation était de 71,27 %, 93,20% et 93,90 %, respectivement. Il convient de mentionner, qu'afin d'éviter d'endommager l'équipement, le fonctionnement à des températures supérieures à 35°C a été évité. Les résultats démontrent une influence bénéfique de la température, la dégradation étant plus efficace à des températures comprises entre 25 et 35°C (Fig III.27). Cependant, Les résultats indiquent également que la majorité des catalyseurs utilisés dans la dégradation des contaminants organiques par les ultrasons ont une plage de température optimale, On pense que des températures plus élevées augmentent le transfert de masse entre les espèces, ce qui accélère l'interaction entre les espèces réactives (OH<sup>•</sup>) et les molécules

colorantes (Li et al, 2008 ; Rokhina et al, 2010). Ainsi, une augmentation de la température dans une plage spécifique peut accélérer la réaction sonocatalytique et augmenter le taux de génération de radicaux OH•. Des études similaires montrent que la température affecte non seulement les bulles de cavitation, mais également les performances des molécules de colorant pendant le processus de réaction (Reza et al, 2016). Selon (Wang et al, 2010), plus la température de la solution est élevée, plus la réaction chimique est rapide [17].

En outre, une augmentation de la température peut entraîner une diminution de la tension superficielle et de la viscosité de la solution, ainsi qu'une augmentation de la pression de vapeur à l'équilibre, ce qui facilite la production des bulles de cavitation. Cependant, il y aura plus de vapeur dans la bulle, ce qui freinera l'implosion de la bulle et réduira la température et la pression maximale [17].

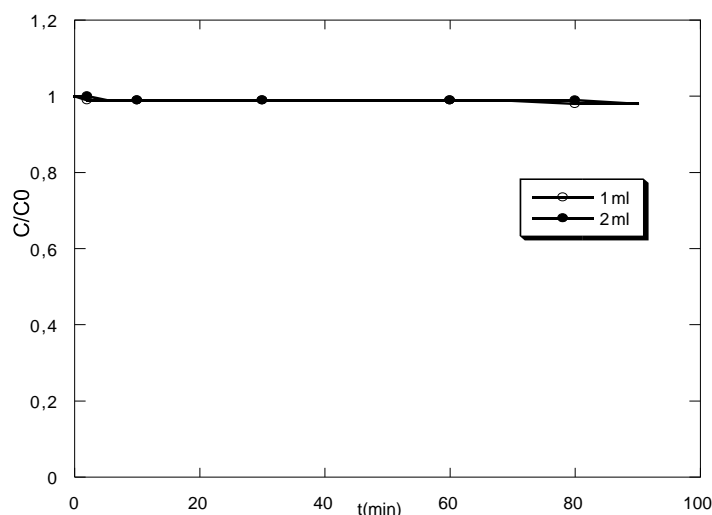
Des recherches récentes ont démontré que l'activité de cavitation et l'activité de dégradation peuvent être diminuées à une température égale à 50°C [50,61]. Selon (Wang et al, 2010) (Sivakumar et al., 2002), une augmentation de la température plus de 50°C, entraîne une diminution de la capacité d'adsorption du catalyseur, ce qui n'est pas propice à la dégradation catalytique des colorants à la surface du catalyseur. De plus, les températures élevées peuvent facilement provoquer le dégazage de la solution, diminuant ainsi le nombre de noyaux de gaz disponibles pour la formation de bulles de cavitation [17,62].

L'analyse de la littérature a révélé que les températures optimales peuvent se situer entre 20 et 40°C, selon le polluant spécifique, le catalyseur utilisé et le type de réacteur à ultrasons appliqué [18,50].

#### **III.3.2.11 Effet de l'ajout de l'éthanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US**

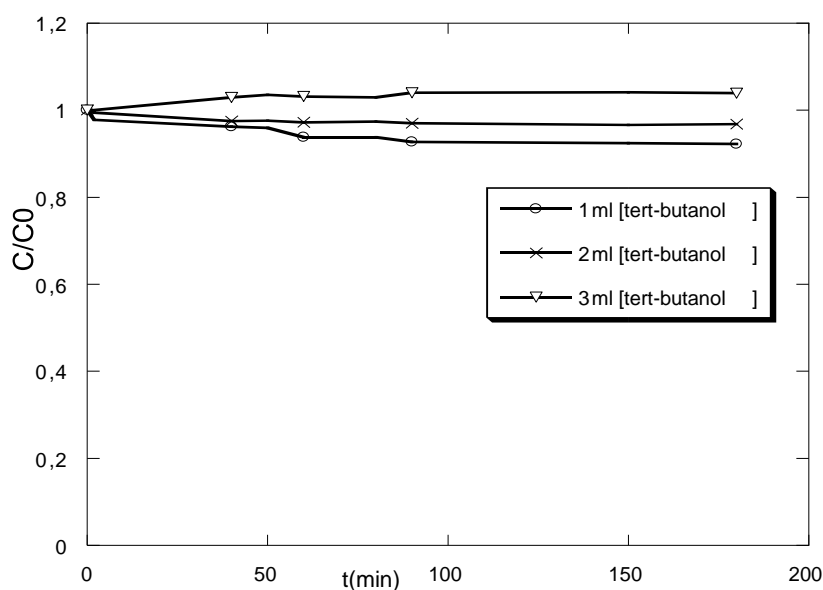
La dégradation sonochimique des composés devrait avoir lieu dans trois régions spécifiques du processus de cavitation : à l'intérieur de la bulle de cavitation (phase gazeuse à haute température), à l'interface gaz-liquide de la bulle, et dans le milieu de la solution en gros (à température ambiante). On pense que la dégradation des contaminants est le résultat de mécanismes spécifiques tels que la pyrolyse, le transfert de masse, la dispersion de la couche contaminée de produits chimiques, et la production de radicaux chimiques libres [63].

Les alcools sont fréquemment utilisés pour arrêter les radicaux hydroxyles. En réalisant la sonolyse en solution aqueuse en présence d'alcools, il est possible d'établir le rôle des radicaux hydroxyles comme oxydant principal. Afin de confirmer le mécanisme de dégradation de RhB, On a étudié la dégradation par le système HPAFe/US en présence de deux alcools à différentes concentrations. Les courbes de dégradation en présence d'éthanol, et de tert-butanol sont présentées sur les Figures III.26, et III.27 en utilisant des concentrations de 1ml, 2 ml, et 3ml.



**Figure III-26 :** Effet de l'ajout de l'éthanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US

### III.3.2.12 Effet de l'ajout du Tert-Butanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US



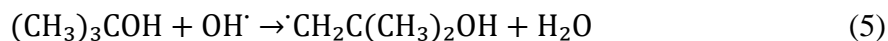
**Figure III-27 :** Effet de l'ajout du Tert-Butanol sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US,

Les Figures III.26, et III.27 présentent l'effet de l'ajout des alcools à différentes concentration, sur la dégradation du RhB. Ces figures montrent que les alcools inhibent la dégradation du colorant.

D'après les résultats rapportés par Boulahbal et Snani [64], qui ont étudié la dégradation sonochimique du Colorant Azoïque, Acid Orange 7, dans l'Eau, L'éthanol s'évapore dans la bulle de cavitation en raison de sa volatilité et forme des produits volatils. Il diminue la

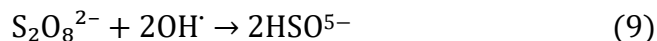
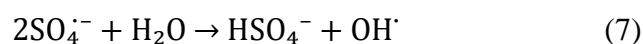
température intérieure de la bulle, ce qui entraîne une diminution de la quantité des radicaux OH<sup>•</sup> générés.

Le tert-butanol, connus comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles, peuvent piéger les radicaux OH<sup>•</sup> et les empêchent de s'accumuler à la surface de la bulle de cavitation selon la réaction (III.5), et par conséquent, diminuent notablement la dégradation du colorant [64].

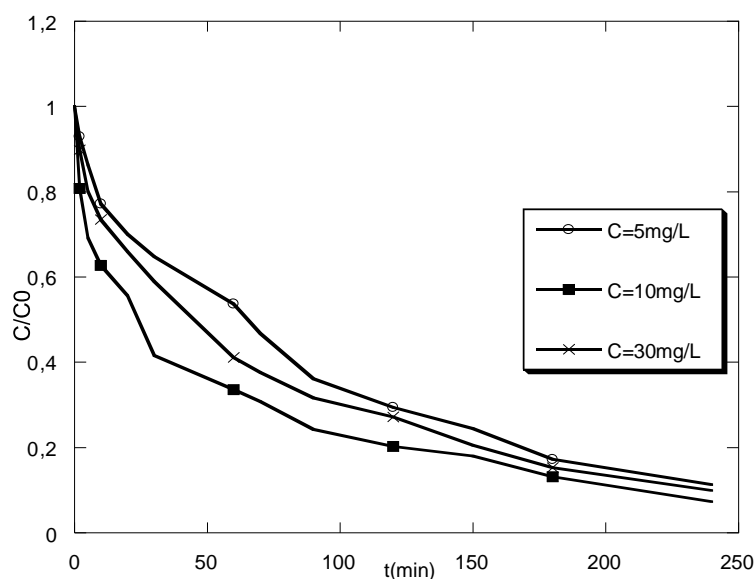


### III.3.2.13 Effet de l'ajout de persulfate de potassium sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US

La combinaison de l'US avec d'autres technologies (par exemple, US/O<sub>3</sub>, US/UV-TiO<sub>2</sub>) a été étudiée par plusieurs chercheurs. Récemment, Lee et al. ont étudié la dégradation de l'ibuprofène par le persulfate activé par US. L'anion persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), est un oxydant relativement fort qui a été utilisé pour la dégradation des contaminants dans l'eau, surtout lorsqu'il est " activé " en radical sulfate plus puissant. Sa dissociation conduit à la formation de radicaux sulfate (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>), qui a un potentiel d'oxydoréduction plus élevé (2,12 eV) que les radicaux OH<sup>•</sup> (1,76 eV). Des chercheurs précédents, ont découvert que l'US favorise la formation de radicaux SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> dans l'eau selon les réactions suivantes [65-69]



L'effet de l'ajout de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, sur la dégradation du colorant RhB, par le procédé HPAFe/US a été étudié à des concentrations égales à 5, 15, 30mg/L, sous une puissance électrique de 250W, une fréquence de 48kHz, une concentration de catalyseur égale à 0,8g, une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,07mol/L, un pH neutre, et une température de 25°C. Les résultats sont montrés sur la figure III.28.



**Figure III-28 :** Effet de l'ajout de persulfate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, (Conditions :  $V = 100\text{ml}$ ,  $[\text{HPAFé}] = 0,8\text{g}$ ,  $[\text{RhB}] = 5\text{mg/L}$ , fréquence =  $48\text{kHz}$ , Puissance =  $250\text{W}$ , vitesse d'agitation =  $300\text{trs/min}$ ).

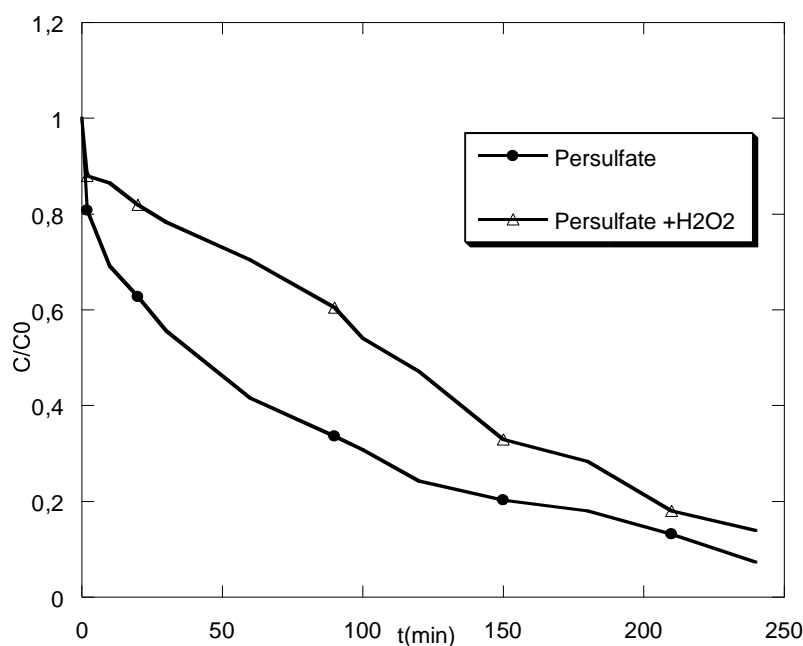
Les résultats montrent que la dégradation était à son maximum (94,66%) à une concentration en persulfate égale à  $10\text{ mg/L}$  ; à  $30\text{ mg/L}$ , le taux de dégradation était de 88,89 % ; et à une concentration de persulfate de  $5\text{ mg/L}$ , le taux de dégradation était de 87%, après 240 minutes de traitement.

Les ultrasons et le catalyseur, aident à l'activation du persulfate, augmentant ainsi la décoloration due à la génération des radicaux libres par rapport au procédé US seul. Ce qui indique que la présence des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  et  $\text{OH}^{\cdot}$ , attaquent efficacement les structures des composés cibles, augmentant ainsi les taux de dégradation de ces composés [70].

Les résultats montrent que, l'augmentation de la concentration de persulfate est suivie par une diminution du taux de dégradation, ce qui indique que l'excès de radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  dans la solution conduit à une recombinaison en anions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , et également une réaction avec  $\text{OH}^{\cdot}$  libre pour produire des anions  $\text{HSO}_5^-$  moins puissants [69,70]. Cela veut dire que, le persulfate de sodium, dans le système HPAFe/US, à des concentrations plus élevées ne favorise pas la dégradation, au fait qu'une génération plus élevée de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  pourrait agir comme un piègeur [71].

### III.3.2.13.1 Effet de l'ajout de persulfate sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US+ $\text{H}_2\text{O}_2$

La dégradation du colorant RhB, par le procédé HPAFe/US en présence de deux oxydants, le persulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a été étudié, pour une concentration en persulfate égale à  $10\text{mg/L}$ , et  $0,07\text{mol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats trouvés sont illustrés sur la figure III.29.



**Figure III-29 :** Effet de l'ajout de persulfate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Conditions : V =100ml, [HPAFé]=0,8g, [RhB]=5mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,07mol/L, [persulfate]=10mg/L, fréquence=48kHz, Puissance=250W, vitesse d'agitation= 300trs/min).

Les résultats montrent qu'aucun changement dans le rendement de dégradation n'a été observé en ajoutant du peroxyde d'hydrogène au système. 93% en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul, et 81,22% en ajoutant 0,07mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10mg/L de persulfate. Or que le taux de dégradation était de 94% en présence de persulfate seul dans le système HPAFe/US.

La combinaison de HPAFe/US+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a amélioré la dégradation des composés (93%), mais aucune amélioration n'a été observée pour la combinaison US/HPAFé + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + persulfate. Cela indique que l'effet additif de l'utilisation de HPAFe/US, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, persulfate séparément a donné de meilleurs résultats que leur combinaison. Comme on a vu déjà, la présence de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorise la recombinaison, en réduisant la disponibilité des OH<sup>-</sup> libres pour réagir avec les contaminants.

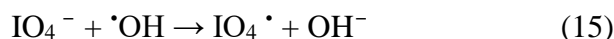
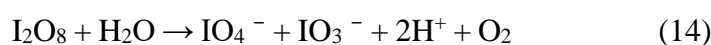
### III.3.2.14 Effet de l'ajout de periodate de sodium sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US

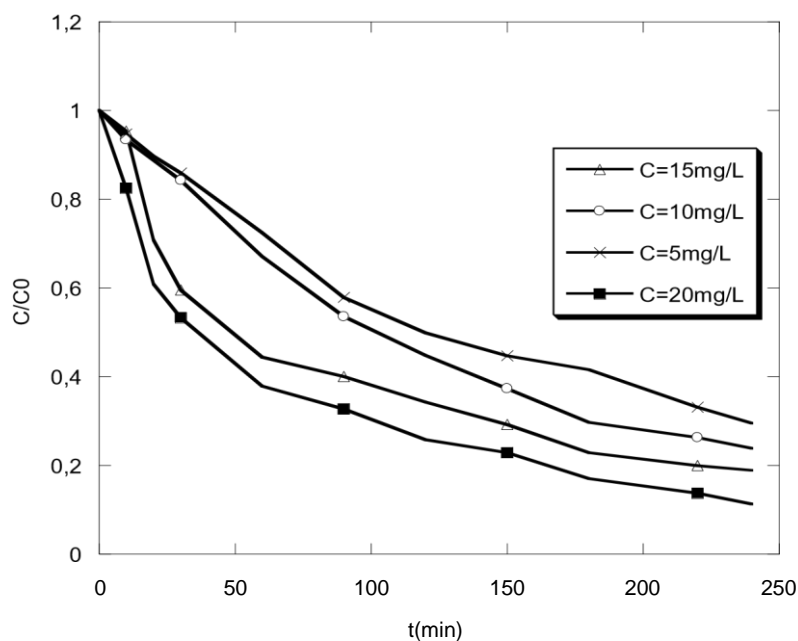
La dégradation catalytique en présence des US et en combinaison avec d'autres techniques d'oxydation offre un moyen efficace pour l'élimination des composés organiques dans les effluents aqueux.

Afin d'examiner l'impact de la combinaison du process HPAFe/US+ periodate, une étude a été réalisée à différentes concentrations de periodate égales à 5, 10, 15, 20mg/L, sur la dégradation de la RhB. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.30.

Selon Marouni. S, et all (2019) [72], les réactions les plus importantes qui peuvent être induites par  $\text{IO}_3^\bullet$  lorsqu'il est formé dans un système aqueux de periodate sont présentés par les réactions (10, 11, 12, 13, 14, 15).

L'ions  $\text{IO}_3^\bullet$  peut réagir rapidement avec le periodate pour générer un radical periodyle  $\text{IO}_4$  et des ions periodate (Eq.10), ou se recombiner avec lui-même pour former  $\text{I}_2\text{O}_6$  (Eq.11), qui est instable et se décompose en libérant  $\text{IO}_4$  formé à partir de  $\text{I}_2\text{O}_8$  (Eq. 12), qui est aussi instable et se décompose en libérant  $\text{IO}_4$  (Eq. 13), et  $\text{IO}_3$  peut également être régénéré par dimérisation des radicaux  $\text{IO}_4^\bullet$  (Eq.14). De plus, la réaction entre  $\text{IO}_4$  et  $\text{OH}^\bullet$  (Eq. 15) est très suspectée puisque cette réaction est caractérisée par une constante de vitesse élevée.





**Figure III-30 :** Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, (Conditions :  $V = 100\text{ml}$ ,  $[\text{HPAFe}] = 0,8\text{g}$ ,  $[\text{RhB}] = 5\text{mg/L}$ , fréquence =  $48\text{kHz}$ , Puissance =  $250\text{W}$ .)

A partir des résultats obtenus les taux d'élimination du RhB ont augmenté avec l'augmentation des concentrations de periodate jusqu'à certains optimums et ont diminué par la suite. D'où, on a eu des rendements égaux à 70,51%, 77,15%, 81,99%, 94,90%, pour des concentrations de periodate égales à 5, 10, 15, 20mg/L respectivement.

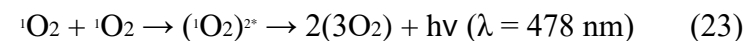
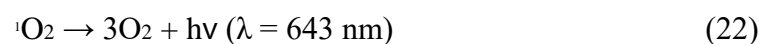
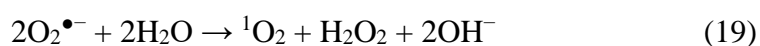
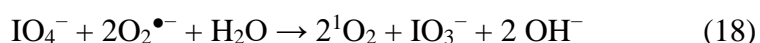
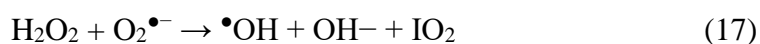
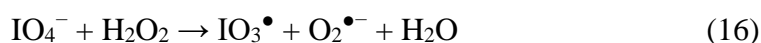
Finalement, le système HPAFe/US+ periodate, peut servir de méthodes très simples et efficaces de génération de radicaux libres dans l'eau, et par conséquent, le processus devrait être impliqué comme une alternative de POA pour la dégradation des micropolluants dans les effluents aqueux, bien qu'une identification complète des sous-produits et une évaluation de la toxicité soient encore nécessaires pour établir la fiabilité du processus.

Les résultats observés sont très probablement dus à deux facteurs opposés concernant l'effet de  $\text{IO}_4^-$  sur l'oxydation de la RhB. Selon une étude précédente, Lorsqu'une faible concentration de periodate est présente, la génération de radicaux libres peut être limitée. Cependant, à des concentrations plus élevées, le periodate agit comme un piègeur de radicaux libres, abaissant l'activité chimique du système et réduisant l'efficacité d'élimination des composés. Dans ce cas,  $\text{IO}_4^-$  peut accumuler les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{IO}_3^\bullet$  [72].

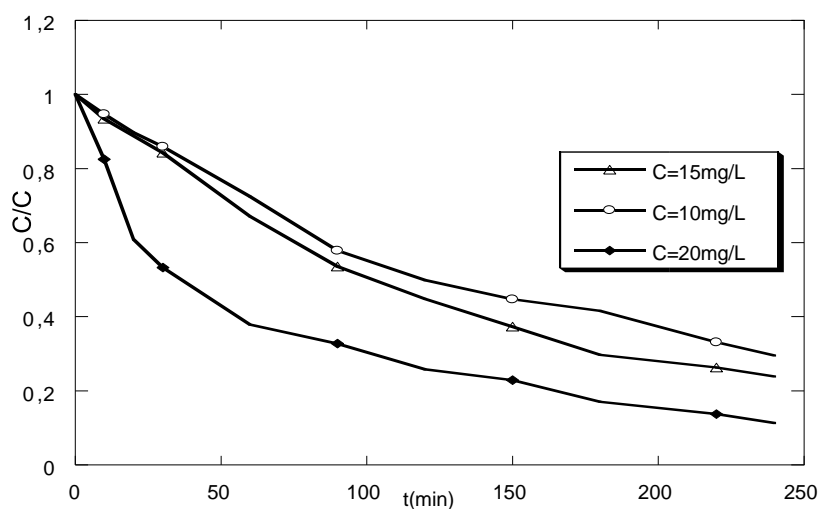
### III. 3.2.14.1 Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$

Principalement, le periodate réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour produire O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>•</sup>, ce qui est ensuite suivi de réactions secondaires impliquant les composés suivants : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et IO<sub>4</sub> réagissent avec O<sub>2</sub><sup>•-</sup> pour générer un radical hydroxyle (•OH) et de l'oxygène avec la libération d'ions iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>). La recombinaison des radicaux pourrait ensuite avoir lieu pour produire à nouveau IO<sub>2</sub>, qui, après combinaison, génère des paires moléculaires d'oxygène excité (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)<sup>2\*</sup>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)<sup>2\*</sup>.

Le mécanisme réactionnel est bien expliqué par les réactions suivantes [73]:



Afin d'étudier l'amélioration du rendement de dégradation du RhB par le système HPAFe/US+ periodate en présence de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, une étude a été faite à des concentrations de periodate égale à 10, 15, 20mg/L en présence de 0,07mol/L de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.31.



**Figure III-31 :** Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation du RhB par le système HPAFe/US en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (conditions : HPA=0,8g ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 0,07mol/L ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L ; [periodate]=20mg/L)

A partir des résultats présentés, les rendements de dégradations obtenus après l'ajout de 0,07mol/L de l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a des concentrations de periodate égales à 10, 15, 20 mg/L, dans les mêmes conditions opératoires précédentes, respectivement sont 80,43%, 85,99%, 95,83%. Selon les résultats, on peut remarquer l'évaluation du rendement de dégradation par rapport à l'ajout de periodate seul.

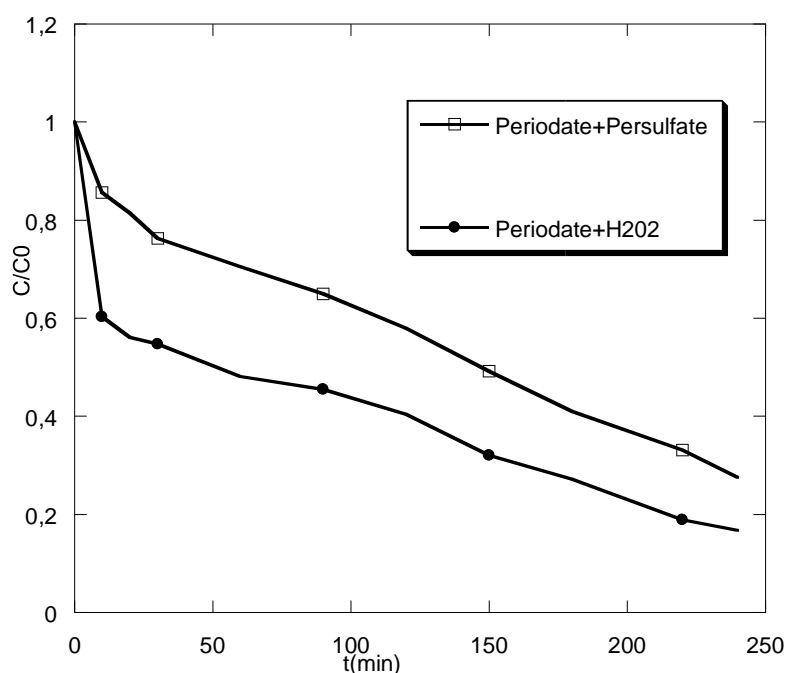
Il semble que le système réactionnel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate appelé « peroxate », pourrait être une source potentielle de multiples radicaux, qui peuvent être classés en deux catégories :

- (1) les espèces réactives oxygénées (ROS) comprenant O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, OH<sup>•</sup> et IO<sub>2</sub>.
- (2) les espèces réactives iodées (RIS) comprenant les radicaux IO<sub>3</sub> et IO<sub>4</sub>.

Par conséquent, l'application de ce procédé ne pourrait pas être limitée en tant que capteur pour la détection de composés spécifiques mais elle pourrait être étendue au traitement de l'eau et des eaux usées. Il est surprenant de constater qu'il n'existe aucun rapport traitant cette question dans la littérature [74,75].

### III.3.2.14.2 Effet de l'ajout de periodate sur la dégradation de la RhB par le système HPAFe/US en présence de persulfate et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Afin d'examiner l'effet de l'ajout des oxydants sur la dégradation catalytique de RhB par le système HPAFe/US, une étude a été réalisée en ajoutant le periodate au système HPAFe/US en présence de persulfate et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.32.



**Figure III-32 :** Effet de l'ajout de periodate en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de persulfate sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US, (conditions : periodate = 20mg/L ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 0,07mol/L ; persulfate= 10mg/L ; HPA=0,8 g ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L)

Les résultats montrent que la cinétique et le rendement de dégradation du colorant RhB par le procédé HPAFe/US/periodate, n'ont pas été affectés en présence du persulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ce résultat reste à interpréter dans l'avenir, vue qu'il n'existe aucun rapport traitant cette question dans la littérature.

### III.3.2.15 Effet de l'ajout des sels sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US

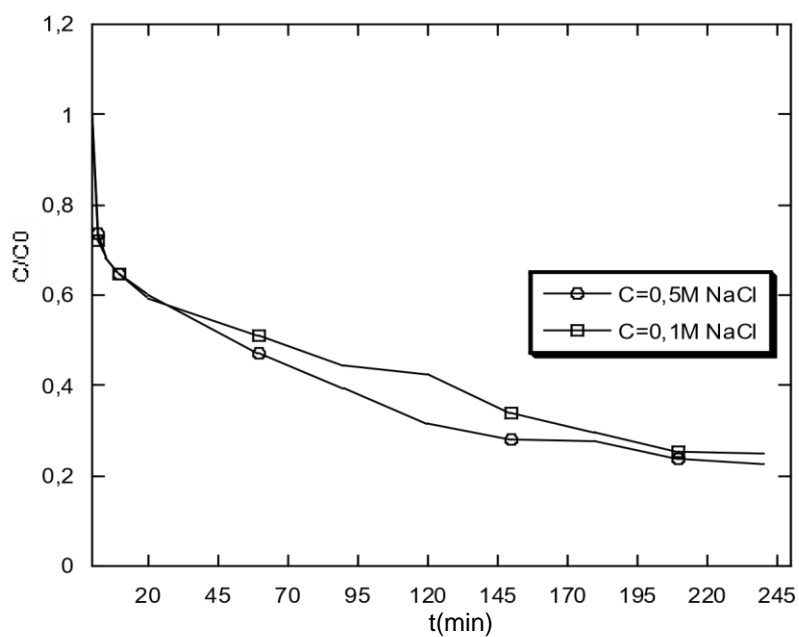
Les eaux usées industrielles pouvant contenir une quantité importante de sels, il est important de voir l'impact de la présence de ces derniers sur l'efficacité du traitement sonochimique. En général, la présence de sels tels que le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>) le chlorure de potassium (KCl)...etc, peut modifier la distribution des phases aqueuses et organiques en changeant le coefficient de partage, en conséquence, elle améliore la

distribution, et la concentration du polluant organique (localisation des polluants organiques à l'interface gaz-liquide), ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation. Des recherches ont montré que l'addition de sel, a été rapportée pour diminuer la pression de vapeur d'eau, et augmenter l'hydrophilie du polluant organique, la tension de surface et la force ionique de la phase aqueuse. Par conséquent, le sel pourrait pousser les composés organiques de la solution principale vers la région interfaciale des bulles de cavitation. Cela entraînera alors une augmentation de la possibilité d'attaque par OH• [76].

Mahamuni et Pandit [77], ont étudié l'effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation du phénol. Comparé aux expériences sans NaCl, l'ajout de NaCl à 2% et 8%, a augmenté la vitesse de réaction de 1,1 et 1,5 fois, respectivement. Une quantité plus élevée de NaCl a créé plus d'effets de salage pour que les molécules de phénol se déplacent vers l'interface des cavités. Cela augmenterait la possibilité d'une attaque  $\cdot\text{OH}$  sur les molécules de phénol.

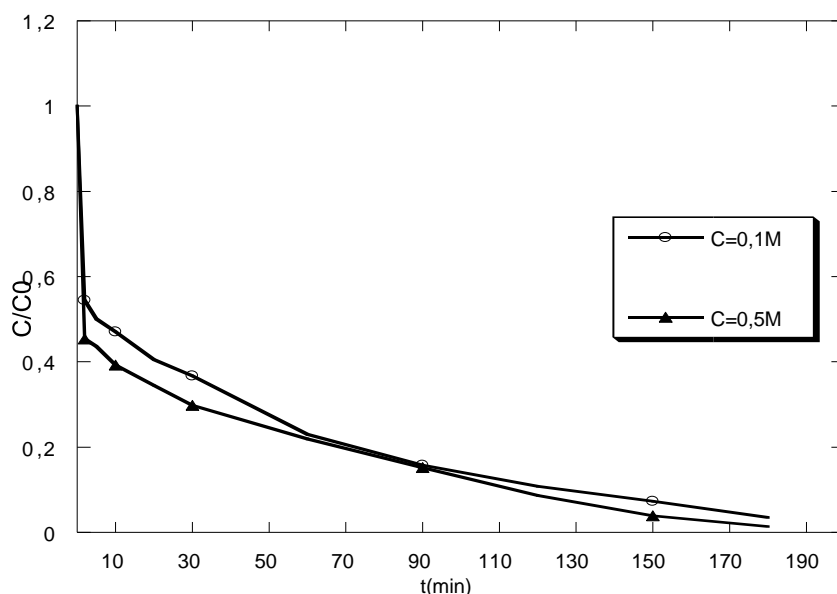
Ghodbane et Hamdaoui, Guo et al [78], ont découvert que l'addition de sels tels que NaCl, CaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> et KI pouvait augmenter le taux de dégradation des polluants organiques. Afin d'étudier l'effet de l'ajout des sels sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, deux concentrations égales à 0,1M et 0,5M de NaCl et de KCl ont été ajoutés, les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.33 et III.34.

#### **III.3.2.15.1 Ajout de NaCl**



**Figure III-33 :** Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US/periodate, (conditions : HPA=0,8g ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L ; periodate= 20mg/L)

## III.3.2.15.2 Ajout de KCl



**Figure III-34 :** Effet de l'ajout de KCl sur la dégradation de RhB par le procédé HPAFe/US/periodate, (conditions : HPA=0,8g ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L ; periodate= 20mg/L)

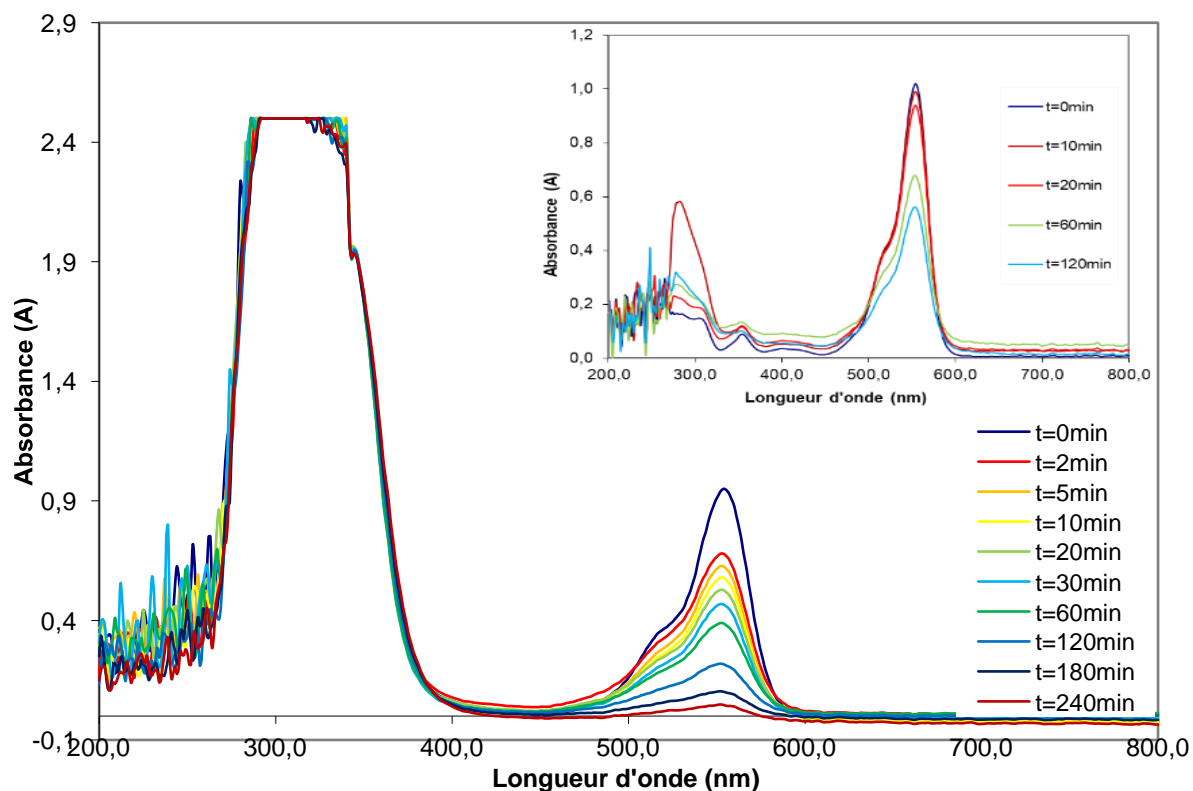
Dans ce travail, l'addition de 0,1 et 0,5 M de NaCl et KCl sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, a un effet bénéfique sur le rendement de dégradation, cependant, l'effet positif de l'ajout de NaCl est plus faible que le KCl, d'où on a obtenu un pourcentage de dégradation égale à 98,66% pour une concentration de KCl égale à 0,5M, après 180 minutes de traitement.

Seymour et Gupta [79], ont étudié les effets de l'addition de NaCl sur la dégradation sonochimique à 20 kHz d'une solutions aqueuses, ils ont trouvé que la présence de NaCl améliorait les taux de dégradation. L'amélioration des taux de dégradation a été attribuée au salting self effect. Sous l'augmentation de la force ionique induite par la présence de sels, on s'attend à ce que le soluté migre de la solution vers l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée, et où la dégradation est susceptible de se produire rapidement. Cependant, la force ionique n'est pas le seul effet induit par les électrolytes dissous. D'autres propriétés de la solution, comme la viscosité, la tension superficielle, la solubilité des gaz et la capacité thermique, changent également en conséquence. La modification de la pression de vapeur est très peu importante pour être considérée comme un facteur d'influence. L'effet combiné de ces paramètres est difficile à estimer, voire impossible [80].

H. Ferkous, S.Marouani et al [81], ont trouvé qu'en présence de NaCl, il est possible que les radicaux chlorures soient également formés, ce qui peut renforcer l'oxydation, et que l'effet des sels peut être dépendant de la fréquence aussi.

### III.3.2.16 Evolution des Spectres d'absorption UV-visible de RhB aux conditions optimales

Afin de clarifier les changements des caractéristiques moléculaires et structurales de RhB en raison de la dégradation catalytique en présence des irradiations ultrasonores HPAFe/US, des changements dans les spectres d'absorption UV-visible de la solution du colorant en fonction du temps de réaction ont été réalisés. Les spectres correspondants sont présentés sur la Figure III.35.



**Figure III-35 :** Changements dans les spectres d'absorption UV-visible du RhB l'ors du traitement par le procédé HPAFe/US aux conditions optimales, (conditions : HPA=0,8g ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L ; periodate= 20mg/L)

Comme on peut l'observer à partir de ces spectres, avant l'oxydation, le spectre d'absorption de RhB dans l'eau est caractérisé par trois bandes principales dans la région ultraviolette, avec leur maximum d'absorption à 288 et 350 nm, et par deux autres bandes dans la région visible situées à 410 et 555 nm. Après l'ajout de catalyseur c'est à dire dans le système HPAFe/US on ne peut pas suivre les bandes dans la région ultraviolette, vue que le catalyseur absorbe dans cette zone.

Une période de traitement catalytique en présence des US et de periodate, ces bandes d'absorption caractéristiques 410 et 555 nm situées à la zone visible ont diminué en intensité et ont subi une modification de leur forme spectrale, ce qui indique la dégradation du colorant.

Il est à noter que l'absorption des bandes visibles situées à 410 et 555 nm diminue avec l'augmentation du temps de traitement. La diminution rapide de la valeur maximale d'absorption indique l'élimination complète de la structure conjuguée du colorant.

### III.3.3 Dégradation de Bleu Noir Naphtol (NBB) par le procédé HPAFe/US

Afin de tester la fiabilité du procédé HPAFe/US sur un autre colorant, une étude de dégradation du colorant Bleu Noir Naphtol dans les conditions optimales précédentes a été faite. Le résultat de l'application de ce procédé sur le NBB est présenté dans les figures III.37 et III.38.

Le Bleu Noir Naphtol est un colorant acide synthétique contenant à la fois des fonctions azoïques (N=N) et des groupes chromophores (C=C). Il est principalement utilisé pour l'impression directement sur des tissus faits de laines, également comme colorant sur le papier, l'aluminium, le savon, le bois, la fourrure, les produits de beauté et pour la production de l'ancre [82].

Le NBB est utilisé dans la recherche biochimique, il est également utilisé dans les enquêtes médico-légales en vue de trouver du sang pour les empreintes digitales [1]. La structure moléculaire du NBB est présentée dans la figure III.36.

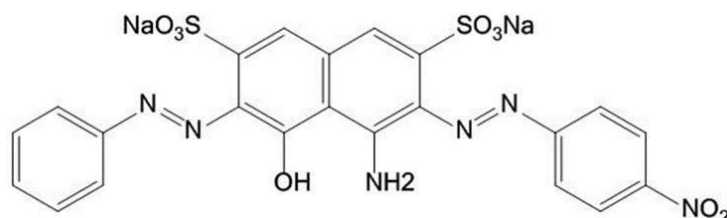


Figure III-36 : structure moléculaire du Bleu Noir Naphtol (NBB) [1]

#### III.3.3.1 Caractéristiques physico-chimique du NBB [82]

Synonymes : Amido 10 B noirs, Black Acid 1, Disodium, 20470 CI

Masse moléculaire : 616.49 g/mol

Aspect : solide noir

Couleur : bleu foncé à noir

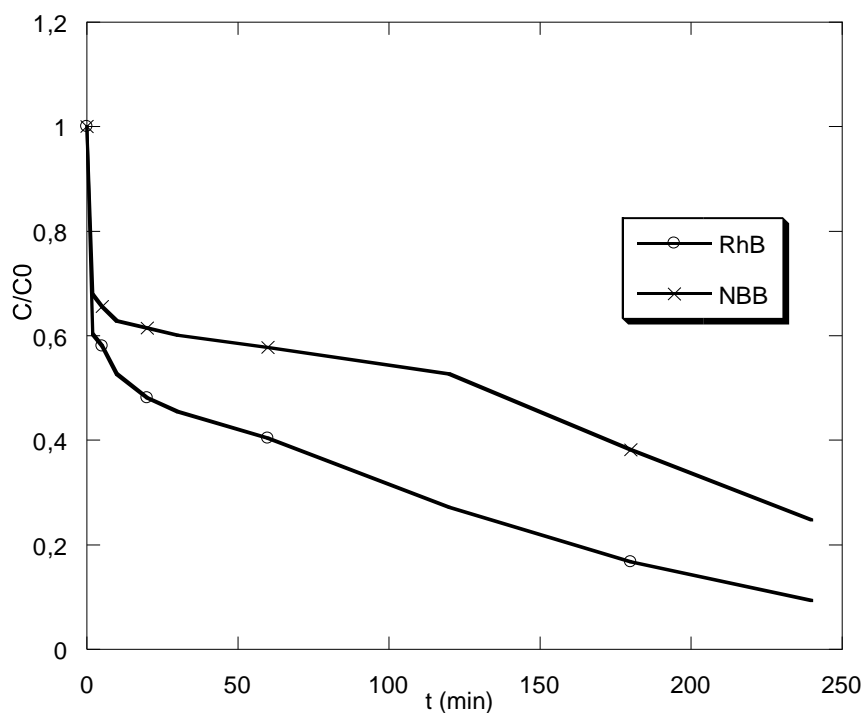
Formule chimique :  $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$

Solubilité : soluble dans la cellulose de méthyle (50 mg/ml), soluble dans l'éthanol (3 mg/ml), soluble dans l'eau à moins de 0,1 mg/ml

### III.3.3.2 Dégradation catalytique de NBB par le procédé HPAFe/US

L'effet de la dégradation catalytique de NBB par le procédé HPAFe/US a été étudié dans les conditions opératoires suivantes :

Une concentration de colorant égale 5mg/L, un volume de 100ml, une puissance électrique égale à 250W, une fréquence égale à 48 kHz, en présence de 0,8g d'hétéropolyanion utilisé dans la dégradation de RhB et 20mg/L de periodate. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.37.



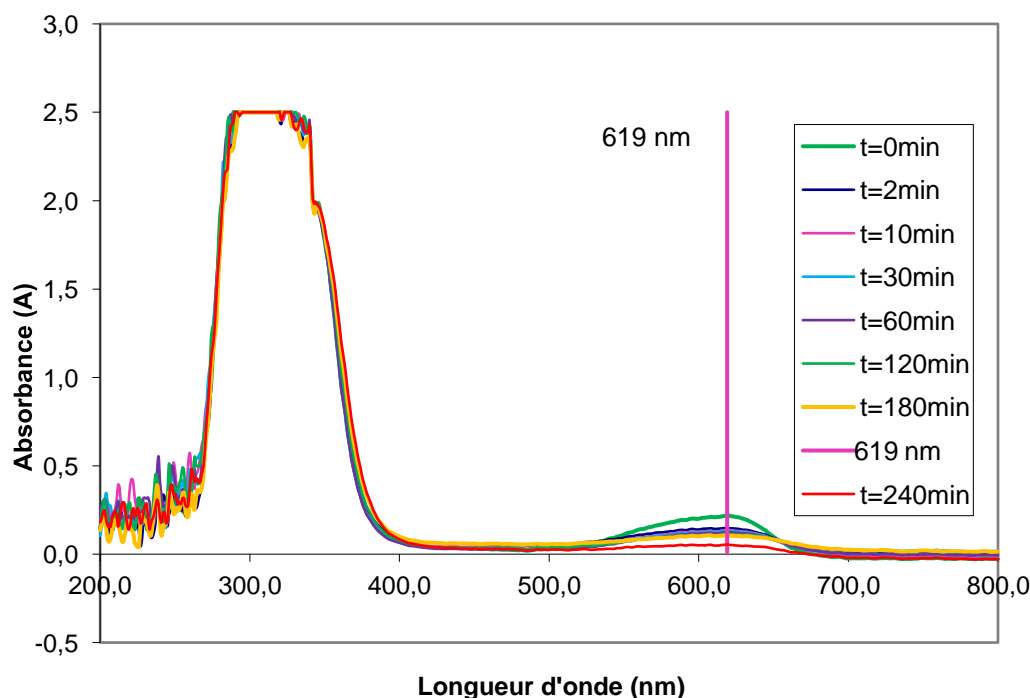
**Figure III-37 :** Dégradation du NBB par le procédé HPAFe/US, (conditions : HPA=0,8g ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L ; periodate=20mg/L)

Les résultats obtenus, montrent que le colorant NBB a été dégradé par le procédé HPAFe/US.

Le rendement d'élimination de NBB est égal à 75,22% après 240min de traitement.

On peut déduire que cette technique est applicable sur un colorant acide, dans des conditions opératoires spécifiques reste à développer dans l'avenir.

### III.3.3.3 Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du NBB lors du traitement par le procédé HPAFe/US



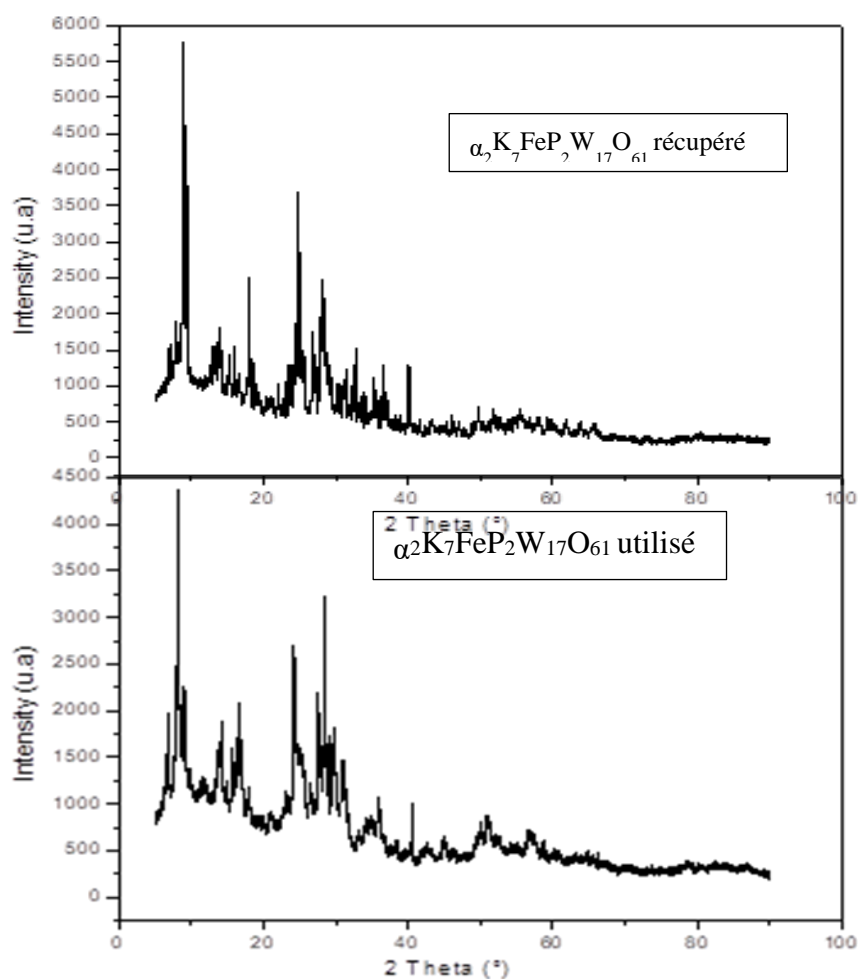
**Figure III-38** : Changement dans les spectres d'absorption UV-visible du (NBB) lors du traitement par le procédé HPAFe/US, (conditions : HPA=0,8g ; V=100ml ; pH=7 ; F=48kHz ; P=250W ; T=25°C ; [colorant]= 5mg/L ; periodate= 20mg/L)

D'après la figure III.38, le NBB possède deux bandes, une bande significative située à 324 nm caractérisant le cycle naphthalène et une autre bande très importante à 619 nm correspondant à la liaison azoïque. Une période de traitement catalytique en présence des US et de periodate, ces bandes d'absorption caractéristiques ont diminué en intensité et ont subi une modification de leur forme spectrale, ce qui indique la dégradation du colorant.

### III.3.4 Récupération et Réutilisation

La stabilité et la réutilisation des catalyseurs sont des questions très importantes du point de vue économique et industriel. Une caractéristique intéressante des POMs, est que la structure inhérente du catalyseur est stable vis-à-vis de la dégradation oxydative, ce qui nous permet de les récupérer après la réaction [16].

Afin de vérifier cette caractéristique, nous avons essayé de récupérer le catalyseur  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$ , après 240 min de réaction par la méthode de précipitation, car elle est simple et moins coûteuse à mettre en place. Elle consiste à précipiter le catalyseur à la fin de la réaction sous forme de sel de potassium, en ajoutant une masse de KCl à la solution. Le précipité obtenu est isolé et séché, puis caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). Le spectre enregistré est illustré dans la figure III.39.



**Figure III-39** : Spectre DRX de l'HPA  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$  récupéré après le traitement par le procédé HPAFe/US

D'après le résultat obtenu, il apparaît que le spectre de l'hétéropolyanion récupéré est identique à celui de l'hétéropolyanion ajouté initialement. On peut donc en conclure que le catalyseur reste stable et robuste après la réaction, et peut être réutilisé dans d'autres réactions de dégradation catalytique.

### Conclusion

L'objectif de ce travail était d'examiner la dégradation catalytique par un hétéropolyanion de type Dawson, substitué au fer, d'un colorant azoïque à savoir le RhB, en présence des irradiation ultrasonores.

Les produits synthétisés au niveau de notre laboratoire, ont été caractérisés par la spectroscopie Infra Rouge (IR), qui révèle la structure de Dawson par la présence des bandes P-O, W-Oter, W-OW, pour tous les hétéropolyanions synthétisés. La pureté de tous les composés a été également confirmé par la RMN<sup>31</sup>P. La caractérisation structurale réalisée par diffraction des rayons X (DRX) pour les POMs synthétisés, ( $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ,  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$  et  $\alpha_2\text{K}_7\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ ),

confirme la complexation du Fer par  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  et l'obtention d'une nouvelle espèce saturée  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}$ . L'étude de la stabilité par spectroscopie UV-Visible, révèle que les polyoxométallates synthétisés sont des composés très stables, peuvent être utilisés dans la dégradation catalytique sans aucun risque de décomposition. Cette étude confirme aussi la récupération de produits utilisés dans la dégradation catalytique, vue que, le spectre (DRX) de l'hétéropolyanion récupéré est identique à celui de l'HPA ajouté initialement.

L'effet de l'ajout de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation du RhB, par le procédé HPAFe/US, a amélioré la cinétique de la réaction ainsi que le rendement de dégradation, pour une concentration de colorant égale à 5mg/L, une masse égale à 0,8g de HPA, et en présence de 0,07mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

L'effet de l'agitation sur la dégradation de RhB, a été examiné, le meilleur rendement de dégradation est obtenu pour une vitesse d'agitation égale à 300trs/min.

L'effet du pH de la solution sur la dégradation a été étudié, le taux de dégradation le plus élevé est obtenu à un pH égal à 7, et aucun effet notable n'est observé pour les autres valeurs de pH.

L'effet de la puissance électrique, ainsi que, la fréquence ultrasonore, en présence de 0,07mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a été étudié, les résultats montrent que le meilleur rendement de dégradation est obtenu à une puissance égale à 250W, et une fréquence égale à 48kHz.

Les résultats montrent l'effet bénéfique de la température, d'où une meilleure dégradation est obtenue à des températures situées entre 35° et 45°, afin d'éviter d'endommager le matériel, une température égale à 25°C a été optimisée pour toutes les réactions de dégradation.

Le mécanisme de dégradation du RhB, par le procédé HPAFe/US a été confirmé par l'effet de l'ajout des alcools, différentes concentrations de l'éthanol et de Tert-butanol ont été ajoutées, en présence de 5mg/L de RhB, et 0,07mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Basant sur les résultats obtenus, le seul endroit où le RhB peut être dégradé se situe à l'interface liquide-bulle par les radicaux produits par la sonolyse de la vapeur d'eau. Cela est dû à la nature non volatile et hydrophile du RhB.

L'ajout de persulfate a montré un effet bénéfique sur la dégradation du RhB, le taux de dégradation a atteint 94% pour une concentration de persulfate égale à 10mg/L, en ajoutant le  $\text{H}_2\text{O}_2$  au système en présence de persulfate, le rendement n'a pas un effet notable.

La combinaison  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate est une source potentielle de multiples radicaux, l'effet de l'ajout de ces additifs au procédé HPAFe/US a atteint un rendement de dégradation égale 95% pour une concentration de colorant égale à 5mg/L, en présence de 20 mg/L de periodate et 0,07mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la cinétique et le rendement de dégradation du colorant RhB par le procédé HPAFe/US/periodate, n'ont pas été affectés en présence du persulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ce résultat reste à interpréter dans l'avenir, vue qu'il n'existe aucun rapport traitant cette question dans la littérature.

La présence des sels dans la solution améliore la cinétique et le rendement de dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, l'effet positif augmente avec l'augmentation de la concentration des sels ajoutés. Le rendement de dégradation a atteint 98% après 180 min de traitement. La présence de sel pousse les molécules de la solution vers l'interface bulle/solution,

où la concentration des radicaux hydroxyles est plus élevée et par conséquent engendre une dégradation plus rapide du colorant.

Afin de tester la fiabilité du procédé HPAFe/US sur un autre colorant, une étude de dégradation du colorant Bleu Noir Naphtol, en présence de 0,07mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et 20mg/L de periodate, pour une concentration de colorant égale à 5mg/L, a été réalisée. Les résultats montrent l'efficacité de ce procédé.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. Ferkous, Elimination du colorant azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [2] N. Nadji, Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : Application en catalyse chimique, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [3] A Tabai, Synthèse et caractérisation des polyoxométallates : Application en catalyse d'oxydation, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2018.
- [4] R. Contant, R. Thouvenot, A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and 183W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates [X<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> (X=PV, AsV), *Inorganica Chimica Acta*, 212 (1993) 41-50. [110] J. P.
- [5] Ciabrini, Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1987.
- [6] R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjjo, Iron-substituted Dawson-type tungstodiphosphates: synthesis, characterization, and single or multiple initial electronation due to the substituent nature or position, *Inorganic Chemistry*, 36 (22) (1997) 4961-4967
- [7] R. G. Finke, B. Rapko, R. J. Saxton, P. J. Domaille, Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues. III. Synthesis, characterization, 31P, 29Si, 51V, and 1- and 2-D 183W NMR, deprotonation, and H<sup>+</sup> mobility studies of organic solvent soluble forms of H<sub>x</sub>SiW<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub><sup>x-7</sup> and H<sub>x</sub>P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>V<sub>3</sub>O<sub>62</sub><sup>x-9</sup>, *Journal of American Chemical Society*, 108 (11) (1986) 2947-2960.
- [8] R.G.Finke, M.W.Droege, Trivacant heteropolytungstate derivatives. 2. Synthesis, characterization, and 183W NMR of P<sub>4</sub>W<sub>30</sub>M<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>112</sub> 16- (M = Co, Cu, Zn), *Inorganic Chemistry*, 22 (6) (1983) 1006-1008.
- [9] X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, C. F. Campana, C. L. Hill, Multiiron polyoxoanions. Syntheses, characterization, X-ray crystal structures, and catalysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based hydrocarbon oxydations by [Fe<sup>III</sup> 4(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sub>2</sub>]<sup>12-</sup>, *Inorganic Chemistry*, 36 (19) (1997) 4208-4215.
- [10] L. Ruhlmann, L. Nadjjo, J. Canny, R. Contant, R. Thouvenot, Di- and Tetranuclear Dawson-derived sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behaviour, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2002) 975-986
- [11] X. Zhang, T. M. Anderson, Q. Chen, C. L. Hill, A baker-Figgis isomer of conventional sandwich polyoxometalates. H<sub>2</sub>Na<sub>14</sub>[Fe<sup>III</sup> 2[(NaOH)<sub>2</sub>2(P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sub>2</sub>]], a Diiron catalyst for catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- based epoxydation, *Inorganic Chemistry*, 40(3) (2001) 418-419.

- [12] L. Ruhlmann, J. Canny, R. Contant, R. Thouvenot, Di- and Tricobalt Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior of Na<sub>18</sub>[(NaOH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sup>2</sup>] and Na<sub>17</sub>[(NaOH<sub>2</sub>)Co<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sup>2</sup>], *Inorganic Chemistry*, 41(15) (2002) 3811-3819.
- [13] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Trovarelli, The characterization and the catalytic activity of modified Wells–Dawson-type polyoxometalates in the oxidehydrogenation of isobutane to isobutene, 204–205, *J. Mol. Catal. Chem.* (2003) 599–607, [https://doi.org/10.1016/S13811169\(03\)00343-1](https://doi.org/10.1016/S13811169(03)00343-1).
- [14] I. Hammami, F. Dhifallah, K. Ouari, M.S. Belkhiria, H. Nasri, A new assembly of a WellsDawson polyoxometalate-based iron(III) coordination complex hybrid: synthesis, crystal structure, thermal and electrochemical properties, *Polyhedron* 160 (2019) 63–67, doi., [org/10.1016/j.poly.2018.12.034](https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.034).
- [15] X. Wang, J. Peng, M.G. Liu, D.D. Wang, C.L. Meng, Y. Li, Z.Y. Shi, Polyoxoanion enveloped Ag/ptz inorganic–organic hybrid system: from a single to a double template *Cryst. Eng. Comm* 14 (2012) 3220–3226, doi.org/10.1039/C2CE06577K.
- [16] N.H.Ince, G. Tezcanli, Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments*, 49 (2001) 145-153.
- [17] F. Yang et al, Fe/N-doped carbon magnetic nanocubes toward highly efficient selective decolorization of organic dyes under ultrasonic irradiation, *Chemosphere* 283 (2021) 131154, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131154>.
- [18] S. Kodavatiganti, A. P. Bhat, P.R. Gogate, Intensified degradation of Acid Violet 7 dye using ultrasound combined with hydrogen peroxide, Fenton, and persulfate, *Separation and Purification Technology* 279 (2021) 119673, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119673>.
- [19] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters and kinetic modeling, *Dyes Pigments* 70 (2006) 54–59.
- [20] K. Fukatsu, S. Kokot, Degradation of poly (ethylene oxide) by electro-generated active species in aqueous halide medium, *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2001) 353–359.
- [21] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, S. Bavili Tabrizi, S. Molanee, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 381–386, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.019.
- [22] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, Kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor, *Chemosphere* 62 (2006) 1543–1548.
- [23] G. Gunduz, M. Duzkucaci, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 517–522.

- [24] B. Neppolian, H. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 303–317.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 550–557, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>.
- [26] K.C. Teo, Y. Xu, C. Yang, Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 241–246.
- [27] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, Kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I.
- [28] Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor, *Chemosphere* 62 (2006) 1543–1548.
- [29] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *J. Hazard. Mater. B* 133 (2006) 226–232.
- [30] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, H. Fathi, Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 816–821.
- [31] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in a tubular continuousflow photoreactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 553–557.
- [32] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55 (2004) 129–134
- [40] L.Xu, J.Wang, 2012. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* 123–124, 117–126.
- [41] M.Wang, D.Wang, H.Tang, 2010. Sono-enhanced degradation of dye pollutants with the use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activated by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as peroxidase mimetic. *Ultrason. Sonochem.* 17, 78–83. Wang, Q., Chen, M., Lin, P., Cui, Z., Chu, C.L., Shen, B., 2018b [42] W.Wang, S.Yang, 2010. *J. Water Resour. Prot.* 2, 979.
- [43] H.Xu, Y.He, X.L., Z.Wu, L.W.Shan, W.D.Zhang, 2009. *Bull. Korean Chem. Soc.* 30, 2249.
- [44] H.Xu, et al, 2009. *Sci. China Ser. E-Technol. Sci.* 52, 3054.
- [45] N.Zaabat, Comparative study of discoloration of mono-azo dye by catalytic oxidation based on wells-dawson heteropolyanion catalyst, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 10 (2018) 10–16, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.04.003>.

- [46] J. Xu, G.H. Wu, W.C. Liu, Y. Zhang, W.J. Ding, Effects of rotating gas bubble stirring treatment on the microstructures of semi-solid AZ91-2Ca alloy, *J. Magn. Alloy.* 3 (2013) 217–223.
- [47] Y. Wang, S.H. Lin, R.Y. Mo, X.L. Zhang, Vibration of the bubble in bubbly liquids, X. Zhang, et al. *Ultrasonics - Sonochemistry* 58 (2019) 104691 9 *Acta Phys. Sin.* 13 (2013) 134304.
- [48] S.M. Candel, Numerical solution of wave scattering, problems in the parabolic approximation, *J. Fluid Mech.* 90 (1979) 465–507.
- [49] O.Hamdaoui, Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound, *Desalination* 271 (2011) 279–28, doi:10.1016/j.desal.2010.12.043.
- [50] A.P. Bhat, P.R. Gogate, Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021), 123657, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123657>.
- [51] T. Kurbus, A.M. Le Marechal, D.B. Voncina, Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 245–252.
- [52] A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Burgess, D.H. Bremner, Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 509–514.
- [53] M. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, Investigation of the effect of ultrasonic waves on the enhancement of efficiency of direct photolysis and photooxidation processes on the removal of a model contaminant from textile industry, *Global Nest Journal.* 10 (2008) 8–15.
- [54] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 255–262.
- [55] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1453–1457
- [56] O. Hamdaoui, R. Djeribi, E. Naffrechoux, Desorption of metal ions from activated carbon in the presence of ultrasound, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4737–4744.
- [57] M.H. Entezari, N. Ghows, M. Chamsaz, Ultrasound facilitates and improves removal of Cd(II) from aqueous solution by the discarded tire rubber, *J. Hazard. Mater.* B131 (2006) 84–89.

- [58] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 143–150.
- [59] B.Li, L.Li, K.Lin, W.Zhang, S.Lu, Q.Luo, Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 855–863.
- [60] L.Carmine, et al, 2018. Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO. *Appl. Catal. B Environ.* 243, 629– 640.
- [61] A.P. Bhat, P.R. Gogate, Cavitation-based pre-treatment of wastewater and waste sludge for improvement in the performance of biological processes: A review, *Journal of Environmental, Chem. Eng.* (2020), 104743, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104743>.
- [62] M.Sivakumar et al, 2002. Kinetics of p-nitrophenol degradation: effect of reaction conditions and cavitation parameters for a multiple frequency system. *Chem. Eng. J.* 85, 327–338.
- [63] T.T.Phuong Pham, et al, Simultaneous production of gaseous fuels with degradation of Rhodamine B using a 40 kHz double-bath-type sonoreactor, *International journal of hydrogen energy* 46 (2021) 9292 e9302, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.091>.
- [64] O.Hamdaoui, E.Naffrechoux, J.Suptil, C.Fachinger, Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 153–161.
- [65] J.Fernandez, P.Maruthamuthu, A.Renken, J.Kiwi, Bleaching and photobleaching of Orange II within seconds by the oxone/Co<sup>2+</sup> reagent in Fenton-like processes, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (3) (2004) 207–215.
- [66] F.Hao, W.Guo, A.Wang, Y.Leng, H.Li, Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2) (2014) 554–558, 1350-4177.
- [67] Y.Lee, et al, Improving sono-activated persulfate oxidation using mechanical mixing in a 35-kHz ultrasonic reactor: persulfate activation mechanism and its application, *Ultrason. Sonochem.* 72 (2021), 105412.
- [68] P.Maruthamuthu, P.Neta, Radiolytic chain decomposition of peroxomonophosphoric and peroxomonosulfuric acids, *J. Phys. Chem.* 81 (10) (1977) 937–940.
- [69] J.Wang, et al, Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology, *Ultrason. Sonochem.* 55 (2019) 273–278.
- [70] R.Jose, A.Corena, J.A. Bergendahl, Effect of pH, temperature, and use of synergistic oxidative agents on the ultrasonic degradation of tris-2-chloroethyl phosphate, gemfibrozil, and

---

17 $\beta$  estradiol in water, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105005, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105005>.

[71] A.Medkour, O.Bechiri, S.Lachter, Activation of persulfate by transition substituted Wells-Dawson-type heteropolymolybdates to degrade a toxic dye in aqueous solution, *Arabian Journal for Science and Engineering* (2021) 46:6519–6530 <https://doi.org/10.1007/s13369-020-05186-y>.

[72] N.E.Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa and M. Ashokkumar, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2019, DOI: 10.1039/C9EW00147F.

[73] S.N.A.Shah, H.Li and J.M.Lin, Enhancement of periodate-hydrogen peroxide 477 chemiluminescence by nitrogen doped carbon dots and its application for the 478 determination of pyrogallol and gallic acid, *Talanta*, 2016, 153, 23–30.

[74] N.Neelakandeswari, G.Sangami, N.Dharmaraj, N.K.Taek and H.Y.Kim, 499 Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using 500 cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2011, 78, 1592–1598. 502 24

[75] G.Sridharan and A.Shankar, Toluidine blue: A review of its chemistry and clinical 503 utility, *J. Oral Maxillofac. Pathol.*, 2012, 16, 251–255

[76] Y.L.Pang, A.Z.Abdullah, S.Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination* 277 (2011) 1–14, doi:10.1016/j.desal.2011.04.049.

[77] N.N.Mahamuni, A.B.Pandit, Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2) (2006) 165–174.

[78] H.Ghodbane, O.Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrason. Sonochem.* 16 (5) (2009).

[79] J.D.Seymour, R.B.Gupta, Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt induced enhancement, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3453–3457.

[80] M.Wall, M.Ashokkumar, R.Trinson, F.Grieser, Multibubble sonoluminescence in aqueous salt solutions, *Ultrason. Sonochem.* 6 (1999) 7–14.

[81] H.Ferkous, S.Merouani, O.Hamdaoui, Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz: Effects of salts, complex matrices and persulfate, *Journal of Water Process Engineering* 9 (2016) 67–77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.11.003>.

[82] S.Meddah, Dégradation des polluants organiques en phase aqueuse par des procédés d'oxydation avancés. Modélisation par des plans d'expériences, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2021.

### CONCLUSION GENERALE

Cette recherche fait partie d'une initiative plus vaste visant à réduire la contamination des eaux polluées, a eu pour objectif d'étudier et d'améliorer les performances de procédé électrochimique (Electro-Fenton) ainsi que le couplage avec des ultrasons, procédé sonoélectrochimique (sono-électro-Fenton), pour la dégradation d'un polluant organique.

Les résultats de ce travail révèlent que les techniques d'oxydation Avancées sont efficaces pour traiter les eaux contaminées par des produits de teintures textiles. Ces procédures ont été utilisées pour dégrader un colorant textile de la famille azoïque, la Rhodamine B (RhB), dans une solution aqueuse. L'activité oxydante des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) produits dans le milieu à traiter, provoque la dégradation du colorant, par la régénération continue du réactif de Fenton dans le milieu à traiter pour le procédé Electro-Fenton, ou par l'amélioration du transfert de masse et l'activation de la surface des électrodes pour le procédé sono-électro-Fenton.

L'utilisation d'une anode en platine conduit à la formation d'une quantité élevée des radicaux hydroxyles, et par conséquent, permet une dégradation plus efficace des solutions traitées. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de la méthode expérimentale mise en œuvre. Un pourcentage d'élimination du colorant choisi était de 98%, pour une concentration de colorant égale à 10mg/L, une concentration de catalyseur de 10mg/L, 10mg/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a une température de 25°C, et un pH égal à 2,5, pendant 120min de traitement. L'augmentation de la température a un effet positif sur la dégradation de RhB. La fixation du pH à 2,5 garanti la stabilité du peroxyde d'hydrogène dans le milieu et empêche la précipitation du fer. Cependant, l'augmentation du courant appliqué accélère la vitesse de dégradation de la matière organique par augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton. Mais cette accélération trouve ses limites dans l'évolution de réactions secondaires, telles que la production de  $\text{H}_2$  lorsque le courant devient trop élevé (plus de 200mA). Ainsi, des courants supérieurs à 100 mA, dans nos conditions expérimentales, induisent à la dégradation des électrodes, ainsi qu'une consommation d'énergie électrique pour des taux de dégradation peu différents de ceux obtenus avec des courants plus faibles. Des expériences avec l'eau minérale naturelle et l'eau de mer ont montré que le processus électrochimique est une méthode moins efficace pour la dégradation du RhB.

La combinaison de traitements sonochimique et électrochimique effectué à une puissance électrique de 30W pour l'élimination de RhB, dans un milieu aqueux présente un effet bénéfique sur la dégradation. Les expériences réalisées en utilisant la sonoelectrofenton ont révélé un pourcentage d'élimination égal à 99%, à 90 min de traitement. La sonoelectrofenton est une technique alternative aux méthodes conventionnelles, la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans plusieurs domaines.

Pour les perspectives, Cette étude doit être complétée en étudiant l'effet de l'ajout des additifs, ainsi que, plus de paramètres opératoires sur la dégradation. En outre, un travail ultérieur pour approfondir l'identification des produits intermédiaires, d'un suivi cinétique de leur apparition et de leur disparition afin de pouvoir proposer sur le plan fondamental un mécanisme de minéralisation de polluant étudié et de préciser sur le plan pratique, la nature et la toxicité des

sous-produits organiques formés lors de l'application des deux procédés (Electro-Fenton et Sonoelectrofenton).

Il est nécessaire de développer des matériaux poreux et résistants, permettant la production de radicaux hydroxyles avec une durée de vie plus importante. Aussi, l'estimation du coût global de chaque traitement. En effet, ce coût correspond à la somme des coûts de l'investissement initial (construction et équipement), et du fonctionnement (réactifs et énergie).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons synthétisé un heteropolyanion de type Dawson substitué au fer,  $\alpha_2K_7K_{10}P_2W_{17}O_{62}Fe_{19}H_2O$ . Dont nous avons confirmé sa pureté par la RMN du  $^{31}P$ . Les analyses par spectroscopies Infra-rouge (IR), ont montré également que les hétéropolyanions préparés présentent des bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson. La caractérisation structurale réalisée par diffraction des rayons X (DRX) pour les POMs synthétisés, ( $\alpha P_2W_{18}O_{62}$ ,  $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}$  et  $\alpha_2K_7FeP_2W_{17}O_{61}$ ), confirme la complexation du Fer par  $\alpha_2P_2W_{17}$  et l'obtention d'une nouvelle espèce saturée  $\alpha_2P_2W_{17}Fe$ . L'étude de la stabilité par spectroscopie UV-Visible, révèle que les polyoxométallates synthétisés sont des composés très stables, peuvent être utilisés dans la dégradation catalytique sans aucun risque de décomposition.

Par la suite, l'activité catalytique de l'heteropolyanion synthétisé a été évaluée par la dégradation de RhB, en présence des irradiations ultrasonores, procédé (HPAFe/US).

Dans cette étude, il a été conclu que l'efficacité de dégradation du RhB, dépend de plusieurs paramètres opératoires, tel que : la masse de catalyseur, la concentration du colorant, le pH de la solution, la concentration en  $H_2O_2$ , la température de la solution, et l'agitation. La dégradation catalytique de RhB en présence des ultrasons, a été à son maximum avec un rendement de dégradation égale à 95% après 240 min, à une puissance électrique égale à 250W, une fréquence égale à 48kHz, une masse de catalyseur égale à 0,8g, 5mg/L de colorant, un pH égal à 7, une température égale à 25°C, en présence de deux oxydants 0,07mol/L de  $H_2O_2$ , et 20mg/L de periodate.

Différentes concentrations de l'éthanol et de Tert-butanol ont été ajoutées, afin de confirmer le mécanisme de dégradation de RhB, les résultats obtenus ont montré que le RhB peut être dégradé à l'interface liquide-bulle par les radicaux produits par la sonolyse de la vapeur d'eau. Cela est dû à la nature non volatile et hydrophile du RhB.

L'ajout de persulfate en présence de  $H_2O_2$ , n'a pas un effet notable sur la dégradation du RhB par le procédé HPAFe/US, ors que l'ajout de periodate a fait augmenter le rendement de dégradation jusqu'à 95%, cela peut être expliqué par la présence d'une source potentielle de plusieurs radicaux en présence de periodate.

Le rendement de dégradation atteint 98% après 180 min de traitement, en ajoutant différentes concentrations de sels, la présence des sels pousse les molécules de la solution vers l'interface bulle/solution, où la concentration des radicaux hydroxyles est plus élevée et par conséquent

engendre une dégradation plus rapide du colorant, l'effet positif augmente avec l'augmentation de la concentration des sels ajoutés.

Dans cette étude on a testé la fiabilité de ce procédé (HPAFe/US), sur une autre molécule. Une étude de dégradation du colorant Bleu Noir Naphtol, en présence de 0,07mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et 20mg/L de periodate, pour une concentration de colorant égale à 5mg/L, a été réalisée. Les résultats montrent l'efficacité de ce procédé sur la dégradation de NBB.

Cette étude confirme aussi la récupération de produits utilisés dans la dégradation catalytique, par le spectre (DRX), vu que, le spectre DRX de l'hétéropolyanion récupéré est identique à celui de l'HPA ajouté initialement.

Au final, nous pouvons considérer que le procédé de traitement combinant les deux systèmes HPAFe et US, constitue une nouvelle méthode simple et efficace, reste à développer dans l'avenir. Nous nous proposons de coupler ce procédé avec d'autres procédés, d'évaluer le cœur de système, les matériaux utilisés, les additifs et les ajouts, et nous nous proposons de le tester avec différents hétéropolyanions, et de l'appliquer aux autres molécules. Nous nous proposons aussi, de combiner ce procédé avec des traitements biologiques, et/ou, l'appliquer sur des contaminants ayant des effets directs sur la santé humaine, comme par exemple les perturbateurs endocriniens.