



Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2015

Département de Génie des Procédés

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Dégradation sonochimique, plasmachimique et photolytique du  
colorant anthraquinonique "C.I. Acid Blue 25" dans l'eau**

*Option :*

**Génie Chimique**

Par

**GHODBANE Houria**

**DIRECTEUR DE THESE :** HAMDAOUI Oualid

Professeur

Université BM - Annaba

**DEVANT LE JURY**

**PRESIDENT :**

TIFOUTI Lakhdar

Professeur

Université BM - Annaba

**EXAMINATEURS :**

SAMAR Mohamed El Hadi

Professeur

Université BM - Annaba

REZGUI Yacine

Professeur

Université d'Oum El-Bouaghi

EL BERRICHI Fatima Zohra

Professeur

Université de Guelma

AFFOUNE Abed Mohamed

Professeur

Université de Guelma

**Dégradation sonochimique, plasmachimique et photolytique du colorant  
anthraquinonique "C .I. Acid Blue 25" dans l'eau**

Thèse de Doctorat  
Présentée par **Houria GHODBANE**  
Ingénieur d'État en Génie Chimique  
Magister en Génie de l'Environnement  
2015

## Résumé

Ce travail est consacré à l'étude de l'élimination d'un colorant anthraquinonique modèle, Acid Blue 25 (AB25), en phase aqueuse par diverses techniques d'oxydation avancées utilisant des ultrasons de haute fréquence (1700 kHz), des irradiations ultraviolettes et des décharges luminescentes à courant continu.

La présente étude a montré que l'AB25 peut être dégradé en solution aqueuse par l'irradiation ultrasonore de haute fréquence (1700 kHz). La production d'espèces oxydantes par les ondes ultrasonores est déterminée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de  $H_2O_2$ . Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 1700 kHz et reflètent les effets sonochimiques de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence. La vitesse de dégradation de l'AB25 dépend de la concentration initiale en colorant, du pH et de la température de la solution. Les sels ajoutés à la solution du colorant poussent les molécules d'AB25 de la solution vers l'interface des bulles de cavitation et augmentent ainsi la vitesse de dégradation. La dégradation sonochimique menée dans les eaux distillée et naturelle montre que la dégradation est plus efficace dans l'eau naturelle par rapport à l'eau distillée. L'ajout de Fe(II) améliore significativement la vitesse initiale de dégradation du polluant. L'ajout de  $H_2O_2$  dans le système augmente sensiblement l'efficacité de la dégradation. La concentration du peroxyde d'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le perfectionnement de la dégradation.

La dégradation sonochimique de l'AB25 en phase aqueuse en utilisant des ultrasons à 1700 kHz en présence de  $CCl_4$  est aussi étudiée. Les effets des paramètres opératoires sur la dégradation de l'AB25 sont examinés. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation est considérablement dépendante de la concentration de  $CCl_4$ , de la température et du pH de la solution. Il paraît que l'acide hypochloreux (HClO) est le réactif intermédiaire clé pour la dégradation de l'AB25 en présence de  $CCl_4$ . Les dosimétries sonochimiques corroborent bien l'amélioration des effets sonochimiques en présence de  $CCl_4$ . La meilleure vitesse de dégradation de l'AB25 en solution aqueuse est obtenue à 1700 kHz comparativement à 22,5 kHz. La dégradation du colorant en présence de  $CCl_4$  est inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol.

Les procédés photolytiques (irradiation UV seule, UV/ $H_2O_2$ , UV/Fe(II), UV/ $IO_4^-$ ) sont examinés pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses. Les expériences réalisées en utilisant l'irradiation UV directe montrent que la dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant, mais la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale d'AB25. Une meilleure dégradation est obtenue à pH très acide (1,4). La vitesse de dégradation augmente par le procédé UV/ $H_2O_2$  comparativement à l'irradiation UV seule. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation augmente avec la concentration de  $H_2O_2$  jusqu'à une certaine limite à partir de laquelle le peroxyde d'hydrogène diminue la dégradation en piégeant les radicaux  $\bullet OH$ . Les effets de divers sels sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $H_2O_2$  ont été examinés. La vitesse de dégradation diminue significativement en présence de NaCl et  $CaCl_2$ . La légère diminution de la dégradation en présence de  $NaHCO_3$  est due à la formation des radicaux  $CO_3^{\bullet -}$ . La vitesse de dégradation est améliorée de façon nette par photocatalyse homogène en présence de Fe(II) sous irradiation UV par rapport à l'irradiation UV seule. La meilleure concentration de Fe(II) conduisant à une dégradation rapide par le procédé photocatalytique homogène est de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . La vitesse de dégradation augmente considérablement par le procédé UV/ $IO_4^-$  comparativement à l'irradiation UV seule. La vitesse de dégradation augmente avec la concentration d'ion periodate jusqu'à une certaine limite (1 mM), au-delà de cette concentration, la dégradation diminue légèrement. L'enlèvement du colorant par le procédé UV/ $IO_4^-$  diminue lorsque la concentration de l'AB25 augmente, mais la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale du colorant. La vitesse de dégradation de l'AB25 dépend du pH de la solution. L'effet du tert-

butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), sur la dégradation du colorant par le procédé UV/ $\text{IO}_4^-$  n'est pas très clair.

Le traitement par une décharge luminescente à courant continu générée au-dessus de l'eau est utilisé pour la destruction de l'AB25. Il a été constaté que dans le cas de la polarité positive, la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus élevée que dans le cas de la polarité négative. En outre, le rendement de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente avec l'augmentation du courant à polarités positive et négative. Les effets de certains paramètres opératoires sur la dégradation de l'AB25 ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation est fortement dépendante de la concentration, du pH de la solution, du courant et de la conductivité. La dégradation de l'AB25 par plasma est plus efficace dans l'eau distillée que dans l'eau de mer et l'eau naturelle. La dégradation du colorant est inhibée, mais pas complètement, par l'addition d'éthanol. Une analyse par CLHP-SM des solutions d'AB25 traitées a permis l'identification des produits intermédiaires de dégradation aidant ainsi l'étude du mécanisme réactionnel de la dégradation du colorant.

**Mots clés:** Procédés d'oxydation avancés, Acid Blue 25, Colorant anthraquinonique, Sonochimie, Irradiation UV, Ultrasons/ $\text{Fe}(\text{II})$ , Ultrasons/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{Fe}(\text{II})$ , UV/ $\text{IO}_4^-$ , décharge luminescente à courant continu.

## Abstract

This work is intended for the study of the elimination of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25 (AB25), in an aqueous phase by different advanced oxidation techniques using high frequency ultrasound waves (1700 kHz), ultraviolet radiation and DC glow discharge.

This study has shown that AB25 can be decomposed in aqueous solution by the ultrasonic irradiation of high frequency (1700 KHz). The production of oxidizing species by ultrasonic waves has been determined by potassium iodide dosimeter, Fricke reaction and hydrogen peroxide production yield. The three investigated methods clearly show the production of oxidizing species during the sonication at 1700 kHz, and well reflect the sonochemical effects of high frequency ultrasonic irradiation. The rate of AB25 degradation was dependent on initial dye concentration, pH and temperature. Addition of salts to dye aqueous solution pushes AB25 molecules from the bulk aqueous phase to the bulk-bubble interface and thus increased the degradation rate. The sonochemical degradation which was conducted in natural and distilled waters shows that the degradation is more effective in natural water compared to distilled water. The initial rate of dye degradation was significantly enhanced by the addition of Fe(II). Addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the ultrasound system substantially enhanced the degradation efficiency. The concentration of hydrogen peroxide plays a dominant role in the improvement of the degradation.

The sonochemical degradation of AB25 in aqueous phase using 1700 kHz ultrasound in the presence of CCl<sub>4</sub> is also studied. The effects of operational parameters on the degradation of AB25 are examined. The obtained results show that the degradation rate is strongly dependent on the concentration of CCl<sub>4</sub>, temperature and solution pH. It seems that hypochlorous acid (HClO) is the key reactive intermediate in the sonochemical degradation of AB25 in the presence of CCl<sub>4</sub>. The used sonochemistry dosimeters well corroborate the enhancement of the sonochemical effects in the presence of CCl<sub>4</sub>. The best sonochemical degradation rate of AB25 in aqueous solution is observed to occur at 1700 kHz compared to 22.5 kHz. The degradation of dye in the presence of CCl<sub>4</sub> was effectively quenched, but not completely, by the addition of tert-butyl alcohol.

The photolytic processes (UV irradiation alone, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe(II), UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) are examined for the degradation of AB25 in aqueous solutions. The experiments conducted using direct UV irradiation show that the degradation rate increased with decreasing initial dye concentration, but the initial bleaching rate increased by increasing initial AB25 concentration. The best pH for dye degradation was obtained in strong acidic pH (1.4). Bleaching rate was increased in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compared to direct UV irradiation alone. The results showed that the degradation increases as the initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration increased up to a certain limit at which hydrogen peroxide reduced the bleaching by scavenging the •OH radicals. The higher the dye concentration, the higher the initial bleaching rate is. The effects of various salts on the degradation of AB25 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process were examined. Both NaCl and CaCl<sub>2</sub> drastically decrease the degradation rate. In the presence of NaHCO<sub>3</sub>, the slight decrease of degradation was due to the formation of CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>. Degradation rate using Fe(II) homogeneous photocatalysis under UV irradiation was increased compared to direct UV irradiation alone. The best operating conditions were obtained for an initial Fe(II) concentration of 30 mg L<sup>-1</sup>. The degradation rate was increased considerably in the presence of UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> compared to UV irradiation alone. The degradation rate increased with the increase in periodate concentration up to 1 mM and decreased slightly at higher values (>1 mM). The extent of degradation was found to be inversely proportional to the initial concentration of dye. AB25 degradation was significantly affected by varying the initial solution pH. The degradation of the dye was not appreciably affected by the addition of tert-butanol, known as an effective scavenger of •OH radicals, even at high concentration.

Non-thermal plasma treatment by an electrical discharge generated above water is used to study the destruction of AB25 in aqueous solutions. It has been noticed that in the case of the positive polarity, the production of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is higher than that obtained in the case of the negative polarity. Besides, the production efficiency of  $\text{H}_2\text{O}_2$  increases with the improvement of current of positive and negative polarities. The effects of operating parameters on the degradation of the AB25 have been examined. The obtained results show that the efficacy of the degradation is strongly dependent on initial dye concentration, pH, current and conductivity. The degradation of AB25 by non-thermal plasma is more effective in distilled water than in sea water and natural water. The degradation of dye is inhibited, but not completely, by the addition of ethanol. An analysis by HPLC-MS of treated solutions has allowed the identification of degradation intermediate products, which allow the determination of the mechanism of dye degradation.

**Keywords:** Advanced oxydation processes, Acid Blue 25, anthraquinonic dye, sonochemistry, UV irradiation, Ultrasound/Fe(II), Ultrasound/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/Fe(II), UV/ $\text{IO}_4^-$ , glow discharge.

## ملخص

هذا العمل مكرس لإزالة صبغ أنتر اكينوني نموذجي " ( AB25 ) euIB dicA 25 " من المحاليل المائية، وذلك عن طريق مختلف تقنيات الأكسدة المتقدمة باستعمال الموجات فوق الصوتية ذات التواتر العالي (1700 كيلو هرتز)، الإشعاعات فوق البنفسجية والشحنات المضيئة للتيار المستمر.

بينت هذه الدراسة أنه يمكن استعمال تقنية الموجات فوق الصوتية ذات التردد العالي (1700 كيلو هرتز) بفعالية كبيرة لنزع AB25 من المحاليل المائية والتجارب المنجزة في إطار هذا البحث أكدت فعالية الموجات فوق الصوتية في إنتاج العناصر المؤكسدة وذلك بواسطة معايير يودير بوتاسيوم، تفاعل فريك ومردود إنتاج بيروكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ ). كما بينت الطرق الثلاثة المدروسة بجلاء إنتاج عناصر مؤكسدة خلال التحلل فوق الصوتي ذو التردد 1700 كيلو هرتز. ولقد بينت النتائج المتحصل عليها أن سرعة زوال الملون تحت تأثير الموجات فوق الصوتية متعلقة بدرجة كبيرة بتركيزه الابتدائي، درجة الحموضة (pH) وبدرجة حرارة المحلول. كما أن الأملاح المضافة إلى المحلول الملون تدفع جزيئات AB25 من المحلول نحو السطح البيني لفقاعات التجويف مما يزيد في سرعة التفكك. كما توضح التجارب المنجزة في هذه الدراسة بأن سرعة تفكك الصبغ تكون أفضل في الماء الطبيعي مقارنة بالماء المقطر. وتحسنت سرعة تفكك الصبغ بشكل كبير عند إضافة شوارد الحديد الثنائي Fe(II) للمحلول الملون. ولقد اثبتت الدراسة أن إضافة بيروكسيد الهيدروجين ( $H_2O_2$ ) إلى المحلول الملون يرفع بقدر محسوس في فعالية التفكك و يلعب تركيزه دوراً رئيسياً في تحسين عملية التفكك.

يزداد التفكك فوق الصوتي ل AB25 بشكل كبير بوجود رابع كلوريد الكربون ( $CCl_4$ ) في محلول مائي باستعمال الموجات فوق الصوتية ذات التردد العالي 1700 كيلو هرتز ولقد تم دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية على تفكك AB25. وأظهرت النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة أن سرعة تفكك الصبغ متعلقة بشكل كبير بتركيز رابع كلوريد الكربون ( $CCl_4$ )، درجة الحرارة وكذا درجة حموضة المحلول (pH). كما بينت هذه النتائج أن حمض الهيبيكلوريد ( $HClO$ ) هو المسؤول عن تفكك الصبغ بوجود رابع كلوريد الكربون. كما وضحت التجارب المنجزة في إطار هذا البحث فعالية الموجات فوق الصوتية في إنتاج العناصر المؤكسدة في وجود رابع كلوريد الكربون. وتم الحصول على أفضل سرعة تفكك AB25 باستعمال الموجات فوق الصوتية ذات تردد العالي 1700 كيلو هرتز مقارنة باستعمال الموجات فوق الصوتية ذات التردد 22,5 كيلو هرتز. وإضافة كحول ثلاثي البوتيل إلى المحلول الملون بوجود رابع كلوريد الكربون يكاد يؤدي إلى توقف عملية التفكك كلياً.

تعتبر عمليات التحلل الضوئي (الإشعاعات فوق البنفسجية، الإشعاعات فوق البنفسجية/بيروكسيد الهيدروجين، الإشعاعات فوق البنفسجية/حديد، الإشعاعات فوق البنفسجية/بيريودات) فعالة جداً من أجل تفكك AB25 في المحاليل المائية. وقد بينت التجارب التي استعملت فيها الإشعاعات فوق البنفسجية بأن سرعة التفكك تزداد بنقصان التركيز الأولي للصبغ، إلا أن السرعة الأولية للتفكك تزداد بزيادة التركيز الأولي للملون. ولقد تم الحصول على أفضل تفكك في درجة حموضة جد عالية (1,4). كما تزداد سرعة تفكك الصبغ عند استعمال تقنية الدمج بين الإشعاعات فوق البنفسجية وبيروكسيد الهيدروجين ( $UV/H_2O_2$ ) بالمقارنة مع الإشعاعات فوق البنفسجية فقط. وأظهرت النتائج المتحصل عليها أن سرعة التفكك تزداد بزيادة تركيز بيروكسيد الهيدروجين إلى قيمة معينة. وزيادة التركيز فوق هذه القيمة يؤدي إلى نقصان سرعة التفكك وذلك لأن بيروكسيد الهيدروجين يقوم باحتباس جذور الهيدروكسيل ( $\bullet OH$ ). كما تم الحصول على أحسن تفكك للصبغ في درجة حموضة 1,4. كما تم دراسة تأثير مختلف الأملاح على تفكك AB25 بواسطة هذه التقنية ( $UV/H_2O_2$ ) حيث أظهرت النتائج أن سرعة التفكك تنقص بصفة ملحوظة بوجود كلوريد الصوديوم ( $NaCl$ ) وكلوريد الكالسيوم ( $CaCl_2$ ) بينما تكون طفيفة بوجود كربونات الصوديوم الهيدروجينية ( $NaHCO_3$ ) وذلك ناتج عن تكوين جذور الكربونات ( $CO_3^{\bullet -}$ ). ولقد تحسنت سرعة تفكك الملون بصورة واضحة عند استعمال طريقة التحفيز الضوئي المتجانس بوجود الحديد الثنائي Fe(II) مقارنة بالإشعاعات فوق البنفسجية لوحدها.

تزداد سرعة التفكك بصورة معتبرة بواسطة تقنية الدمج بين الإشعاعات فوق البنفسجية و البيريودات ( $UV/IO_4^-$ ) مقارنة بالإشعاعات فوق البنفسجية فقط. كما بينت النتائج المتحصل عليها وجود قيمة مثلى لتركيز شوارد البيريودات التي تكون من أجلها سرعة التفكك أفضل (1مليمول). وعند تجاوز هذه القيمة ترقص سرعة تفكك الصبغ بصورة طفيفة. كما أن عملية تفكك الملون باستعمال هذه التقنية ( $UV/IO_4^-$ ) تنقص بازدياد تركيزه، إلا أن السرعة الأولية للتفكك تزداد مع زيادة تركيزه.

الأولي. كما تتعلق سرعة تفكك AB25 بدرجة حموضة المحلول. وبينت النتائج المتحصل عليها أن تأثير كحول ثلاثي البوتيل على تفكك الصبغ غير واضح جيّدًا.

وفي هذا العمل ايضا تم استخدام المعالجة عن طريق الشحنات المضيفة للتيار المستمر من أجل تفكك BA25. ومن خلال هذه الدراسة اظهرت النتائج المتحصل عليها أن مردود إنتاج بيروكسيد الهيدروجين يكون أكبر عند استعمال القطبية الموجبة مقارنة بالقطبية السالبة ويزداد أيضا مع تزايد شدة التيار في حالة استعمال القطبيين. كما تمت دراسة تأثير بعض العوامل التجريبية على تفكك الصبغ. وقد بينت النتائج الم تحصل عليها أن فعالية التحلل تعتمد بقوة على تركيز الملون، درجة الحموضة، شدة التيار الكهربائي وكذا ناقلية المحلول. كما أن سرعة تفكك الصبغ تكون افضل في الماء المقطر مقارنة بماء البحر والماء الطبيعي. وإضافة الإيثانول الى المحلول الملون يكاد يؤدي الى توقف عملية التفكك كليا. كما سمح إستعمال التحليل الكروماتوغرافي المقترن بالتحليل الطيفي الشامل (HPLC-MS) في هذه الدراسة بتحديد مكونات التفكك الوسيطة مما اتاح دراسة آلية تفكك الملون.

### الكلمات المفتاحية:

طرق الاكسدة المتقدمة ؛ صبغ أنتراكينوني ؛ اموجات فوق الصوتية ؛ الإشعاعات فوق البنفسجية ؛ الإشعاعات فوق البنفسجية/ بيروكسيد الهيدروجين ؛ الإشعاعات فوق البنفسجية/بيريدات ؛ الشحنات المضيفة للتيار المستمر

*A ma mère pour son amour et aide morale*

*A mon père*

*A mes frères Halim et Abd El Krim*

*A mes sœurs Sarah et Sabrina*

*A mes adorables nièces Dina et Israe*

## Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du Département de Génie des Procédés de l'Université de Annaba et au Laboratoire de Physique des Plasmas du Département de Physique Appliquée de l'université de Gand en Belgique.

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

J'adresse mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, le Professeur Hamdaoui Oualid, pour avoir dirigé ce travail, pour sa disponibilité, sa patience, son esprit scientifique et critique et ses précieux conseils qui ont largement contribué à la réalisation de ce travail. Qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude et toute ma reconnaissance pour tout ce qu'il a fait pour moi au cours de ces années.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Christophe Lyes, Professeur à l'université de Gand, qui m'a assuré des conditions très favorables à la réalisation de ce travail.

Je remercie très chaleureusement le Docteur Anton Nikiforov de m'avoir aidé à réaliser une partie de mon travail.

Je remercie vivement Monsieur Tifouti Lakhdar, Professeur à l'Université de Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen de cette thèse.

Je remercie également et vivement Monsieur Samar Mohamed El Hadi, Professeur à l'Université de Annaba, pour m'avoir honoré par sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame El Berrichi Fatima Zohra, Professeur à l'Université de Guelma, Monsieur Rezgui Yacine, Professeur à l'Université d'Oum El-Bouaghi, et Monsieur Affoune Abed Mohamed, Professeur à l'Université de Guelma, pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Je remercie Monsieur Saoudi Fethi pour son aide et surtout pour ses grandes qualités humaines et sa gentillesse.

Enfin, je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Merci à tous, très sincèrement

HIBA

## Publications et communications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu à un certain nombre de publications et de communications listées ci-dessous :

### Publications internationales

- 1) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 455–461. IF=3,816.
- 2) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) 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, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 593–598. IF=3,816.
- 3) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2010) Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes, *Chemical Engineering Journal* 160, 226–231. IF=4,058.
- 4) **Houria Ghodbane**, Anton Y. Nikiforov, Oualid Hamdaoui, Pieter Surmont, Frederic Lynen, Gert Willems, Christophe Leys, (2014) Non-thermal Plasma Degradation of Anthraquinonic Dye in Water : Oxidation Pathways and Effect of Natural Matrices, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 17, 372-384. IF=1,11.
- 5) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, Jeroen Vandamme, Jim Van Durme, Patrick Vanraes, Christophe Leys, Anton Y. Nikiforov, (2014) Degradation of dye AB25 in liquid medium by atmospheric pressure non-thermal plasma and plasma combination with photo-catalyst TiO<sub>2</sub>, *Open Chemistry* 13, 325–331. IF=1,33.
- 6) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2014) Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalination and Water Treatment (In Press)*. IF=0,988.

### Communications internationales

- 1) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) Décoloration photochimique d'un colorant anthraquinonique l'Acid Blue 25 en solution aqueuse par UV/Fe(III), Deuxième Colloque International de Chimie (CIC-2), Batna, 1–3 Décembre.
- 2) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) Sonochemical decolorization of Acid Blue 25 : effects of Fe(II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Séminaire International sur la Dégradation de l'Environnement, Quelles Solutions? (CIDES'09), Skikda, 06–08 Décembre.
- 3) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) Sonolytic decolorization of anthraquinonic dye in water: influence of operational parameters, Séminaire international sur la chimie vert et Développement Durable (CVDD 2009), Mostaganem, 15 –17

Décembre.

- 4) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2010) Sonochemical decay of Acid Blue 25 : Influence of  $\text{CCl}_4$  and tert-butyl alcohol, Dixième Journées Internationales sur les Matériaux Poreux, Oran, 9 et 10 mars.
- 5) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2010) Effet d'une matrice naturelle sur la décoloration sonochimique de l'Acid Blue 25, Séminaire international sur les Energies Nouvelles et Renouvelables (SIENR 2010), Ghardaia, 11 –12 Octobre.
- 6) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2010) Decolorization of an anthraquinonic dye in aqueous phase by direct UV irradiation and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process, 1<sup>er</sup> colloque international de l'eau (CIEAU 2010), Annaba, 25 –27 Octobre.
- 7) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2011) Degradation of Acid Blue 25 in aqueous solution by fenton process, Séminaire d'Echange International Aux Interfaces du Développement Durable Environnement, Développement durable, Eau, Industrie Agro-alimentaire, Santé et Economie, SEMAGRO TECH 2011, Bejaia, 21-22 juin.
- 8) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2013) Photochemical oxidation of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25 in aqueous solution by  $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  process, 44<sup>th</sup> World Chemistry Congress, IUPAC, ISTANBUL, 11-16 AUGUST.
- 9) **Houria Ghodbane**, Anton Y. Nikiforov, Oualid Hamdaoui, Christophe Leys, (2014) Dégradation d'un colorant anthraquinonique, Acid Blue 25, par une décharge lumineuse à courant continu générée au dessus de l'eau, 2<sup>ème</sup> conférence internationale sur l'énergie appliquée et la pollution (CIEAP'14), Constantine, 14-15 Décembre.

#### Communications nationales

- 1) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) Significant enhancement of sonochemical decolorization of Acid Blue 25 by adding  $\text{CCl}_4$ , 4<sup>ème</sup> Congrès Algérien de Génie des Procédés (CAGEP4), Alger, 4–6 Mai.
- 2) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2009) Decolorization of an anthraquinonic dye in aqueous phase by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process, Séminaire National sur la Pollution des Eaux et le Dessalement de l'Eau de Mer (JME–2009), Skikda 07–08 juin.
- 3) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2010) Effet du radical sulfate sur la décomposition sonochimique de l'Acid Blue 25 en phase aqueuse, Journées de Chimie de Annaba, Annaba, 10 et 11 octobre.
- 4) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2011) Degradation of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, by sulphate radical generated by persulfate ions photolysis, 1<sup>ères</sup> journées Nationales de Control et Pollution (COPO'1 2011), Khenchela.

- 5) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2013) Sonochemical degradation of textil dyes at different frequencies, Deuxieme journées nationales de chimie de annaba –JNCA'13, Annaba 9, 10, 11 Avril.
- 6) **Houria Ghodbane**, Oualid Hamdaoui, (2014) Etude de l'influence de quelques parametres operatoires sur la degradation de l'Acid Blue 25 par les ions periodates photactives, 1<sup>er</sup> Séminaire National des Sciences d'interfaces Chimie-Biologie, 1<sup>er</sup> SNSI C-B, Souk Ahras 22-23 Octobre.

## TABLES DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	17
LISTE DES TABLEAUX	21
INTRODUCTION	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	25
<b>CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
INTRODUCTION	26
I.1. COLORANTS	26
I.1.1. DEFINITION	26
I.1.2. GENERALITES	26
I.1.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS	27
I.1.3.1. Classification chimique	27
I.1.3.2. Classification tinctoriale	28
I.1.4. TRAITEMENTS DES EFFLUENTS CHARGES EN COLORANTS	29
I.2. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS (POA)	30
I.2.1. LES RADICAUX HYDROXYLES	31
I.2.1.1. Réactivité des radicaux $\bullet\text{OH}$	32
I.2.1.2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles	32
I.2.1.3. Cinétique de réaction des radicaux $\bullet\text{OH}$	32
I.2.1.4. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA	33
I.3. ULTRASONS ET SONOCHIMIE	33
I.3.1. GENERALITES	33
I.3.1.1. Définition	33
I.3.1.2. Caractérisation	34
I.3.1.3. Propagation	35
I.3.1.4. Génération des ondes ultrasonores	35
I.3.1.5. Pression de radiation et homogénéisation du liquide	36
I.3.1.6. Pression acoustique et cavitation ultrasonore	37
I.3.1.7. Phénomène de cavitation	37
<i>I.3.1.7.1. Dynamique d'une bulle de cavitation</i>	38
<i>I.3.1.7.1.1. Naissance</i>	38
<i>I.3.1.7.1.2. Croissance</i>	38
<i>I.3.1.7.1.3. Effondrement et sonoluminescence</i>	39
I.3.1.8. Modèles théoriques	40
<i>I.3.1.8.1. Théorie du point chaud</i>	40
I.3.1.9. Paramètres opératoires affectant la cavitation ultrasonore	41
I.3.1.10. Champs d'application des ultrasons de puissance	41
I.3.2. EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS DANS L'EAU	41

I.3.2.1. Sonolyse de l'eau	41
I.3.2.2. Sonolyse d'une solution aqueuse renfermant un soluté	43
I.3.3. EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS	43
I.3.4. EFFETS THERMIQUES	43
I.4. PHOTOCHEMIE	44
I.4. 1. GENERALITES	44
I.4.2. PROCÉDES PHOTOCHEMIQUES HOMOGENES	44
I.4.2.1. Procédés basés sur la photolyse	44
I.5. DECHARGES ELECTRIQUES ET LEURS APPLICATIONS A L'ENVIRONNEMENT	46
I.5.1. PRINCIPE DES DECHARGES ELECTRIQUES	47
I.5.2. QUELQUES TYPES DE DECHARGES ELECTRIQUES APPLIQUEES EN MILIEU AQUEUX	47
I.5.3. DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR PLASMA	47
I.5.3.1. Définition d'un plasma	47
I.5.3.2. Classification thermique des plasmas	48
I.5.3.2.1. <i>Plasmas thermiques</i>	49
I.5.3.2.2. <i>Plasmas hors équilibre thermique</i>	49
I.5.3.3. Les différents types de réactions au sein d'un plasma	50
I.5.4. PRESENTATION DE QUELQUES TYPES DE DECHARGE	51
I.5.4.1. Exemple de plasma thermique	51
I.5.4.2. Exemple de plasma non thermique	51
I.5.4.3. Les décharges luminescentes	52
I.5.4.3.1. <i>Composition chimique d'une décharge luminescente à courant continu</i>	52
I.5.4.3.2. <i>Propriétés chimiques des espèces présentes dans une décharge luminescente à courant continu</i>	53
CONCLUSION	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	55

## CHAPITRE II

### DEGRADATION DE L'ACID BLUE 25 EN PHASE AQUEUSE PAR ULTRASONS (1700 kHz) : COMBINAISONS ULTRASONS/Fe(II) ET ULTRASONS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

RESUME	60
INTRODUCTION	61
II.1. MATERIEL ET METHODES	63
II.1.1. REACTIFS	63
II.1.2. MATERIEL	64
II.1.3. METHODES	65
II.2. RESULTATS ET DISCUSSION	66
II.2.1. CARACTERISATION DU REACTEUR ULTRASONORE	66
II.2.1.1. Mesure calorimétrique	67

II.2.1.2. Génération des espèces oxydantes	68
II.2.1.2.1. <i>Dosimétrie KI</i>	68
II.2.1.2.2. <i>Dosimétrie de Fricke</i>	69
II.2.1.2.3. <i>Production de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</i>	70
II.3. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE L'ACID BLUE 25	71
II.3.1. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU COLORANT	71
II.3.2. EFFET DE LA FREQUENCE DES ULTRASONS	74
II.3.3. EFFET DU pH	75
II.3.4. EFFET DE LA TEMPERATURE	77
II.3.5. EFFET DE L'ADDITION DE SELS	78
II.3.6. EFFET DE L'ADDITION DE FER	80
II.3.7. EFFET DE L'ADDITION DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	81
II.3.8. ABATTEMENT DE LA DCO	83
CONCLUSION	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

### CHAPITRE III

#### INTENSIFICATION DE LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE D'UN COLORANT ANTHRAQUINONIQUE, ACID BLUE 25, PAR LE TETRACHLORURE DE CARBONE

RESUME	89
INTRODUCTION	90
III.1. MATERIEL ET METHODES	90
III.1. 1. REACTIFS	90
III.1. 2. REACTEUR ULTRASONORE	90
III.1. 3. METHODE	91
III.2. RESULTATS ET DISCUSSION	91
III.2.1. EFFET DE L'AJOUT DE CCl <sub>4</sub> SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE L'AB25	91
III.2.2. EFFET DE L'AJOUT DE CCl <sub>4</sub> SUR L'OXYDATION DE KI, LA REACTION DE FRICKE ET LA PRODUCTION DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94
III.2.2. 1. Dosimétrie KI	94
III.2.2. 2. Dosimétrie de Fricke	95
III.2.2. 3. Production de peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	96
III.2.3. COMPARAISON DE LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE L'AB25 A DEUX FREQUENCES : 22,5 ET 1700 kHz	97
III.2.4. EFFET DU pH	98
III.2.5. EFFET DE LA TEMPERATURE	99
III.2.6. EFFET DE L'AJOUT DE TERT-BUTANOL	100
CONCLUSION	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

**CHAPITRE IV**  
**DEGRADATION DE L'“ACID BLUE 25” EN SOLUTION AQUEUSE PAR**  
**QUELQUES TECHNIQUES PHOTOLYTIQUES :**  
**IRRADIATION UV SEULE, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ET UV/Fe(II)**

RESUME	106
INTRODUCTION	107
IV.1. MATERIEL ET METHODES	108
IV.1.2. PHOTOREACTEUR	108
IV.1.3. METHODES	108
IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION	108
IV.2.1. IRRADIATION ULTRAVIOLETTE SEULE	108
IV.2.1.1. Effet de la concentration initiale du colorant	108
IV.2.1.2. Effet du pH	110
IV.2.2. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	111
IV.2.2.1. Effet de l'addition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	111
IV.2.2.2. Effet de la concentration initiale en colorant	112
IV.2.2.3. Effet du pH	114
IV.2.2.4. Effet des sels	115
IV.2.2.5. Effet de Fe(II)	116
CONCLUSION	118
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	119

**CHAPITRE V**  
**DEGRADATION DE L'“ACID BLUE 25” EN SOLUTION AQUEUSE PAR**  
**LES IONS PERIODATES PHOTOACTIVES**

RESUME	121
INTRODUCTION	122
V.1. MATERIEL ET METHODES	123
V.1.1. MATERIEL	123
V.1.2. PROCEDURE	123
V.1.3. METHODE ANALYTIQUE	123
V.2. RESULTATS ET DISCUSSION	124
V.2.1. PHOTODECOMPOSITION DES IONS PERIODATE UV/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	124
V.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DES IONS PERIODATES	125
V.2.3. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU COLORANT	127
V.2.4. EFFET DU pH	131
V.2.5. EFFET DU TERT-BUTANOL	134
V. 2.6. EVOLUTION DU SPECTRE DU MELANGE REACTIONNEL	135

V.2.7. ABATTEMENT DE LA DCO	135
CONCLUSION	136
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138

## CHAPITRE VI

### DEGRADATION D'UN COLORANT ANTHRAQUINONIQUE, ACID BLUE 25, PAR PLASMA NON THERMIQUE UTILISANT UNE DECHARGE LUMINESCENTE A COURANT CONTINU GENEREE AU-DESSUS DE L'EAU

RESUME	141
INTRODUCTION	142
VI.1. MATERIEL ET METHODES	144
VI.1.1. REACTIFS	144
VI.1.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	144
VI.1.3. METHODES ANALYTIQUES	145
VI.1.3.1. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	145
VI.1.4. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE	146
VI.1.5. CALCUL DU RENDEMENT ENERGETIQUE ( $G_{50}$ )	147
VI.2. RESULTATS ET DISCUSSION	147
VI.2.1. GENERATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE SOUS L'ACTION D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE	147
VI.2.2. DEGRADATION DE L'AB25 PAR DECHARGE LUMINESCENTE	151
VI.2.2.1. Influence de l'intensité de courant et de la polarité	153
VI.2.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant et du pH initial de la solution	154
VI.2.2.3. Effet des additifs (NaCl, $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), des matrices naturelles et des piègeurs des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$	157
VI.2.2.4. Effet de l'éthanol	159
VI.2.3. DETERMINATION DES INTERMEDIAIRES ET DU MECANISME DE LA DESTRUCTION DU COLORANT PAR CLHP ET CLHP-MS	160
CONCLUSION	164
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	165
CONCLUSIONS	169

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Présentation des principaux procédés d'oxydation avancés.	31
Figure I.2. Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.	33
Figure I.3. Domaine ultrasonore et ses applications.	34
Figure I.4. Fontaine ultrasonore et courant de convection induits à haute fréquence.	36
Figure I.5. Evolution du diamètre d'une bulle de cavitation transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz).	39
Figure I.6. Les zones de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud.	40
Figure I.7. Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma	48
Figure I.8. Evolution de la température en fonction de la pression des espèces lourdes ( $T_g$ ) et des électrons ( $T_e$ ).	49
Figure I .9. Principales espèces moléculaires dans une décharge luminescente à courant continu	53
Figure II.1. Structure chimique de l'Acid Blue 25	64
Figure II.2. Schéma du réacteur ultrasonore opérant à très haute fréquence (1700 kHz)	65
Figure II.3. Détermination de la puissance acoustique pour divers volumes	67
Figure II.4. Evolution de la puissance calorimétrique en fonction du volume.	68
Figure II.5.a. Quantité des ions triiodure formés en fonction du temps de sonolyse	69
Figure II.5.b. Formation de $Fe^{3+}$ en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke	70
Figure II.5.c. Quantité de peroxyde d'hydrogène formé en fonction du temps de sonolyse	71
Figure II.6.a. Effet de la concentration initiale d'AB25 sur la cinétique de dégradation	72
Figure II.6.b. Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale d'AB25	73
Figure II.7.a. Schéma d'une sonde ultrasonore opérant à basse fréquence (22,5 kHz).	74
Figure II.7.b. Vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 à deux fréquences (22,5 et 1700 kHz)	75
Figure II.8. Vitesse initiale de la dégradation sonochimique de l'AB25 en fonction du pH	77
Figure II. 9. Effet de la température sur la dégradation sonochimique de l'AB25	78
Figure II.10. Effet des sels sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25	79
Figure II.11. Vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 dans les eaux distillée et naturelle	80
Figure II.12. Effet de la concentration de $Fe(II)$ sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25	81
Figure II.13. Effet de la concentration de $H_2O_2$ sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25	82
Figure II.14. Evolution de la DCO d'une solution d'AB25 sous irradiation ultrasonore	83
Figure III.1. Effet de l'ajout de $CCl_4$ sur la dégradation sonochimique de l'AB25	92

Figure III.2. Vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 en l'absence et en présence de $\text{CCl}_4$	93
Figure III.3. Formation de $\text{I}_3^-$ en l'absence et en présence de différentes concentrations de $\text{CCl}_4$	95
Figure III.4. Dosimétrie de Fricke en l'absence et en présence de 399 mg/L de $\text{CCl}_4$	96
Figure III.5. Quantité des ions triiodure formés en l'absence et en présence de 399 mg/L de $\text{CCl}_4$ en utilisant la méthode iodométrique	97
Figure III.6. Dégradation sonochimique de l'AB25 à deux fréquences (22,5 et 1700 kHz) en l'absence et en présence de 399 mg/L de $\text{CCl}_4$	98
Figure III.7. Vitesse initiale de la dégradation sonochimique de l'AB25 en fonction du pH en présence de 399 mg/L de $\text{CCl}_4$	99
Figure III.8. Effet de la température sur la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de 399 mg/L de $\text{CCl}_4$	100
Figure III.9. Effet de l'ajout de tert-butanol sur la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de 399 mg/L de $\text{CCl}_4$	101
Figure IV.1. Schéma du réacteur photochimique	108
Figure IV.2. Cinétiques de dégradation de l'AB25 par l'irradiation ultraviolette seule pour différentes concentrations initiales en colorant	109
Figure IV.3. Effet de la concentration initiale en colorant sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par l'irradiation ultraviolette seule	110
Figure IV.4. Vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par l'irradiation ultraviolette en fonction du pH.	111
Figure IV.5. Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$ à deux pH différents	112
Figure IV. 6. Cinétiques de dégradation de l'AB25 à différentes concentrations initiales en colorant par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	113
Figure IV. 7. Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 en fonction de la concentration initiale du colorant par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	114
Figure IV.8. Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du pH	115
Figure IV.9. Cinétiques de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ en présence de différents sels.	116
Figure IV.10. Evolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par la technique UV/ $\text{Fe(II)}$ en fonction de la concentration de $\text{Fe(II)}$	117
Figure V.1. Changements dans le spectre des ions périodates en phase aqueuse au cours de la photodécomposition	124
Figure V.2. Cinétique de dégradation de l'AB25 par le procédé UV/ $\text{IO}_4^-$ pour différentes concentrations initiales en ions périodates	126
Figure V.3. Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ en fonction de la concentration des ions périodates.	127
Figure V.4. Cinétiques de dégradation de l'AB25 à différentes concentrations initiales en colorant par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$	128
Figure V. 5. Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 en fonction de la	129

concentration initiale du colorant par la technique UV/IO <sub>4</sub> .	
Figure V.6. Cinétiques de dégradation de l'AB25 par les ions périodates (1 mM) en l'absence de l'irradiation UV pour différentes concentrations initiales en colorant.	130
Figure V. 7. Evolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par les ions périodates seuls (en l'absence de l'irradiation UV) en fonction de la concentration initiale de l'AB25.	130
Figure V.8. Effet du pH sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .	131
Figure V.9. Evolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par la technique UV/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> en fonction du pH.	132
Figure V.10. Cinétiques de dégradation de l'AB25 à différentes valeurs de pH par les ions périodates en l'absence de l'irradiation ultraviolette.	133
Figure V.11. Vitesse initiale de dégradation de l'AB25 en fonction du pH en l'absence de l'irradiation ultraviolette.	133
Figure V.12. Cinétiques de dégradation de l'AB25 par la technique UV/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> en présence de différentes concentrations de tert-butanol	134
Figure V.13. Variation du spectre du mélange réactionnel formé de 30 mg/L de colorant et 1 mM de périodate de sodium	135
Figure V.14. Evolution de la DCO d'une solution d'AB25 sous irradiation ultraviolette en présence de 1 mM de périodate	136
Figure VI.1. Schéma du réacteur à décharge lumineuse générée au-dessus de l'eau utilisée pour la décomposition de l'AB25.	145
Figure VI.2. Quantité de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> formée à différent courant pour diverses polarités sous l'action du plasma (décharge lumineuse).	150
Figure VI.3. Quantité de peroxyde d'hydrogène formé pour différentes intensités de courant à faible et haute conductivités et une polarité positive sous l'action du plasma (décharge lumineuse).	151
Figure VI.4. Changement dans les spectres d'absorption UV-Vis au cours de la dégradation plasmachimique de l'AB25	152
Figure VI.5.a. Dégradation de l'AB25 (C <sub>0</sub> =30 mg/L) par décharge lumineuse à différents courants de polarité positive (l'eau est une cathode); conductivité initiale de la solution est fixé à 350 µS/cm et un pH = 6,5.	153
Figure VI.5.b. Dégradation de l'AB25 (C <sub>0</sub> =30 mg/L) par décharge lumineuse à différentes polarités.	154
Figure VI.6. Dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse à différentes concentrations initiales en colorant.	155
Figure VI.7. Dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse à différents pH	156
Figure VI.8. Dégradation de l'acide blue25 par décharge lumineuse à différentes concentrations en NaCl et NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	157
Figure VI.9. Cinétiques de dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse dans l'eau distillée, l'eau de mer et l'eau naturelle.	159
Figure VI.10. Dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse à différentes concentrations d'éthanol	160
Figure VI.11. Pics de CLHP à 210 nm pour les échantillons traités par décharge	161

luminescente pendant 1 à 120 minutes.

Figure VI.12. Pics de CLHP à 254 nm pour des échantillons traités par décharge luminescente pour 1-120 minutes. 162

Figure VI.13. Processus de la dégradation du colorant de l'AB25 163

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	27
Tableau I.2. Classification chimique des colorants	28
Tableau I.3. Classification tinctoriale des colorants	29
Tableau I.4. Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau	32
Tableau VI.1. Résumé des données de la génération de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par une décharge lumineuse à courant continu où l'électrode de haute tension est à polarité positive pour une conductivité de 0,5 µS/cm et un pH de 7,02. L'erreur statistique pour les mesures de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> est estimée à 10%.	149
Tableau VI.2. Compositions de l'eau de mer et de l'eau minérale utilisées pour la dégradation de l'AB25.	158

# INTRODUCTION

La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays. La présence de plus en plus fréquente de substances colorantes dans l'environnement constitue une pollution émergente. L'existence de ces polluants même en quantités relativement faibles dans l'eau est un sujet de préoccupation majeure.

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, du cosmétique, de l'agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Les effluents des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment sont fortement colorés et caractérisés par de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [1, 2]. Les colorants réduisent la pénétration de la lumière du soleil dans les eaux du milieu récepteur, retardent la photosynthèse et sursoient la croissance de la flore aquatique. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments, du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries. Le déversement direct des eaux usées chargées en colorants dans les usines municipales d'eaux usées et/ou dans l'environnement peut entraîner la formation de produits de décomposition cancérigènes. De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de  $7 \times 10^5$  tonnes [3, 4]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [5]. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [6].

La faune aquatique n'est pas la seule concernée par la pollution par les colorants. Nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes, etc. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants par des procédés d'oxydation avancés (POA) car les méthodes classiques (traitement biologique, adsorption et coagulation/floculation) sont inopérants sur ces colorants bio-réfractaires et solubles [7]. La particularité de ces procédés (POA) porte sur la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ . Ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques 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 POA ont été très largement étudiés ces trente dernières années et certains sont utilisés industriellement. Mis à part le procédé dit Fenton, connu depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, c'est

dans les années 70 que les scientifiques ont initié les recherches sur les POA, notamment par l'étude de couplages d'oxydant chimique et/ou de procédés conduisant à une production importante du radical hydroxyle, oxydant extrêmement puissant ( $E_0 = 2,8$  à  $2,9$  V) et peu sélectif. C'est ainsi que les couplages avec une irradiation UV ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. En plus, les chercheurs ont apporté plus récemment une part significative au développement des POA pour la dépollution, notamment en appliquant certains savoir-faire en combustion, en électro-fluidique et en physique des ultrasons, à la dépollution des effluents gazeux, aqueux ou solides. On peut citer les techniques comme l'oxydation par voie humide, la sonolyse, les décharges électriques dans l'eau ou le bombardement d'électrons comme procédés capables de générer (entre autres) des radicaux hydroxyles.

Les dernières années ont fait apparaître un intérêt considérable pour l'application des ultrasons, de l'irradiation ultraviolette ainsi que les procédés à décharges électriques comme des techniques d'oxydation avancées efficaces pour le traitement des polluants dans l'eau.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse sont une contribution à l'étude de l'élimination des colorants contenus dans les eaux usées par diverses techniques d'oxydation avancées utilisant des ultrasons de haute fréquence (1700 kHz), des irradiations ultraviolettes et un plasma non thermique en utilisant la technique de la décharge luminescente à courant continu (*DC glow discharge*). Nous avons choisi l'Acid Blue 25 (AB25) comme colorant anthraquinonique modèle car les colorants anthraquinoniques représentent la catégorie la plus importante des colorants commerciaux, après les composés azoïques, et sont principalement utilisés pour teindre la laine, le polyamide et le cuir.

La présente thèse est structurée en six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants, leurs classifications, leur impact environnemental, aux procédés d'oxydation avancés ainsi qu'aux effets induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide. L'accent est mis sur les effets chimiques induits par la cavitation ultrasonore. Les principes de base et les principales réactions photochimiques générées par les irradiations ultraviolettes sont également révisés. Un aperçu sur les procédés plasmachimiques et en particulier la décharge luminescente à courant continu (*DC glow discharge*) ainsi que leur utilisation sont également revus.

Le deuxième chapitre a pour objectif d'étudier la dégradation de l'AB25 par ultrasons à 1700 kHz. L'influence des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la température, le pH et l'ajout des sels sur la dégradation sonochimique est étudiée. Les vitesses de dégradation dans une eau naturelle contenant des espèces inorganiques et dans une eau distillée sont comparées. De plus, l'effet de l'ajout de Fe(II) et  $H_2O_2$  sur la vitesse du traitement sonochimique de l'AB25 est aussi examiné.

L'objectif du troisième chapitre est d'étudier l'effet de l'ajout de tétrachlorure de carbone sur la dégradation sonochimique de l'AB25 en phase aqueuse en utilisant des ultrasons à 1700 kHz. Les effets des conditions expérimentales telles que la concentration de tétrachlorure de carbone, la fréquence (22,5 et 1700 kHz), le pH, la température et l'addition de tert-butanol sur la vitesse de dégradation de l'AB25 sont étudiés.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation de l'AB25 par différents procédés photolytiques : irradiation UV seule, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe(II). Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, le pH, la concentration du peroxyde d'hydrogène et la concentration de Fe(II) sur la dégradation de l'AB25 sont étudiés. Aussi, l'effet de l'ajout de sels sur la dégradation du colorant par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également examiné.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de l'AB25 par les ions périodates photoactivés. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, le pH, la concentration des ions périodates et l'ajout de tert-butanol sur la dégradation du colorant sont étudiés. L'abattement de la matière organique de la solution aqueuse d'AB25 est évalué par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

Le dernier chapitre porte sur l'étude de la dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse à courant continu (*DC glow discharge*). Les effets des paramètres opératoires sur la dégradation plasmachimique du colorant sont étudiés. Le traitement plasmachimique dans des matrices complexes comme les eaux naturelle et de mer est également examiné. Une analyse par CLHP-SM des solutions traitées permettra l'identification des produits intermédiaires de dégradation du colorant.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Arslan, Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 85, (2001) 229-241.
- [2] G. M. Walker, L. R. Weatherley, COD removal from textile industry effluent : pilot plant studies. *Chemical Engineering Journal*, 84, (2001) 125-131.
- [3] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, (2001) 81–87.
- [4] C. I. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells : a review. *Dyes Pigments* 58, (2003) 179–196.
- [5] H. Zollinger, *Color Chemistry: Synthesis, properties and application of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, 2004, New York.
- [6] World Health Organization International Agency for research on cancer Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, (1982), Vol 29.
- [7] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II : behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, (1986) 479-491.

# CHAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### INTRODUCTION

Cette revue bibliographique est consacrée à la présentation des colorants, leurs classifications, les effets d'une contamination des eaux par les colorants ainsi que les procédés de traitement des effluents chargés en colorants. Les procédés d'oxydation avancés qui reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$  sont également évoqués.

Les classifications et les principales propriétés des colorants ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement sont présentés. Les procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels sont également revus.

Les définitions et les principes de base des procédés d'oxydation avancés sont rappelés. Les divers phénomènes gouvernant les processus ultrasonore, la photochimie ainsi que le procédé plasmachimique sont également présentés.

### I.1. COLORANTS

#### I.1.1. DEFINITION [1]

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués.

#### I.1.2. GENERALITES

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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 chromophore [2], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (les groupes chromophores classés par intensité décroissante sont regroupés dans le Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène

peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [3].

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants sont différents les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons p ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [3, 5].

**Tableau I.1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [3].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.1.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS [2]

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

#### I.1.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique (Tableau I.2) s'appuie principalement sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1).

**Tableau I.2.** Classification chimique des colorants [3,6].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel azoïque (<math>-N=N-</math>) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ...etc,</li> <li>- Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques,</li> <li>- Constituent 50 % de la production mondiale des colorants,</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>- Forme générale dérivée de l'anthracène,</li> <li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino,</li> <li>- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge,</li> <li>- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques,</li> <li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un groupe nitro (<math>NO_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés),</li> <li>- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forme générale dérivée de l'indigo,</li> <li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage,</li> <li>- Faible solidité à la lumière.</li> </ul>
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre,</li> <li>- Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre</li> </ul>
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intense fluorescence,</li> <li>- Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>

### I.1.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application (Tableau I.3).

**Tableau I.3.** Classification tinctoriale des colorants [1, 3, 7]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines,</li> <li>- Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres,</li> <li>- Solubles dans l'eau.</li> </ul>
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</li> </ul>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau,</li> <li>- Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres,</li> <li>- Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton),</li> <li>- Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates;</li> <li>- Affinité élevée aux fibres textiles,</li> <li>- Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques),</li> <li>- Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres,</li> <li>- Faible résistance à la lumière.</li> </ul>
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très peu solubles dans l'eau,</li> <li>- Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>

#### **I.1.4. TRAITEMENTS DES EFFLUENTS CHARGES EN COLORANTS [3]**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [8] et Kurbus et al. [9] se divisent en trois types :

❖ **Physique :**

- ✓ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ✓ Adsorption (sur charbon actif),
- ✓ Osmose inverse, filtration,
- ✓ Incinération.

❖ **Chimique :**

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- ✓ Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- ✓ Méthode complexométrique,
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

❖ **Biologique :**

- ✓ Traitement aérobie,
- ✓ Traitement anaérobie.

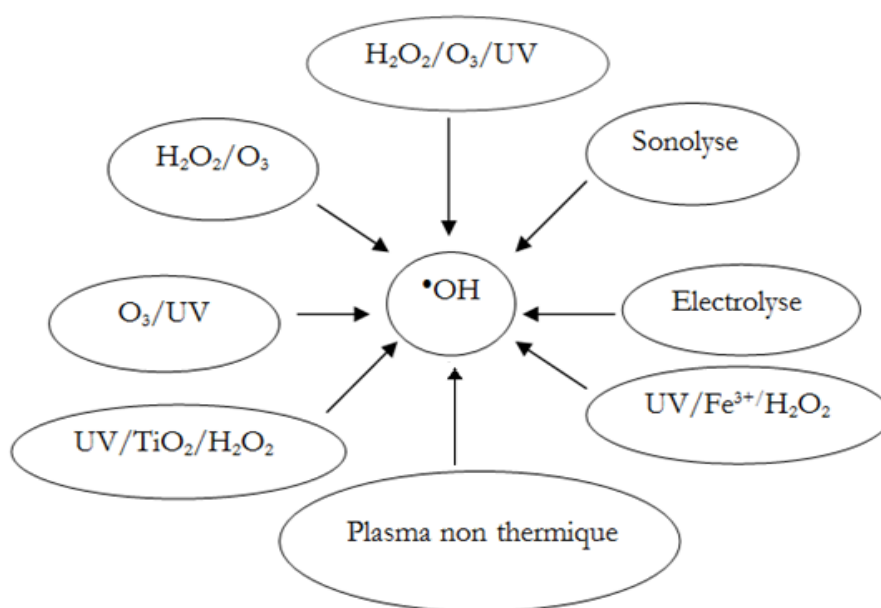
La présence d'une matière organique non-biodégradable rend impossible l'élimination de la pollution organique résiduelle. Dans ce cas, de nouvelles techniques ont été développées dans ce sens (oxydation des matières récalcitrantes aux traitements biologiques et chimiques). Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [10, 11]. Les POA peuvent intervenir comme post-traitement après le traitement physicochimique et avant l'épuration biologique.

## I.2. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS (POA)

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer l'avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\bullet\text{OH}$ . Les radicaux libres  $\text{HO}_2\bullet$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles [12]. En effet, le radical  $\bullet\text{OH}$  ( $E_0 = 2,8 \text{ V/ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E_0 = 1,78 \text{ V/ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou que l'ozone  $\text{O}_3$  ( $E_0 = 2,07 \text{ V/ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Il est d'autre part relativement non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques (i.e. constantes de vitesse de l'ordre de  $10^7$  à  $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de  $10^9$ - $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [13, 14]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des

oxydants plus classiques, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

On peut distinguer huit types de procédés d'oxydation avancés qui sont présentés sur la Figure I.1. L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\bullet\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et hydrogénocarbonates avec le radical hydroxyle sont de  $1,5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivement) [15].



**Figure I.1.** Présentation des principaux procédés d'oxydation avancés.

### I.2.1. LES RADICAUX HYDROXYLES

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [3] :

- ne pas induire de pollution secondaire,
- ne pas être toxique,
- ne pas être corrosif pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simple à manipuler.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme  $\text{XeF}$ ,  $\text{OF}_2$  et  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités

sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matières organiques [16]. Ainsi, seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont attractifs pour les traitements de l'eau. Les radicaux hydroxyles sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants [17-27].

### I.2.1.1. Réactivité des radicaux $\bullet\text{OH}$ [28]

Le radical  $\bullet\text{OH}$  est une espèce très réactive dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (Tableau I.4). C'est pourquoi l'oxydation par  $\bullet\text{OH}$  a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

**Tableau I.4.** Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [29].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
$\bullet\text{OH}$	2,8
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}\bullet_2$	1,70
$\text{MnO}_4^-$	1,67
$\text{ClO}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

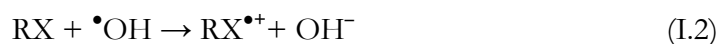
### I.2.1.2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles [28]

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle  $\bullet\text{OH}$  est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par trois mécanismes différents :

- **Abstraction d'un atome d'hydrogène :**



- **Transfert d'électrons :**



- **Addition électrophile :**



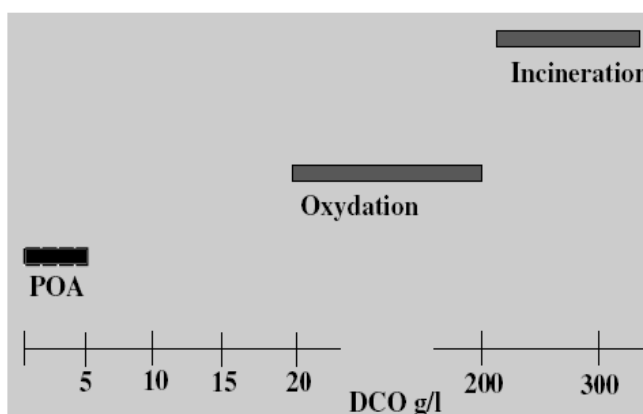
### I.2.1.3. Cinétique de réaction des radicaux $\bullet\text{OH}$

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les vitesses d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont

disponibles pour les réactions entre  $\bullet\text{OH}$  et les substrats organiques dans l'eau, il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux [3].

#### I.2.1.4. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA [28]

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire  $\bullet\text{OH}$  par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [30]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  peuvent être traités par ces techniques, car de grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la Figure I.2.



**Figure I.2.** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [30].

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.

### I.3. ULTRASONS ET SONOCHIMIE

#### I.3.1. GENERALITES

##### I.3.1.1. Définition

Les ultrasons appartiennent à la catégorie des sons inaudibles par l'homme. Ce sont des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine qui se situe classiquement aux environs de 16000 Hz.

### I.3.1.2. Caractérisation [31]

Les grandeurs physiques caractéristiques principales de l'onde ultrasonore sont la fréquence  $f$  (hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde  $\lambda$ (m), la vitesse de propagation ou célérité  $c$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) et la puissance  $P$  (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons. Cette puissance, rapportée à l'unité de surface émettrice, est appelée l'intensité ultrasonore ( $\text{W m}^{-2}$ ). Elle peut aussi être relative au volume du milieu irradié ; c'est la puissance ultrasonore volumique ( $\text{W m}^{-3}$ ). Les ultrasons se différencient alors selon deux critères principaux : la fréquence et la puissance.

Le domaine ultrasonore (Figure I.3) est divisé entre des ultrasons de basse fréquence (16 à 100 kHz) et des ultrasons de haute et très haute fréquences (supérieure à 100 kHz et 1 MHz respectivement).

La puissance ultrasonore constitue également un critère de distinction : lorsque la puissance est faible (inférieure à 1 W), il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Cela concerne l'ensemble des applications de contrôle non destructif. Lorsque la puissance ultrasonore est suffisante, le passage de l'onde ultrasonore s'accompagne de phénomènes physiques non linéaires et des transformations chimiques associées. On parle alors d'ultrasons de puissance dont l'émission est susceptible de modifier le milieu traversé.

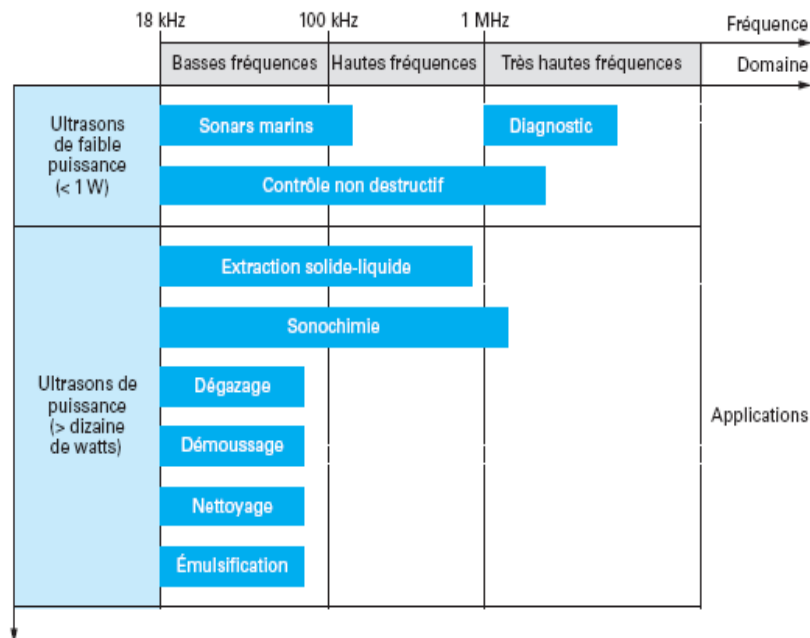


Figure I.3. Domaine ultrasonore et ses applications [31].

### I.3.1.3. Propagation [31]

Les ultrasons sont des ondes vibratoires de compression longitudinale dont la propagation induit à la fois une variation spatiale et temporelle de la pression, comme ce qui peut être observé dans le cas d'un piston oscillant. Deux formes d'agitation du fluide en résultent. Du fait de la compressibilité du liquide, il apparaît un mouvement d'oscillation des éléments de liquide autour de leur position d'équilibre. À cela s'ajoute un mouvement d'ensemble provoqué par la propagation de l'onde. La transmission des ultrasons est un phénomène vibratoire pour lequel se retrouvent les problèmes classiques de transmission, de réflexion et d'ondes stationnaires.

### I.3.1.4. Génération des ondes ultrasonores [31]

La création de l'onde ultrasonore nécessite un transducteur. Il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie disponible (mécanique ou électrique) en une vibration. Il existe trois grands types de transducteurs.

- ***Sifflet acoustique*** est inspiré du sifflet pour chiens. Une version, dans laquelle un jet de liquide à grande vitesse s'impacte sur une lame vibrante, est utilisé, notamment pour réaliser des opérations d'homogénéisation de mélanges. Ce procédé n'est toutefois pas utilisé en sonochimie.

- ***Magnétostriction***, qui consiste à utiliser la modification de forme d'un alliage métallique sous l'effet d'un champ magnétique, est une voie pour la production d'ultrasons de très forte puissance. Elle reste limitée aux fréquences ne dépassant pas 70 kHz et n'est guère utilisée en sonochimie. L'application majeure actuelle est le sonar.

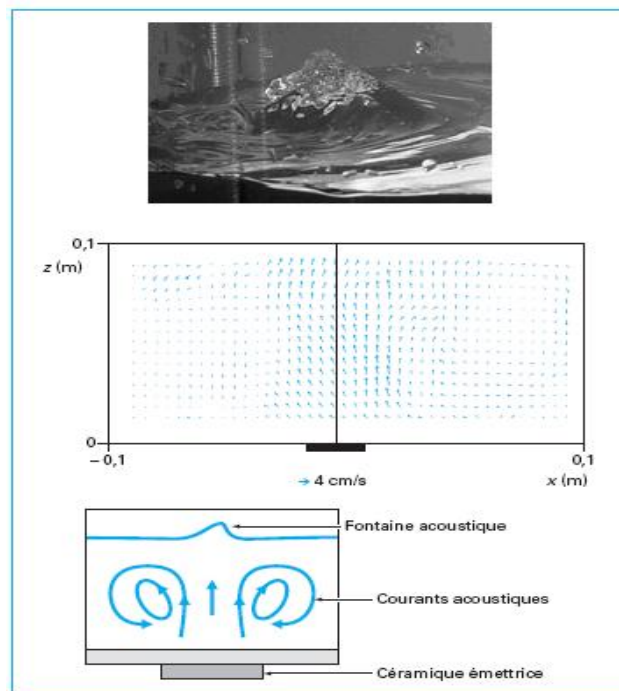
- ***Céramiques piézo-électriques*** (notamment PZT : titanate zirconate de plomb) sont la solution la plus largement utilisée dans la gamme 20 kHz à plusieurs mégahertz. L'effet piézo-électrique se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel entre les faces de certains cristaux lorsqu'ils sont soumis à une déformation. C'est l'effet inverse qui est utilisé dans ce cas. Le fait d'appliquer une différence de potentiel alternative entre les deux faces d'un cristal permet de créer une succession de phases de compression et de détente génératrices de mouvement. Un générateur de fréquence et un amplificateur complètent le montage classique. La variation de puissance de l'étage d'amplification permet de faire varier l'amplitude de la vibration. L'amplitude de la déformation de la céramique est de l'ordre de grandeur du micromètre. Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet direct). La variation des dimensions des cristaux du matériau quand on leur applique une tension électrique (effet inverse) peut provoquer la dilatation et la compression périodique d'un matériau et donc générer des ultrasons. L'utilisation des céramiques ferroélectriques (titane de baryum ou titane zirconate de plomb) comme

matériaux piézo-électriques à partir du milieu du vingtième siècle a entraîné un développement rapide des ultrasons. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi-température de Curie.

Il faut noter qu'une céramique possède sa propre fréquence de vibration et qu'il n'est pas possible de modifier cette fréquence. Une conséquence importante est que la fréquence de fonctionnement d'un émetteur ultrasonore n'est pas un paramètre réglable. Toutefois, un léger ajustement de la fréquence est réalisé en permanence par un circuit électronique de façon à tenir compte des variations de longueur d'onde notamment en fonction de la température. La fréquence est aussi la fréquence de résonance de l'ensemble mécanique vibrant.

#### I.3.1.5. Pression de radiation et homogénéisation du liquide [31]

Dans le cas d'un réacteur cylindrique rempli d'eau, équipé à sa base d'un transducteur piézo-électrique opérant à une fréquence de 500 kHz, une agitation intense du liquide ainsi qu'une fontaine acoustique à l'interface liquide-air sont observées (Figure I.4). Cette fontaine acoustique est l'expression de la pression de radiation unidirectionnelle focalisée par le transducteur.



**Figure I.4.** Fontaine ultrasonore et courant de convection induits à haute fréquence [31].

Dans le cas de l'eau, la plus grande partie de l'énergie est localisée dans un cône dont le demi-angle  $a$  est défini par :

$$\sin a = 1,22 \lambda/D \quad (I.4)$$

avec

$a$  : demi-angle au sommet du cône (rad),

$\lambda$  : longueur d'onde de propagation dans le milieu (m),

$D$  : diamètre de la céramique piézo-électrique (m).

Ce phénomène de fontaine acoustique, particulièrement prononcé pour des émetteurs de fréquence supérieure au mégahertz, est exploité pour réaliser une nébulisation utilisée entre autres dans les appareils médicaux de soins en ORL et les diffuseurs de produits insecticides. Au sein du liquide, la pression de radiation induit des courants de convection importants dont la vitesse peut atteindre plusieurs centimètres par seconde. Ils peuvent être visualisés en suivant la dispersion de particules ou de colorants et mesurés par vélocimétrie laser.

#### **I.3.1.6. Pression acoustique et cavitation ultrasonore**

Si la pression de radiation permet d'obtenir des courants de convection, la majorité des phénomènes physiques et chimiques est associée à la cavitation acoustique. Celle-ci est similaire à la cavitation hydrodynamique qui se manifeste au voisinage des hélices d'un bateau ou dans une turbine de pompe centrifuge. Ce phénomène de cavitation, caractérisé par la formation de bulles de vapeur dans un liquide isotherme, est obtenu par abaissement de la pression hydrostatique à une valeur inférieure à la tension de vapeur du liquide à la température considérée. Si la cavitation hydrodynamique est un phénomène à éviter en raison des effets indésirables qu'elle génère (perturbation des écoulements, dégazages intempestifs, érosions localisées), la cavitation ultrasonore est, par contre, le phénomène recherché en sonochimie. La nature et l'intensité des phénomènes chimiques et physiques associés à la propagation de l'onde ultrasonore, sont étroitement dépendants de la dynamique, de la localisation et du nombre de bulles de cavitation. Ces bulles de cavitation acoustique sont les événements indispensables à la sonochimie.

#### **I.3.1.7. Phénomène de cavitation**

La propagation d'une onde ultrasonore de puissance dans un milieu liquide peut provoquer l'apparition de bulles. Ce phénomène est connu sous le nom de cavitation ultrasonore [32]. La cavitation ultrasonore est un processus comprenant trois étapes : la formation de la bulle (nucléation), puis sa croissance et enfin son implosion (effondrement).

### ***1.3.1.7.1. Dynamique d'une bulle de cavitation***

#### ***1.3.1.7.1.1. Naissance***

La progression d'une onde sonore dans un milieu liquide provoque une oscillation des molécules du milieu autour de leur position d'équilibre. Lors des phases de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue. En revanche, lors des phases de dilatation, cette distance moyenne augmente. Si la pression acoustique négative, qui accompagne le passage de l'onde, est suffisamment élevée pour que la distance moyenne entre les molécules constitutives du milieu devienne supérieure à la distance moléculaire critique nécessaire à maintenir la cohésion du liquide, cette dernière est rompue et des vides ou des cavités sont créés : les bulles de cavitation se forment. La pression acoustique ou l'intensité minimale indispensable pour provoquer le phénomène de cavitation est désignée sous le terme de seuil de cavitation. Dans l'eau, il a été estimé à une valeur voisine de 1500 atm. En pratique, la cavitation est produite pour des pressions acoustiques beaucoup plus faibles (inférieures à 20 atm). Ceci est indubitablement dû à l'existence au sein du liquide de "points faibles" qui diminuent les forces de cohésion du liquide. Ces points faibles peuvent être liés à la présence de molécules de gaz dissoutes dans le liquide. En effet, il a été constaté que le dégazage des solutions augmentait la valeur du seuil de cavitation. De même, la présence de particules solides, de poussières, et plus précisément de micro-bulles de gaz ou de vapeurs piégés dans les micros crevasses à la surface de ces particules solides et poussières, abaissent également la valeur du seuil de cavitation et favorisent le phénomène.

#### ***1.3.1.7.1.2. Croissance***

Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable. Il existe un autre type de cavitation dit transitoire du fait que les bulles ont une durée de vie très courte, guère plus d'un cycle acoustique. C'est ce type de bulle qui est plus particulièrement étudié.

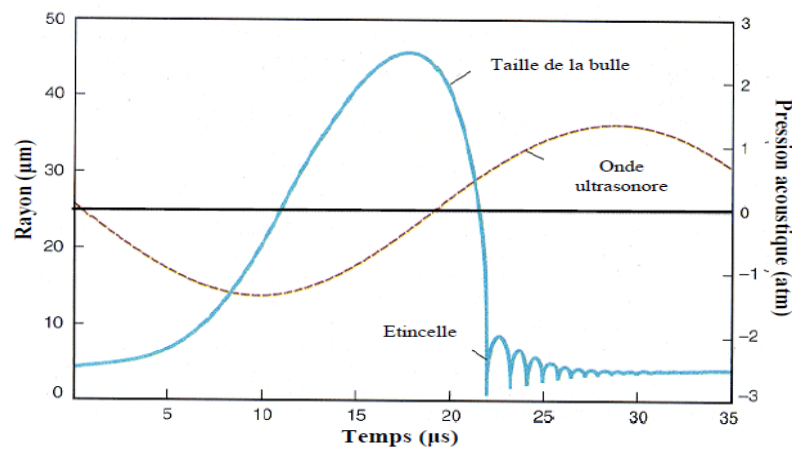
Selon Crum [33], deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille. Lors des phases d'expansion, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que le flux sortant donc globalement, au cours d'un cycle, les bulles croissent, c'est l'effet de surface. L'effet de coquille accompagne l'effet de surface lors de la croissance de la bulle. Ce modèle suppose l'existence d'une couche sphérique de liquide entourant la bulle de cavitation telle une coquille. Le flux d'un

gaz dans un liquide étant proportionnel au gradient de concentration du gaz dissous de part et d'autre de l'interface. Lors des périodes de compression, la couche entourant la cavité s'épaissit et la concentration en gaz au voisinage de la bulle diminue. De ce fait, le flux de diffusion vers l'extérieur augmente. A l'opposé, lorsque la bulle se dilate, l'épaisseur de la coquille diminue et sa concentration en gaz augmente. Le flux de diffusion augmente donc vers l'intérieur. Ce phénomène favorise le transfert de matière entre la bulle de cavitation et le liquide. Associé à l'effet de surface, il décrit le mécanisme de la diffusion rectifiée qui conduit à la croissance de la bulle de cavitation.

### ***1.3.1.7.1.3. Effondrement et sonoluminescence***

Au début de la phase de compression, les bulles de cavitation s'effondrent brutalement. La bulle de cavitation libère toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Quelques auteurs ont entrepris l'observation de la dynamique d'une bulle de cavitation. Elle nécessite des techniques photographiques et/ou l'utilisation d'un laser. Lauterborn et Vogel [34] ont observé les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. Plus récemment, Putterman [35] a déterminé l'évolution du rayon d'une bulle transitoire isolée dans l'eau en présence d'un champ acoustique d'une fréquence de 25 kHz (Figure I.5). Initialement de quelques micromètres, le rayon de la bulle de cavitation croît jusqu'à 45  $\mu\text{m}$  puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle s'effondre sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.

La cavitation acoustique s'accompagne également de l'émission d'un flash lumineux dont le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 190 nm. Selon Hiller et al. [36] qui ont étudié la cavitation stable d'une bulle d'air dans l'eau, la durée du flash lumineux serait inférieure à 50 picoseconde et aurait lieu quelques nanosecondes avant l'implosion.



**Figure I.5.** Evolution du diamètre d'une bulle de cavitation transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz) [35].

### I.3.1.8. Modèles théoriques

Deux grandes théories s'opposent et/ou se complètent pour tenter d'expliquer les phénomènes engendrés par la cavitation ultrasonore et particulièrement la sonoluminescence. Il s'agit de la théorie thermique (la théorie du point chaud) et des théories électriques. Dernièrement, les théories électriques ont été abandonnées car elles ne peuvent pas expliquer tous les phénomènes sonochimiques.

#### I.3.1.8.1. Théorie du point chaud

Les phénomènes mis en jeu lors de la création et l'évolution des bulles de cavitation sont complexes et leurs conséquences sont diverses. De nombreuses hypothèses ont été avancées comme la théorie du point chaud dite "hot spot theory". Cette théorie repose sur l'implosion adiabatique de la bulle de cavitation qui provoque localement une pression et une température extrêmes pendant une durée de l'ordre de  $10^{-6}$  s [32]. Elle suppose que l'effondrement de la bulle est si rapide qu'aucun échange de chaleur n'est possible entre le liquide et le mélange gazeux. A l'aide de modèles théoriques et de données expérimentales, la température et la pression peuvent être évaluée à environ 5000 K et 500 atm au cœur de la bulle lors de l'implosion [37]. Alors que la température de la zone interfaciale située autour des bulles de cavitation est de l'ordre de 1900 K (Figure I.6).

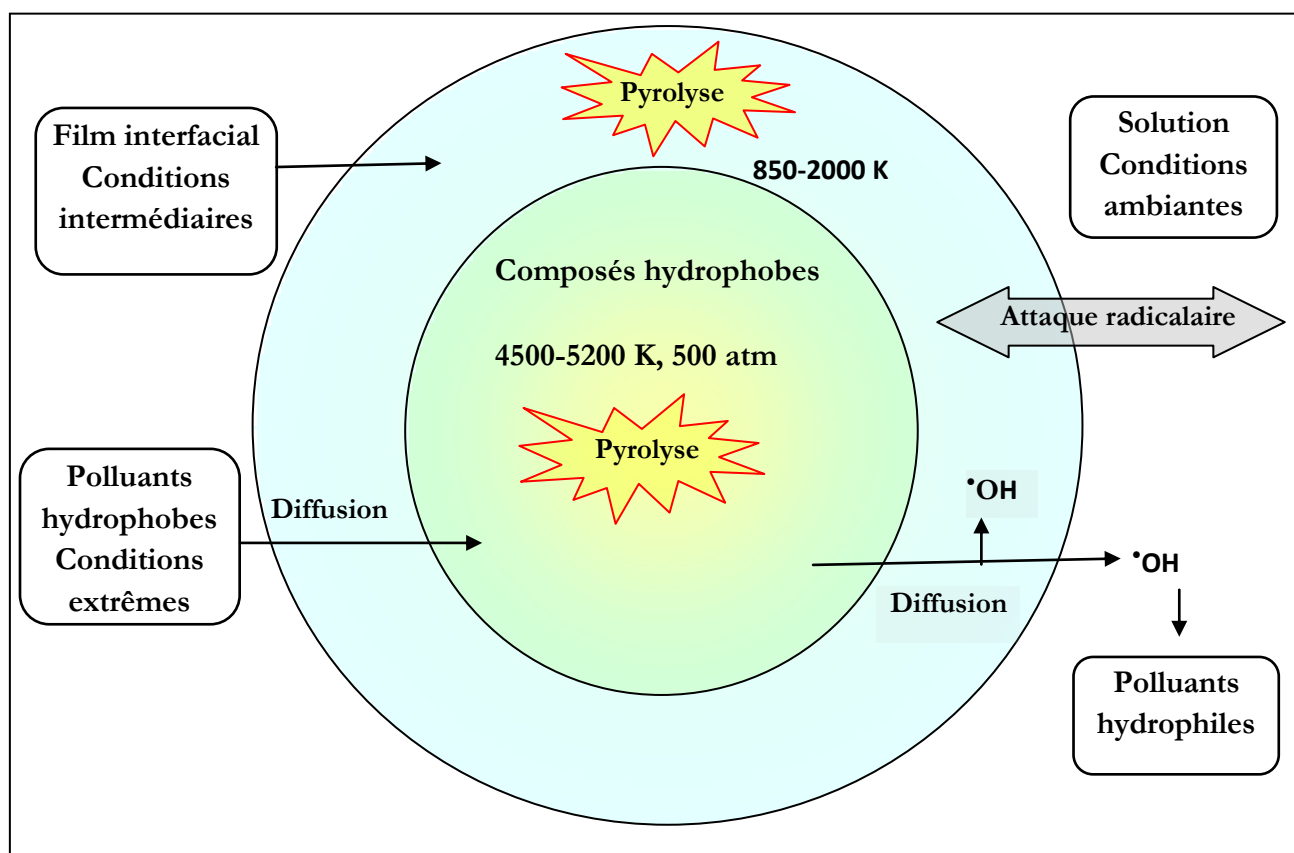


Figure I.6. Les zones de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud.

Cette théorie peut expliquer un grand nombre d'observations :

- La rupture homolytique des liaisons pour produire des espèces radicalaires ou atomiques très réactives,
- La pyrolyse des molécules dans la bulle de cavitation,
- La formation des produits par attaque radicalaire secondaire à l'interface,
- Emission de la lumière (sonoluminescence) lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide due à la recombinaison de radicaux ou d'ions.

#### **I.3.1.9. Paramètres opératoires affectant la cavitation ultrasonore [31]**

Les paramètres opératoires qui affectent la cavitation ultrasonore sont :

- ❖ Intensité ultrasonore (ou puissance acoustique),
- ❖ Viscosité du milieu,
- ❖ Gaz dissous,
- ❖ Pression de vapeur du liquide,
- ❖ Pression hydrostatique,
- ❖ Température,
- ❖ Fréquence ultrasonore.

#### **I.3.1.10. Champs d'application des ultrasons de puissance [31]**

L'émission d'ondes ultrasonores dans un liquide, lorsque la puissance est suffisante, est à l'origine d'effets induits qui se différencient par leur nature : physique ou chimique. Aux phénomènes physiques qui résultent directement de la propagation des ultrasons (pression de radiation, déformation de surface, échauffement du liquide, mouvement d'ensemble) vient s'ajouter un phénomène prépondérant : la cavitation ultrasonore. C'est ce phénomène qui est la cause majeure des effets physiques et chimiques qui accompagnent l'irradiation ultrasonore.

### **I.3.2. EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS DANS L'EAU**

Dans l'eau, qui est le milieu le plus étudié en sonochimie, la transmission d'une onde ultrasonore induit la formation d'espèces radicalaires telles que  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  et des espèces moléculaires comme  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  [38-40]. Lorsque des solutés sont présents en solution aqueuse, soit le soluté peut réagir directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse), soit il peut réagir avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau ( $\text{HO}^\bullet$  par exemple), soit avec les produits de recombinaison de ces radicaux ( $\text{H}_2\text{O}_2$  par exemple).

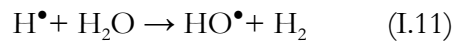
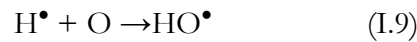
#### **I.3.2.1. Sonolyse de l'eau**

L'effet des ultrasons sur l'eau est très largement décrit dans la littérature [31, 39-45]. Ainsi, sous atmosphère d'oxygène, il est connu que la transmission d'une onde ultrasonore dans l'eau

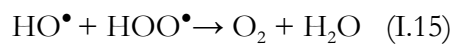
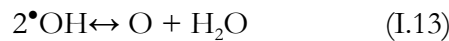
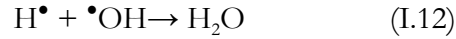
conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , d'hydrogène moléculaire ( $H_2$ ) et de faibles quantités d'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) [37-38, 41, 45-46]. Le mécanisme généralement admis pour rendre compte de la formation de ces produits comporte une première étape de décomposition homolytique des molécules d'eau et d'oxygène dans les bulles de cavitation sous l'effet des hautes températures développées. Les radicaux  $HO^\bullet$ ,  $H^\bullet$  et  $HOO^\bullet$  ainsi que les atomes d'oxygène (O) sont alors formés (Réactions I-5 à I-8) [39-40] :



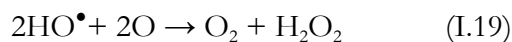
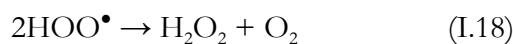
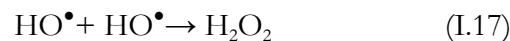
La capture des radicaux  $H^\bullet$  par les atomes et les molécules d'oxygène dans la bulle et à la surface mène à une augmentation de la concentration des radicaux  $HO^\bullet$  et  $HOO^\bullet$  (Réactions I.9 à I.11) [46] :



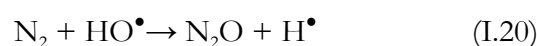
La majorité de ces radicaux va se combiner en phase gazeuse, c'est-à-dire à l'intérieur de la bulle, pour reformer l'eau, l'oxygène et les atomes d'oxygène (Réactions I-12 à I-15) [38, 46] :



Il a été estimé qu'environ 90% des radicaux générés initialement vont se combiner à l'interface de la bulle de cavitation [47]. Les radicaux se trouvent alors refroidis et forment par combinaison les produits finaux :  $H_2$  et  $H_2O_2$  (Réactions I.16 à I.19). La fraction restante des radicaux formés peut diffuser vers la solution [46].



Lorsque de l'eau est irradiée en présence d'air, il se forme, en plus de  $H_2$ ,  $H_2O_2$  et  $O_2$ , de l'acide nitrique  $HNO_3$  et de l'acide nitreux  $HNO_2$  [37-38, 44, 46, 48]. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces produits comporte une première étape d'oxydation de l'azote moléculaire  $N_2$  par les radicaux  $HO^\bullet$  et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions I.20 à I.23) [38] :





L'oxydation du NO par les radicaux HO• et les atomes d'oxygène (O) conduit à la formation de l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> (Réaction I.24) qui à son tour va être oxydé par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour produire de l'acide nitrique (Réaction I.25) [44, 46, 48] :



### I.3.2.2. Sonolyse d'une solution aqueuse renfermant un soluté

Les radicaux présents majoritairement à l'intérieur de la bulle de cavitation sont très réactifs, présentent des durées de vie très brèves et vont conduire principalement à toute une chimie radicalaire à l'intérieur et à la surface de la bulle durant son implosion. Il est admis donc qu'en présence de solutés, des réactions chimiques peuvent se dérouler dans la bulle de cavitation ou dans son voisinage très proche [50, 42]. Il faudra donc considérer deux cas [50, 47, 49] :

- Les solutés qui ne sont pas volatils et qui ne peuvent pas entrer dans la bulle de cavitation. Dans ce cas, ces composés sont oxydés à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution par l'intermédiaire des radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO•, H•) ainsi que l'oxydation par les atomes d'oxygène provenant de la dissociation du dioxygène.
- Les solutés qui sont volatils et pénètrent dans la bulle de cavitation. Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle sont pyrolysés par la haute température générée lors de l'implosion.

### I.3.3. EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc 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 [51].

### I.3.4. EFFETS THERMIQUES

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution [51].

## I.4. PHOTOCHEMIE

### I.4.1. GENERALITES

Le terme photochimie est employé de façon relativement vague. Alors qu'une part importante de cette discipline est effectivement consacrée à l'étude des changements chimiques découlant de l'absorption de lumière par la matière, un certain nombre de processus physiques, qui n'impliquent pas de changement chimique global, appartiennent de fait au domaine du photochimiste. Par exemple, des processus tels que la fluorescence (dans lequel de la lumière est ré-émise par une espèce ayant absorbé une radiation) ou la chimiluminescence (où de la lumière est émise comme "produit" d'une réaction chimique) sont à considérer comme étant de nature photochimique. Même si une distinction arbitraire est parfois faite entre photochimie et photophysique, le caractère commun de ces domaines est la participation d'états excités d'atomes, de molécules ou d'ensembles de ceux-ci dans les processus impliqués. Il est évident que l'absorption et l'émission de radiation par, ou à partir, de ces états concernent aussi bien le spectroscopiste que le photochimiste [52].

Le vocable lumière, utilisé dans les définitions précédentes, mérite lui même d'être précisé. Les radiations impliquées dans des processus de type photochimique, où une excitation électronique, au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitales moléculaires est le plus souvent considérée, appartiennent à un domaine de longueurs d'onde bien plus large que le seul spectre visible. La limite supérieure de ce domaine se situe quelque part dans l'infrarouge proche ( $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$ ); ce dernier s'étendant jusque dans l'ultraviolet lointain et n'étant limité conventionnellement qu'à partir de longueurs d'onde auxquelles la radiation est suffisamment énergétique pour provoquer l'excitation des électrons de couches profondes des atomes (rayons X).

Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont appelées réactions photochimiques. Plus précisément, on peut appeler "photochimiques" toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques des domaines visibles, UV et plus rarement IR. Ces réactions peuvent s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides et aux interfaces.

### I.4.2. PROCÉDES PHOTOCHEMIQUES HOMOGENES

#### I.4.2.1. Procédés basés sur la photolyse

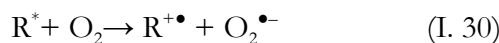
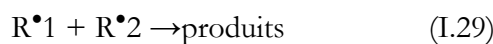
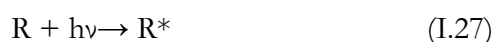
Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène et l'ozone.

##### ❖ *Irradiation UV* [53]

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans

le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons.

Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme le 4-chlorophénol, par exemple. Le rayonnement UV permet tout d'abord d'exciter la molécule organique à traiter (Réaction I.27). Une fois excitée cette molécule peut subir une rupture homolytique d'une liaison pour former des radicaux (Réaction I.28) qui réagissent par la suite avec l'oxygène (Réaction I. 30) ou initier un processus de transfert d'électrons sur la molécule d'oxygène. L'ion radicalaire  $O_2^{\bullet-}$  est connu pour être capable de dégrader les composés aromatiques.



Les vitesses de photooxydation des composés organiques dépendent de l'absorption du milieu, de la vitesse des photons à la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en oxygène dissous. Les lampes les plus couramment utilisées pour la génération de radiations UV sont les lampes à vapeur de mercure à haute, moyenne (émission entre 254 et 400 nm) ou basse (émission à 253,7 nm).

- **UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** [53]

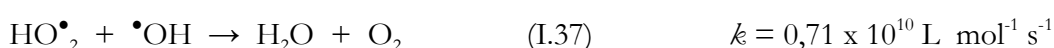
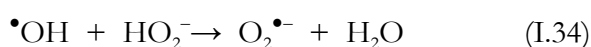
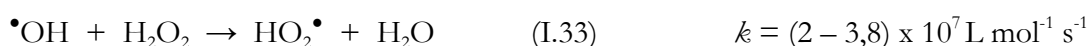
Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

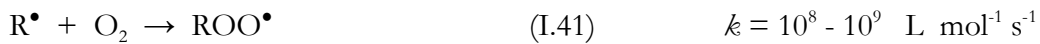
Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux  $\bullet OH$  formés par photon absorbé [54, 55].



Cette production efficace et rapide de radicaux  $\bullet OH$  permet d'initier des mécanismes radicalaires.

Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :





En revanche, le coefficient d'absorption molaire de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est assez faible dans la région UV ( $18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en  $\cdot\text{OH}$  est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction (I.33). Behnajady et al. [54] ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  améliore la dégradation de l'Acid Orange 7. De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

Le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité, ce qui permet de l'installer pour une courte période sur un site donné [56].

## I.5. DECHARGES ELECTRIQUES ET LEURS APPLICATIONS A L'ENVIRONNEMENT

Les procédés mettant en œuvre des décharges électriques font l'objet de nombreuses études dans le domaine de traitement des eaux. Un des principaux avantages de ces procédés est qu'aucune molécule chimique n'y est ajoutée. Ces techniques permettent de produire diverses espèces oxydantes et des rayonnements UV et sont le siège d'autres phénomènes physico-chimiques comme la formation d'ondes de choc. L'efficacité de ces procédés dépend principalement du type de décharge et de la composition de la solution à traiter. Toutefois, l'énergie mise en jeu est relativement importante et les mécanismes dans l'eau sont peu connus.

### **I.5.1. PRINCIPE DES DECHARGES ELECTRIQUES**

Quand une source d'énergie électrique est appliquée entre deux électrodes plongées dans un milieu, dans des temps très courts, ce milieu devient plus ou moins conducteur et une décharge électrique apparaît avec des phénomènes complexes. Cette décharge électrique est généralement caractérisée par une courbe représentant la tension électrique en fonction de l'intensité électrique, qui permet de distinguer plusieurs régimes de décharge.

### **I.5.2. QUELQUES TYPES DE DECHARGES ELECTRIQUES APPLIQUEES EN MILIEU AQUEUX [56]**

Les différents auteurs s'accordent sur le fait que les avantages de l'utilisation des procédés électriques de type décharges électriques (que ce soit dans l'eau, dans l'air à la surface de l'eau, ou simultanément dans l'eau et l'air) sont :

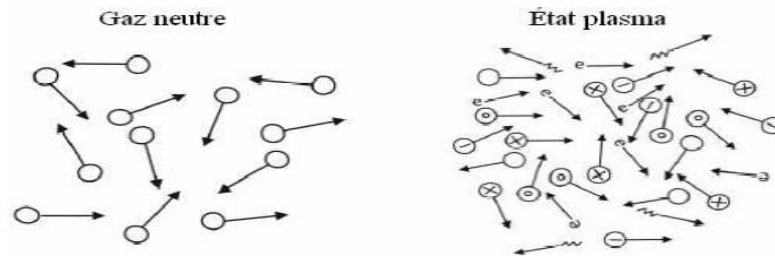
- La production *in situ* d'espèces chimiques très réactives, y compris des molécules et des radicaux, sans avoir besoin d'ajouter des réactifs comme le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ou d'autres composés fortement réactifs ;
- La facilitation et l'amélioration des réactions simultanément dans les deux phases (gazeuse et liquide) grâce, d'une part, au piégeage possible dans une des phases de produits de réaction formés dans l'autre phase, et d'autre part, au transfert d'espèces réactives d'une phase vers l'autre ;
- La possibilité de contrôler les quantités relatives d'espèces réactives à travers l'ajustement des champs électriques et des débits appliqués ;
- L'amélioration des phénomènes de transfert gaz/liquide ;
- La production d'une source de rayonnement ultraviolet et d'ondes de choc ;
- La possibilité de générer des effets catalytiques dans le cas des décharges électriques pulsées, par addition de diverses particules telles que le charbon actif, les zéolites, des photocatalyseurs, des métaux de transition, etc., ou en enduisant ces catalyseurs sur les électrodes.

### **I.5.3. DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR PLASMA**

#### **I.5.3.1. Définition d'un plasma**

Le terme plasma a été introduit pour la première fois en 1928 par le physicien américain Langmuir pour décrire la région centrale d'une décharge électrique. Le plasma définit un milieu partiellement ou totalement ionisé et électriquement neutre comportant des espèces légères qui sont les électrons et des espèces lourdes qui sont constituées par des ions, des molécules, des radicaux et des atomes [57], de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain. Toutes ces espèces sont dans des états électroniques excités ou bien à l'état fondamental (Figure

I.7) donnant lieu à un mélange d'espèces chimiques artificielles, instables et complexes, appelé plasma. Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procurent au plasma des propriétés uniques.



**Figure I.7.** Schéma de la différence entre gaz neutre et plasma.

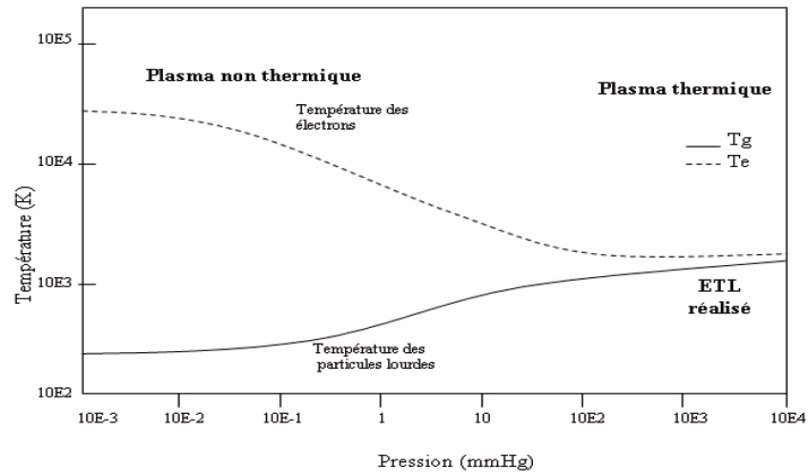
En fonction de la densité des électrons et de leur température (ou énergie), on classe les plasmas selon divers critères :

- Leur état d'ionisation, qui peut aller de très faible (pourcentage d'électrons  $< 0,01\%$ ) à totalement ionisés,
- Les collisions entre les particules, avec des plasmas relevant de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Là encore, on peut les séparer, d'une part en plasmas thermiques où les collisions sont très nombreuses (pression au voisinage de la pression atmosphérique) et l'ionisation due à un effet thermique et d'autre part en plasmas de décharges, où la distance parcourue entre deux collisions est suffisamment importante pour que l'ionisation puisse se faire par collision directe,
- Les plasmas sans interactions, (ou pratiquement sans collisions) où les particules chargées se déplacent sous l'effet de champs électriques et magnétiques (atmosphères où les pressions sont très faibles  $< 0,1\text{ Pa}$ ),
- Les plasmas relativistes, où les vitesses des particules se rapprochent de celle de la lumière,
- Les plasmas très denses et entièrement ionisés, qui se comportent comme des solides ou des liquides (particules submicroniques chargées),
- Les plasmas relevant des statistiques quantiques comme celui de Fermi-Dirac, par exemple un gaz d'électrons.

### I.5.3.2. Classification thermique des plasmas [58]

Au sein du plasma il n'y a pas toujours d'équilibre thermodynamique entre les espèces, mais un état stationnaire dans lequel chaque espèce de particule a une énergie caractérisée par une température  $T_j$ . Les espèces lourdes ont des énergies cinétiques moyennes comparables entre

elles et représentées par la température macroscopique  $T_g$ . En revanche, l'énergie des électrons (représentée par  $T_e$ ) peut être beaucoup plus élevée. Suivant leurs caractéristiques (pression, température, caractéristiques du champ d'excitation), les plasmas sont classés par les industriels en trois catégories (Figure I.8)



**Figure I.8.** Evolution de la température en fonction de la pression des espèces lourdes ( $T_g$ ) et des électrons ( $T_e$ ) [58].

#### ***1.5.3.2.1. Plasmas thermiques*** [57]

- Les plasmas thermiques sont composés essentiellement d'espèces chargées. Ils sont caractérisés par la réalisation de l'équilibre thermodynamique local (ETL) entre les électrons et les espèces lourdes ( $T_e \approx T_g \approx 10^4$  K). Ceci signifie que la température des électrons est sensiblement la même que celles des espèces lourdes (de l'ordre de 5000 K). La pression est en général voisine de la pression atmosphérique ou légèrement supérieure. De tels plasmas sont réalisés par exemple dans les torches ou les pistolets à plasma. Cependant, les plasmas thermiques présentent des inconvénients tels que :
- La nécessité d'utiliser des matériaux réfractaires coûteux résistant à la gamme de température de travail.
- L'usure rapide des électrodes en plasma d'arc.
- La complexité et le coût des installations.

#### ***1.5.3.2.2. Plasmas hors équilibre thermique***

- **Les plasmas non thermiques** [57] sont partiellement ionisés. L'équilibre thermodynamique local n'est pas réalisé. En effet, la température des espèces lourdes présentes dans le système (de l'ordre de 1000 K) est très inférieure à la température des électrons (de l'ordre de 10000 K). Ces plasmas fonctionnent en général sous basse pression (130 à 13000 Pa). Dans ce cas, c'est l'excitation et la réactivité chimique des

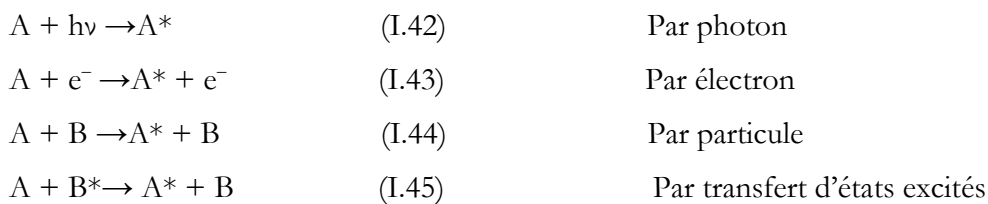
espèces lourdes qui caractérisent le plasma. Ces plasmas se prêtent donc bien aux situations où la thermicité est secondaire (réaction chimiques en phase gazeuse, traitement des surfaces, des liquides...). Ce type de plasma est généralement généré par des décharges «radiofréquences», décharge luminescente et la décharge glissante (Glidarc). L'avantage de ce dernier est la possibilité de générer un plasma à pression atmosphérique tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante : on parle ici de plasma « tiède ».

- **Les plasmas tièdes** [57]: Aux alentours de la pression atmosphérique, l'équilibre thermodynamique local n'est pas rigoureusement réalisé, mais la température macroscopique des gaz demeure proche de l'ambiante. Cette catégorie de plasmas présente un intérêt particulier, du fait qu'ils permettent de modéliser les propriétés thermiques, tout en s'affranchissant des effets de température et surtout parce qu'il est possible de les mettre au contact des liquides.

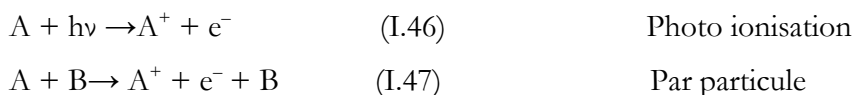
### I.5.3.3. Les différents types de réactions au sein d'un plasma

Les réactions qui peuvent avoir lieu au sein d'un plasma sont de différents types [58].

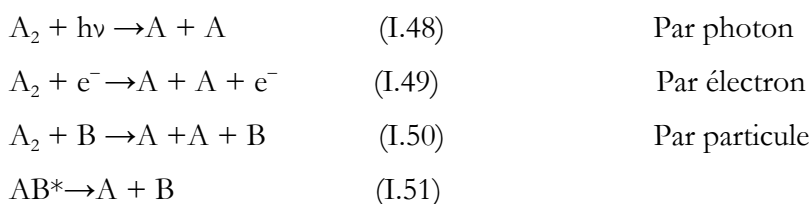
#### ❖ Réactions d'excitation



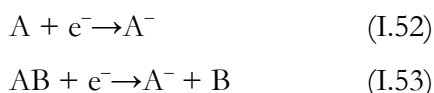
#### ❖ Réactions d'ionisation



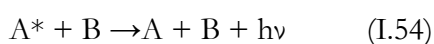
#### ❖ Réactions de dissociation



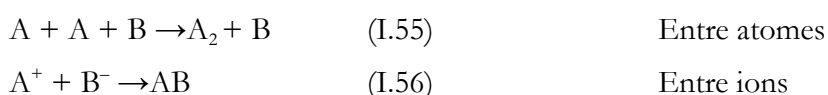
#### ❖ Réactions d'attachement

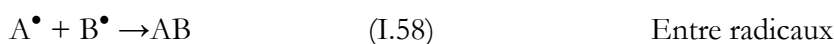


#### ❖ Réactions de désexcitation



#### ❖ Réactions de recombinaison





#### I.5.4. PRESENTATION DE QUELQUES TYPES DE DECHARGE

Du fait de sa définition comme gaz ionisé, un plasma résulte de toute interaction entre la matière gazeuse et un vecteur d'énergie. D'une façon générale, tout transfert d'énergie à un gaz susceptible d'ioniser celui-ci sera source de plasma. Nous allons définir quelques types de décharges électriques qui sont utilisées pour générer un plasma.

##### I.5.4.1. Exemple de plasma thermique [57]

- **L'arc soufflé** : Le gaz plasmagène est soufflé à travers un arc électrique crée entre deux électrodes connectées à un générateur haute tension délivrant un courant d'intensité supérieur à 10 A. Il s'extrait à grande vitesse un plasma dont la température peut dépasser 10000 K. L'intérêt de ce procédé est d'offrir une énergie très élevée et extrêmement concentrée, utilisable pour des opérations de découpage, de soudage et de fusion-projection de métaux réfractaires. Cette décharge est réalisée à pression atmosphérique ou légèrement supérieure.

##### I.5.4.2. Exemple de plasma non thermique

- **Décharge dans l'air au-dessus de la surface de l'eau à traiter [59]** : La production d'espèces réactives par une décharge électrique dans l'air est également mise en évidence par plusieurs auteurs. Lors d'une telle décharge, l'oxygène présent dans l'air est converti en ozone, un oxydant puissant (potentiel d'oxydation de 2,07 V). En plus de l'ozone, il se produit une nombreuse variété d'espèces chimiquement actives  $O^\bullet$ ,  $\bullet OH$ ,  $N^\bullet$ ,  $O_3^*$ ,  $N_2^*$ ,  $N^*$ ,  $OH^-$ ,  $2O^-$ ,  $O^-$ ,  $2O^+$ ,  $2N^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$  dans la zone de décharge. En raison de leurs durées de vie très courtes, beaucoup d'espèces produites se décomposent ou se recombinent (par exemple les  $\bullet OH$  vont former du  $H_2O_2$ ) avant de pénétrer dans le volume du liquide. Les molécules stables comme l'ozone et le peroxyde d'oxygène vont par contre se dissoudre dans la solution. En utilisant une cellule d'essai où la décharge électrique se déroule près de la surface de l'eau, une partie des espèces actives radicalaires produites pourra pénétrer plus ou moins profondément dans l'eau pour détruire des polluants.

Les principaux avantages de cette méthode de décharge dans l'air humide sont :

- 1) La production simultanée de plusieurs oxydants puissants, principalement l'ozone et des radicaux  $\bullet OH$ ;
- 2) L'énergie requise pour générer les décharges dans l'air humide est beaucoup plus faible que dans un liquide.

Le fait de renouveler l'air dans la cellule favorise la production d'ozone durant la décharge. Rappelons que la nature du gaz utilisé (air, azote, argon) dans la cellule joue un rôle essentiel dans le mécanisme de dégradation des polluants.

### I.5.4.3. Les décharges lumineuses

Ce type de décharges a connu historiquement une grande importance car elles constituaient une application de l'étude des plasmas faiblement ionisés hors d'équilibre, relativement simple à mettre en œuvre.

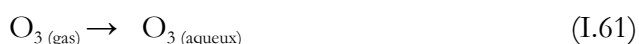
La décharge lumineuse est une décharge autonome dans laquelle la plupart des porteurs de charge sont des électrons produits par émission électronique secondaire.

#### I.5.4.3.1. Composition chimique d'une décharge lumineuse à courant continu

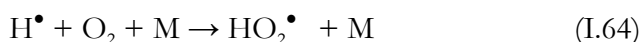
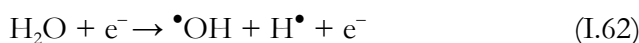
Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma. La spectrométrie d'émission est l'une des méthodes expérimentales utilisée pour déterminer ces espèces, leur nature et leur niveau énergétique. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Nous présentons ci-dessous quelques réactions chimiques envisageables dans la décharge lumineuse à courant continu :

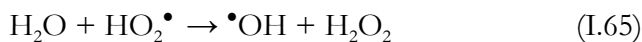
#### ➤ Formation d'ozone O<sub>3</sub>



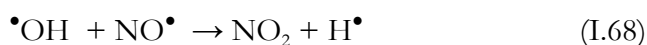
#### ➤ Formation de $\bullet\text{OH}$ et $\text{HO}_2^\bullet$



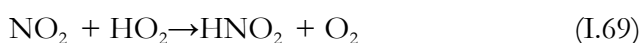
#### ➤ Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



#### ➤ Formation de NO<sub>2</sub>

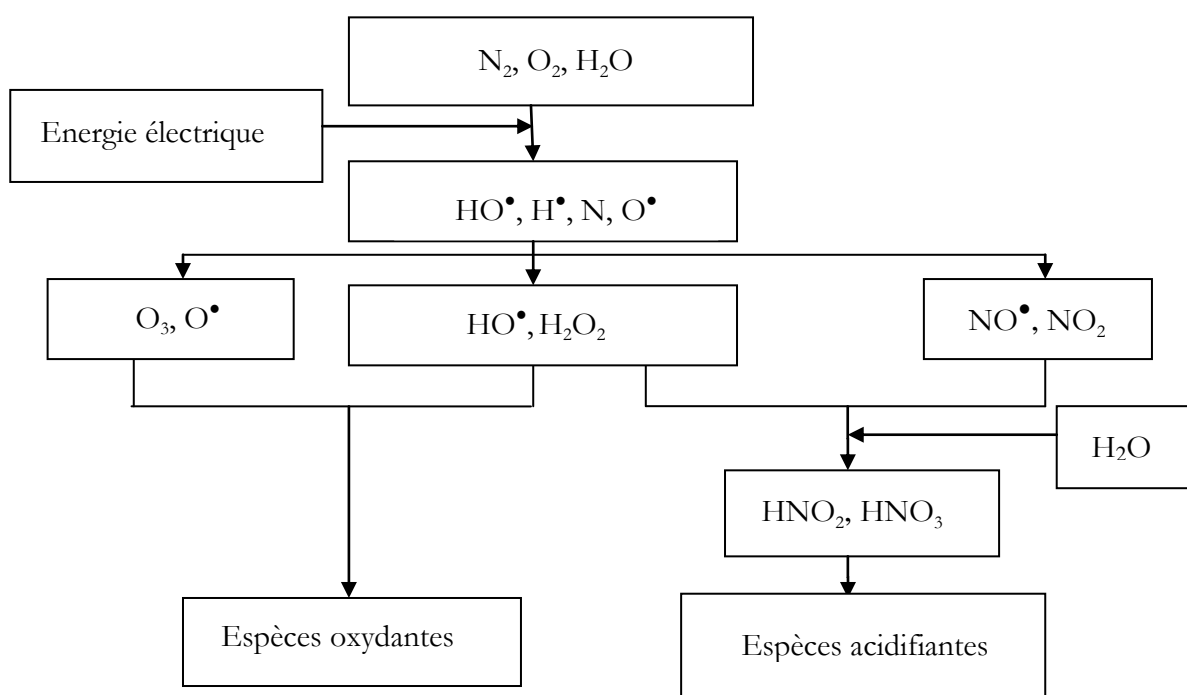


#### ➤ Formation de HNO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>



### I.5.4.3.2. Propriétés chimiques des espèces présentes dans une décharge lumineuse à courant continu

Comme il a été mentionné, dans le cas de la décharge lumineuse à courant continu les espèces actives dérivent de  $O_2$ ,  $N_2$  et  $H_2O$  (Figure I.10). Cette figure montre que les propriétés oxydantes de la décharge sont principalement dues aux radicaux hydroxyles, alors que les radicaux  $NO^\bullet$  sont à l'origine de la formation des espèces à pouvoir acide tels  $HNO_2$  et  $HNO_3$ . Cependant, le potentiel standard moyennement élevé des couples  $HNO_2/NO^\bullet$  et  $NO_3^-/HNO_2$  (1,00 et 1,04 V/ENH respectivement) explique le caractère oxydant de l'ion nitrate. Le radical  $^\bullet OH$  est l'oxydant le plus fort ( $E^\circ (^\bullet OH/H_2O) = 2,85 \text{ V/ENH}$ ) et est responsable des réactions d'oxydation.



**Figure I.9.** Principales espèces moléculaires dans une décharge lumineuse à courant continu [57].

## CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve presque dans tous les domaines et surtout dans le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable [3]. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également

sanitaire car un grand nombre de ces colorants sont toxiques et cancérigènes. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les effluents chargés en colorants synthétiques nécessitent des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont inefficaces. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants par des procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés (POA) sont basés sur la production *in situ* d'un oxydant très puissant, le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), qui possède un pouvoir oxydant supérieur 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.

Cette revue bibliographique nous a mené à réaliser une étude pour l'élimination d'un colorant anthraquinonique modèle, l'Acid Blue 25, par ultrasons, par des procédés photochimiques homogènes ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{UV}/\text{IO}_4^-$ ) et par plasma non thermique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MSN encarta ([http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia\\_761557540/colorants.html](http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html)).
- [2] Encyclopedia Universalis, DVD, 2007 Version 12.
- [3] E. Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [4] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, 1993, Culture et technique.
- [5] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The (Penetrate Testing) PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome (<http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn105/idn105.htm>).
- [6] H. L. Needles, Textile fibres, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey. 1986.
- [7] J. J. Donzé, Colorants textiles, Chimie organique, Technique de l'ingénieur, K 350, 2008.
- [8] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, January 2000, Volume 1.
- [9] T. Kurbus, Y. M. Slokar, A. M. Le Marechal, The study of the effect of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphonyl dye : part II. Dyes and Pigments, 54, (2002) 67-78.
- [10] G. Crini, P. M. Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [11] A. Gaid, Traitement des eaux usées résiduelles, Techniques de l'Ingénieur, C 5 220v2, 2008.
- [12] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. J. Arudi, A. B. Ross, Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14, (1985) 1041-1100.
- [13] G. V. Buxton, C. L. Grennstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O•) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17, (1988) 513-886.

- [14] W. R. Haag, C. C. D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 26, (1992) 1005-1013.
- [15] J. Stahelin, J. Hoigné., Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16, (1982) 676-681.
- [16] J. Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment and Examination*, 23, (1974) 234-243.
- [17] J. Pignatello, Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$  catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26, (1992) 944-951.
- [18] S. H. Gau, F. S. Chang, Improves Fenton method to remove recalcitrant organic in landfill leachate. *Water Science and Technology*, 34, (1996) 455-462.
- [19] W. G. Kuo, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26, (1992) 881-886.
- [20] I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio, D. Perez-Bendito, Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research*, 31, (1997) 1985-1995.
- [21] E. Brillas, R. Saulea, J. Casado, Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and peroxi-Coagulation processes. *Journal of The Electrochemical Society*, 3, (1998) 759-765.
- [22] M. A. Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant: application to herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, (2000). 475-482.
- [23] F. J. Rivas, F. J. Beltran, J. Frades, P. Buxeda, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35, (2001) 387-396.
- [24] A. Goi, M. Trapido, Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study. *Chemosphere*, 46, (2002) 913-922.
- [25] E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, M. A. Oturan, Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1; (2003) 38-44.
- [26] E. Guivarch, N. Oturan, M. A. Oturan. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environmental Chemistry Letters*, 1, (2003) 165-168.

- [27] E. Guivarch, M. A. Oturan, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire? Application du procédé électro-Fenton. *L'Actualité chimique*, 277-278 (2004) 65-69.
- [28] M. C. Edelahí, Contribution à l'étude de la dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer : application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [29] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, editors, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1985.
- [30] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, (1999) 51-59.
- [31] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie*, Techniques de l'ingénieur, AF 6310, 2008.
- [32] K. S. Suslick. *Ultrasound : its chemical, physical and biological effects*, VCH Publisher, New York, 1988.
- [33] L. A. Crum, Rectified diffusion. *Ultrasonics*, 22, (1984) 215-223.
- [34] W. Loterborn, A. Vogel, Modern optical techniques in fluid mechanics. *Annual Review of fluid. Mechanics*, 16, (1984) 223-244.
- [35] S. J. Putterman, Sonoluminescence - Sound into light. *Scientific American*, 272, (1995) 32-37.
- [36] R. Hiller, S. J. Putterman, B. Barber, Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence. *Physical Review Letters*, 69, (1992) 1182-1184.
- [37] Y. G. Adewugi, *Sonochemistry : environmental science and engineering*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, (2001) 4681-4715.
- [38] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants. *Advances in Sonochemistry*, 6, (2001) 91-109.
- [39] T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry : Use of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2002.
- [40] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy. *Sonochemistry : Science and Engineering*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, (1999) 1215-1249.
- [41] Y. G. Adewuyi, *Sonochemistry in environmental remediation 2 : heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water*. *Environmental Science and Technology*, 39, (2005) 8557-8570.
- [42] K. S. Suslick, *Sonoluminescence and Sonochemistry*. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Third Edition, Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.

- [43] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, (1997) 295-300.
- [44] R. Kidak, N. H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 137, (2006) 1453-1457.
- [45] Y. Jiang, C. Pétrier, T. D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, (2006) 415-422.
- [46] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 981-987.
- [47] 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. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, (2009) 593-598.
- [48] I. Gultekin, N. H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A : the operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 524-529.
- [49] H. Monnier, A. M. Wilhelm, H. Delmas. The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Science*, 54, (1999) 2953-2961.
- [50] J. E. Moser, Cours Photochimie I, Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, section de chimie et génie chimique, 2004-2005.
- [51] V. Flotron, 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 Thèse de Doctorat, Institut national agronomique Paris-Grignon, 2004.
- [52] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93, (1993) 671-698.
- [53] R. Venkatadri, R. W. Peters, Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10, (1993) 107-149.
- [54] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7(AO 7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. *Chemosphere*, 55, (2004) 129-134.
- [55] R. M. Miller, G. M. Singer, J. D. Rosen, R. Bartha, Photolysis Primes Biodegradation of Benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology*, 54, (1988) 1724-1730.
- [56] H. L. Vinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, université de Poitiers, 2009.

- [57] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [58] T. Beyram, Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc), Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et université de Tunis, 2012.
- [59] T. H. Dang, Etude des Décharges Electriques dans l'eau et Application à l'Élimination de Polluants et Optimisation du Rendement Energétique, Thèse de Doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 2010.

## CHAPITRE II

# DEGRADATION DE L'“ACID BLUE 25” EN PHASE AQUEUSE PAR ULTRASONS (1700 kHz) : COMBINAISONS ULTRASONS/Fe(II) ET ULTRASONS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

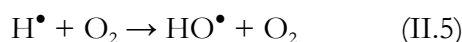
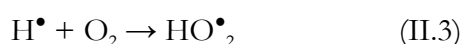
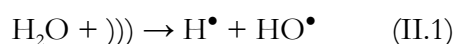
### RESUME

Dans ce travail, la dégradation sonochimique d'un colorant anthraquinonique, C.I. Acid Blue 25 (AB25), en phase aqueuse en utilisant un réacteur ultrasonore opérant à une fréquence de 1700 kHz et une puissance de 14 W a été étudiée. L'efficacité sonochimique du réacteur a été évaluée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de peroxyde d'hydrogène. Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse et reflètent les effets sonochimiques de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence. L'effet des conditions opératoires telles que la concentration initiale de l'AB25, la fréquence, la température de la solution et le pH sur la dégradation du colorant a été étudié. De plus, l'influence de l'addition de sels sur la dégradation du colorant a été examinée. La vitesse de dégradation de l'AB25 dépend de la concentration initiale en colorant, du pH et de la température. L'addition de sels favorise la dégradation du colorant. Les expériences réalisées en utilisant les eaux distillée et naturelle montrent que la dégradation est plus efficace dans l'eau naturelle par rapport à l'eau distillée. Pour améliorer l'efficacité de la dégradation de l'AB25, des expériences combinant les ultrasons et le Fe(II) ou le peroxyde d'hydrogène ont été réalisées. Le Fe(II) engendre la dissociation du peroxyde d'hydrogène produit par ultrasons conduisant à la formation des radicaux HO• qui accélèrent la dégradation du colorant. La combinaison des ultrasons avec le peroxyde d'hydrogène est une option prometteuse pour augmenter la production des radicaux libres. La concentration du peroxyde d'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le perfectionnement de la dégradation par le procédé combiné. La DCO de la solution aqueuse d'AB25 n'est pas complètement éliminée sous l'action des ultrasons seuls même après une longue durée de traitement (16 heures). Les résultats de ce travail montrent que les procédés ultrasons/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ultrasons/Fe(II) sont efficaces pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses par l'irradiation ultrasonore de haute fréquence.

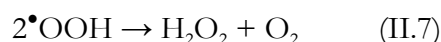
**Mots clés :** Ultrasons, Acid Blue 25, Dégradation, Ultrasons/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ultrasons/Fe(II).

## INTRODUCTION

Les irradiations ultrasonores ont connu un intérêt considérable en tant que procédé d'oxydation avancé. Le passage d'onde ultrasonore à travers un liquide induit des processus physiques et chimiques. Sous l'influence d'un champ acoustique, des bulles sont générées à partir de nucléi de gaz existant dans les liquides. Ces bulles oscillent d'une manière non linéaire, et dans des conditions expérimentales spécifiques, s'effondrent violemment pour générer des températures et des pressions élevées [1, 2]. L'implosion des bulles de cavitation est suffisamment violente pour générer des températures et des pressions localisées de l'ordre de 5000 K et des centaines d'atmosphères respectivement [3, 4]. Les températures et les pressions extrêmement élevées atteintes lors de l'effondrement des bulles de cavitation dans les solutions aqueuses conduisent à la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radicaux hydroxyles et en atomes d'hydrogène, et avec les autres espèces présentes ( $O_2$  et  $H_2O$ ), divers autres radicaux peuvent être formés (réactions (II.1) - (II.5)) [5, 6].



En l'absence de soluté, ces radicaux primaires formés par la sonolyse se recombinent pour former du peroxyde d'hydrogène qui est libéré dans le milieu réactionnel (réactions II.6 et II.7).



Toutefois, lorsque la sonolyse de la solution aqueuse est effectuée en présence de composés organiques, un certain nombre de processus chimiques peut se produire, en fonction de la nature physico-chimique du soluté [7].

Selon la théorie du point chaud, les réactions sonochimiques peuvent se produire dans trois régions [6] : (i) l'intérieur de la bulle de cavitation où les molécules volatiles et hydrophobes sont dégradées par des réactions pyrolytiques, (ii) la région interfaciale bulle-liquide où les réactions avec le radical hydroxyle sont prédominantes et (iii) le liquide où les radicaux libres, qui migrent de l'interface bulle-liquide vers le liquide, engendrent des réactions sonochimiques secondaires.

Les colorants synthétiques sont couramment employés dans les industries du textile, de l'agro-alimentaire, de produit de beauté et d'impression. Les usines produisent des effluents

contenant des composés colorés qui posent de sérieux problèmes écologiques et peuvent causer des effets chroniques sur les organismes dépendant du temps d'exposition et de la concentration du colorant [8]. Les colorants sont fortement visibles ce qui signifie que des concentrations aussi basses que 0,005 ppm capturent l'attention du public et des autorités [9]. Les colorants absorbent la lumière du soleil entrant dans l'eau et peuvent ainsi surseoir la croissance des bactéries et gêner la photosynthèse en milieux aquatiques [10]. Il existe plusieurs variétés structurales de colorants [11-13]. Les trois groupes de colorants les plus généralement utilisés sont les azoïques, les anthraquinones et les phtalocyanines [14, 15].

Diverses méthodes sont développées pour l'enlèvement des colorants synthétiques des eaux et des eaux usées pour diminuer leur impact sur l'environnement. Le traitement incomplet des rejets des industries utilisant des colorants mène à une contamination de l'environnement. Une stratégie prometteuse pour le traitement de ces rejets est l'utilisation des procédés d'oxydation avancés (POA), qui sont basés sur la production des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), qui peuvent oxyder les contaminants. Les dernières années ont fait apparaître un intérêt considérable pour l'application des ultrasons comme un procédé d'oxydation avancés pour le traitement des polluants dans l'eau. À notre connaissance, aucun travail sur la dégradation des colorants par les ultrasons de très hautes fréquences ( $> 1 \text{ MHz}$ ) n'a été effectué auparavant. Cette fréquence (1700 kHz), réputée inefficace, est testée dans l'objectif d'introduire les ultrasons de très haute fréquence dans le domaine de l'enlèvement des colorants présents dans les effluents industriels et d'augmenter l'application des ultrasons à haute fréquence dans le domaine de la protection de l'environnement.

Les objectifs de ce travail ont porté, dans un premier temps, sur l'étude de l'efficacité sonochimique d'un réacteur à ultrasons de très haute fréquence. L'efficacité sonochimique du réacteur a été évaluée par la méthode calorimétrique et trois méthodes dosimétriques (la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de peroxyde d'hydrogène). Dans la deuxième partie, l'étude de la dégradation sonochimique d'un colorant anthraquinonique modèle, l'Acid Blue 25 (AB25), en solution aqueuse par des ultrasons de très haute fréquence (1700 kHz) est réalisée. Les colorants anthraquinoniques représentent la deuxième classe la plus importante des colorants commerciaux après les composés azoïques et sont principalement employés pour teindre la laine, le polyamide et le cuir. L'AB25 est choisi en raison de ses larges applications connues (laine, nylon, soie, papier, encre, aluminium, détergent, bois, fourrure, produits de beauté) et il sert souvent comme un composé modèle pour l'enlèvement des colorants anthraquinoniques en phases aqueuses. L'effet des différents paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la fréquence, le pH de la solution et la température sur la dégradation sonochimique de l'AB25 est évalué. Aussi, l'influence de l'ajout de divers additifs tels que les sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NaHCO}_3$ ),  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  est examinée. La vitesse de

dégradation de l'AB25 dans l'eau naturelle contenant des espèces minérales est comparée à celle obtenue dans l'eau distillée. L'abattement de la matière organique de la solution aqueuse d'Acid Blue 25 a été évalué par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

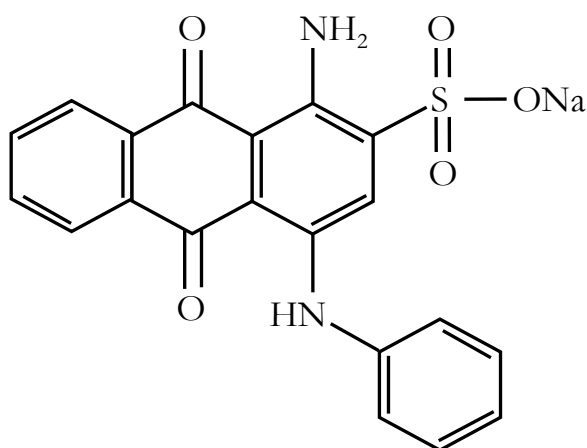
## II.1. MATERIEL ET METHODES

### II.1.1. REACTIFS

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) : produit de Riedel de Haën.
- Acide sulfurique (pureté 96-98% ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol ; densité de 1,84) : produit de Biochem Chemopharma.
- Chlorure de sodium (pureté 99,5% ; formule moléculaire : NaCl ; poids moléculaire : 58,44 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- Sel de Mohr (pureté 99% ; formule moléculaire :  $Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$  ; poids moléculaire 392,14 g/mol) : produit de Panreac.
- Ammonium molybdate tétrahydraté (pureté 99% ; formule moléculaire  $(NH_4)_6 Mo_7 4H_2O$  ; poids moléculaire : 1235,86 g/mol) : produit d'Aldrich.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- Sulfate ferreux (pureté 99% ; formule moléculaire :  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ; poids moléculaire 278,01 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Peroxyde d'hydrogène (pureté 30 % (w/w) ; formule moléculaire :  $H_2O_2$  ; poids moléculaire 34 g/mol) : produit de Merck.
- Dichromate de potassium (pureté 99,5 % ; formule moléculaire :  $K_2Cr_2O_7$  ; poids moléculaire 294,18 g/mol) : produit de Fluka.
- Sulfate de Mercure (pureté 99,5% ; formule moléculaire :  $HgSO_4$  ; poids moléculaire : 296,68 g/mol) : produit de Merck.
- Sulfate d'Argent (pureté 99,5% ; formule moléculaire :  $Ag_2SO_4$  ; poids moléculaire : 311,08 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich
- Chlorure de calcium (pureté 100% ; formule moléculaire :  $CaCl_2$  ; poids moléculaire : 110,99 g/mol, produit de Sigma-Aldrich)

- Hydrogénocarbonate de sodium (pureté 99-100 % ; formule moléculaire  $\text{NaHCO}_3$  ; poids moléculaire : 84,01 g/mol) : produit de Panreac.
- Acid Blue 25 : L'Acid Blue 25 (AB25) est un colorant anionique soluble dans l'eau qui appartient à la classe chimique anthraquinone (formule générale  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$ , poids moléculaire 416,39 g/mol) (Figure III.1). Il est largement utilisé pour colorer le papier, le nylon, l'aluminium et les détergents.

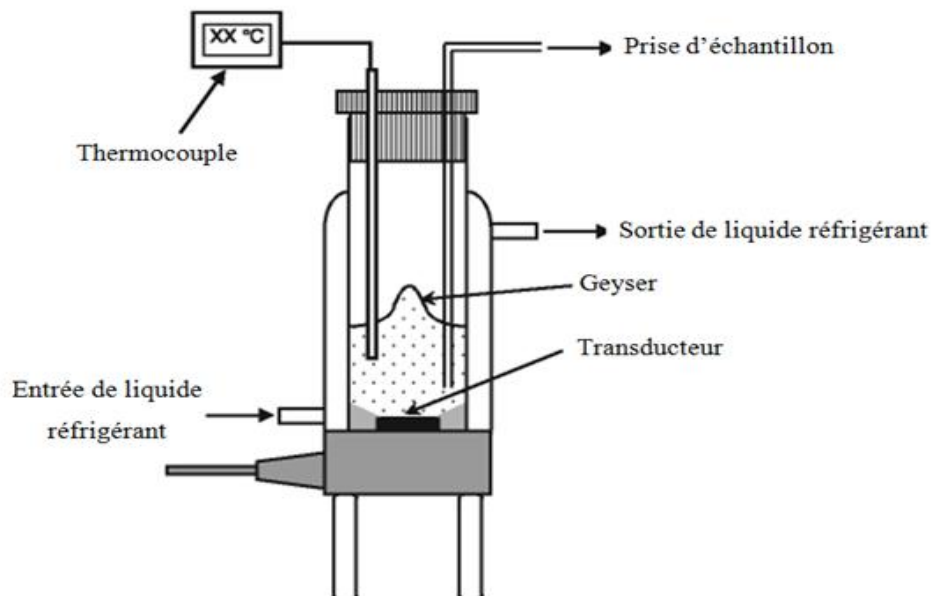


**Figure II.1.** Structure chimique de l'Acid Blue 25.

### II.1.2. MATERIEL

Le matériel utilisé dans cette étude est présenté sur la Figure II.2. Il s'agit d'un réacteur à double enveloppe cylindrique en verre de 215 mL de volume, permettant le refroidissement du milieu et qui permet de maintenir la température constante au cours de toutes les manipulations. Les irradiations ultrasonores à 1700 kHz sont produites à l'aide d'un générateur à haute fréquence équipé d'une céramique piézoélectrique de 2 cm de diamètre, montée à la base du réacteur. La puissance acoustique absorbée dans le réacteur (14 W) est mesurée en utilisant la méthode calorimétrique standard [16].

Les prises d'échantillons pour l'analyse des produits en solution ont été réalisées par pipetage d'une aliquote de solution pendant des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration des espèces au cours de sonolyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY 6405). La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm, respectivement. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées.



**Figure II.2.** Schéma du réacteur ultrasonore opérant à très haute fréquence (1700 kHz).

### II.1.3. METHODES

La quantification de la production des espèces oxydantes par les ondes ultrasonores est déterminée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de  $H_2O_2$ .

Pour la dosimétrie KI, les solutions ont été préparées par dissolution d'iodure de potassium (KI) dans l'eau distillée (0,1 M) et agitées jusqu'à dissolution complète. L'application des ultrasons à une solution de KI engendre la formation de  $I_3^-$ . L'absorbance des ions  $I_3^-$  formés au cours de la sonolyse est mesurée à 352 nm (coefficient d'extinction = 26000 L/mol cm) [17].

La solution de Fricke est préparée en mélangeant  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$  (1 mM),  $H_2SO_4$  (0,4 M) et NaCl (1 mM) dans l'eau distillée. La solution obtenue est irradiée par ultrasons et l'absorbance de  $Fe^{3+}$  formé dans cette solution est déterminée à une longueur d'onde maximale de 304 nm (coefficient d'extinction = 2197 L/mol cm) [17].

Les concentrations du peroxyde d'hydrogène ont été déterminées en utilisant la méthode iodométrique [18]. L'ion iodure ( $I^-$ ) réagit avec le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) pour former l'ion triiodure ( $I_3^-$ ) qui absorbe fortement à 352 nm (coefficient d'extinction = 26000 L/mol cm). Pour éviter la perte de  $H_2O_2$  formé par décomposition, le dosage doit être réalisé immédiatement après le prélèvement. L'analyse de  $H_2O_2$  produit est réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200  $\mu$ L d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20  $\mu$ L de heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance.

Toutes les expériences ont été répétées au moins trois fois.

Dans la deuxième partie les solutions d'Acid Blue 25 (AB25) ont été préparées par dissolution du colorant dans l'eau distillée à la concentration désirée. Les expériences de la dégradation sonochimique d'AB25 sont effectuées dans des conditions isothermes (20 °C) en employant un volume constant de solution (100 mL). Des échantillons sont prélevés de la solution et les concentrations sont déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405) à 602 nm.

La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode présentée par Thomas et Mazas [19] en utilisant le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) comme oxydant dans un milieu fortement acide ( $H_2SO_4$ ). L'oxydation a été effectuée en présence d'un catalyseur d'oxydation ( $Ag_2SO_4$ ) et en présence d'ions  $Hg^{2+}$  pour complexer les ions chlorures ( $Cl^-$ ).

## II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

### II.2.1. CARACTERISATION DU REACTEUR ULTRASONORE

Plusieurs techniques indirectes sont généralement utilisées pour estimer l'efficacité sonochimique d'un réacteur ultrasonore. Parmi ces méthodes, la mesure de la puissance électrique délivrée par le générateur, la mesure de la pression acoustique par hydrophone et la méthode calorimétrique [17, 20, 21]. Cette dernière est la plus couramment utilisée en sonochimie pour évaluer la puissance acoustique dissipée dans les sonoréacteurs.

Les céramiques piézo-électriques transforment l'énergie électrique en énergie mécanique : c'est l'énergie acoustique. L'efficacité de la transformation énergétique ne dépend pas uniquement de l'équipement lui-même mais aussi de la température, la pression statique, l'amplitude et la nature du milieu (viscosité, tension de surface, concentration en particules solides en suspension) [22].

L'énergie acoustique délivrée dans le milieu liquide ne peut être mesurée à partir de la quantité d'énergie électrique dépensée pour produire les vibrations acoustiques, car une partie de cette énergie peut être absorbée par effet de joule dans le transducteur. Comme la totalité de l'énergie ultrasonore transmise au liquide est convertie en chaleur, la puissance transférée peut être mesurée par la méthode calorimétrique.

La puissance calorimétrique est mesurée par l'enregistrement de l'augmentation de la température du liquide au cours du temps [22] :

$$P_{th} = m C_p \frac{dT}{dt} \quad (II-1)$$

avec :

$P_{th}$  : puissance thermique (W),

$m$  : masse de l'eau dans le réacteur (kg)

$C_p$  : capacité calorifique massique de l'eau (J/kg K),

T : température du milieu (K),

t : temps (s).

Pour un système idéal, le réacteur doit être isolé pour prévenir tout transfert de chaleur vers l'extérieur, mais il a été montré qu'un système adiabatique n'est pas nécessaire pour mesurer la puissance calorimétrique [22].

Les dosimétries chimiques permettent de quantifier directement l'efficacité de production des espèces oxydantes [17,21]. Elles sont basées sur des réactions chimiques telles que l'oxydation de l'ion iodure en iode, l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , l'oxydation de l'acide téréphtalique en milieu basique et l'estimation de la production de l'acide nitrique, de l'acide nitreux ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'eau [23].

### II.2.1.1. Mesure calorimétrique

Le but de cette méthode est de mesurer l'échauffement global de la solution pour calculer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer la puissance acoustique globale reçue. Les mesures de puissance calorimétrique s'effectuent sans le fonctionnement du système de réfrigération. La puissance calorimétrique est calculée à partir de l'enregistrement de l'évolution de la température du volume réactionnel en fonction du temps. Cette évolution de température n'est enregistrée que pendant le laps de temps où les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables, c'est-à-dire pendant les premières minutes d'irradiation ultrasonore (3 minutes). Dans cette étude, une puissance électrique de 22 W est fournie par le générateur et les résultats obtenus sont présentés sur les Figures II.3 et II.4.

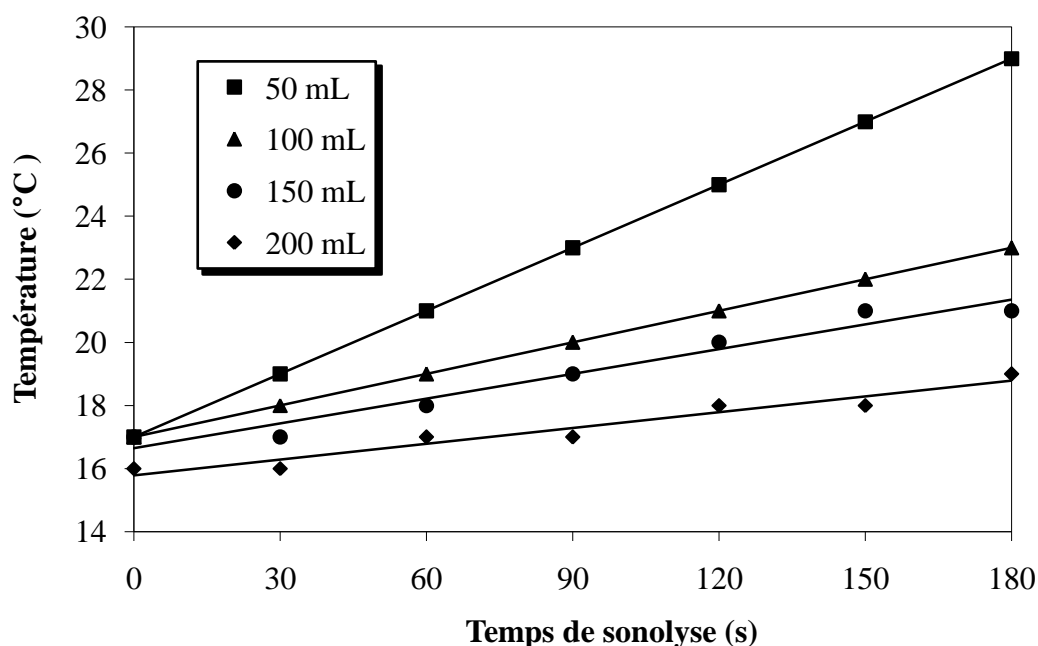
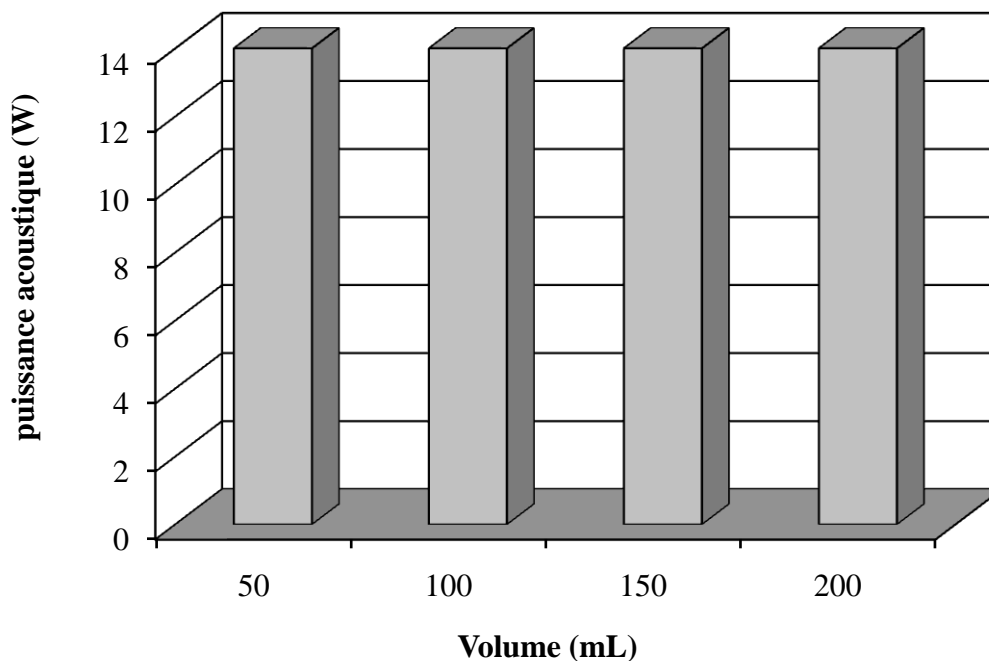


Figure II.3. Détermination de la puissance acoustique pour divers volumes

L'évolution de la puissance acoustique en fonction du volume d'eau irradiée est présentée sur la Figure II.4. Les résultats de cette figure montrent que le volume n'a pas d'influence sur la puissance acoustique dans l'intervalle étudié. La puissance acoustique pour les quatre volumes étudiés est égale à 14 W.



**Figure II.4.** Evolution de la puissance calorimétrique en fonction du volume.

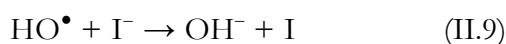
### II.2.1.2. Génération des espèces oxydantes

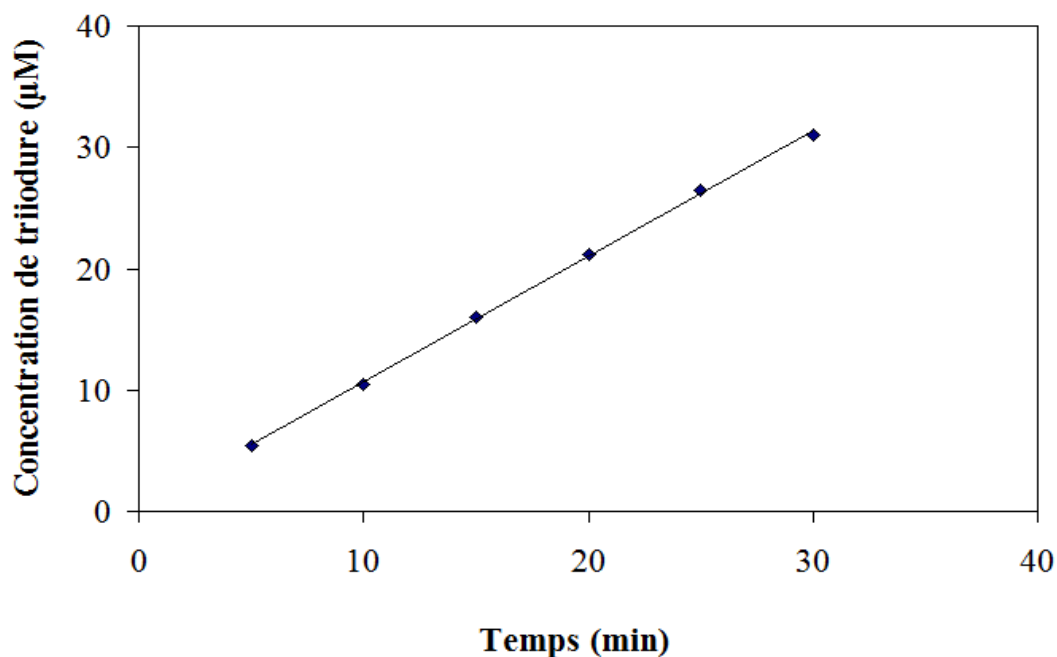
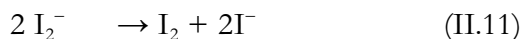
La production d'espèces oxydantes par les ondes ultrasonores est déterminée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### II.2.1.2.1. Dosimétrie KI

L'oxydation de l'ion iodure a lieu en phase liquide avec les espèces oxydantes formées dans les bulles de cavitation qui sont diffusées vers la solution. Cette réaction, mise au point par Weissler [24, 25], est actuellement très répandue pour quantifier les effets sonochimiques.

Dans la dosimétrie de KI, les radicaux hydroxyles HO• réagissent avec les ions iodure pour former I<sub>2</sub><sup>-</sup>. Comme les ions iodure sont en excès dans la solution, I<sub>2</sub><sup>-</sup> réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions triiodure (I<sub>3</sub><sup>-</sup>). La formation des ions triiodure en fonction du temps durant la sonication de 100 mL de solution de KI (0,1 M) pour une puissance acoustique de 14 W est présentée sur la Figure II.5.a. La formation des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivantes [17] :



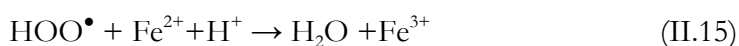
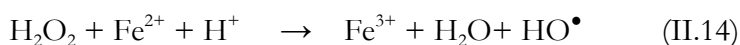
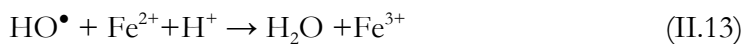


**Figure II.5.a.** Quantité des ions triiodure formés en fonction du temps de sonolyse (Conditions :  $V = 100\text{ml}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$  ; concentration de  $\text{KI} = 0,1\text{ M}$  ;  $f = 1700\text{kHz}$  ;  $P_a = 14\text{ W}$ )

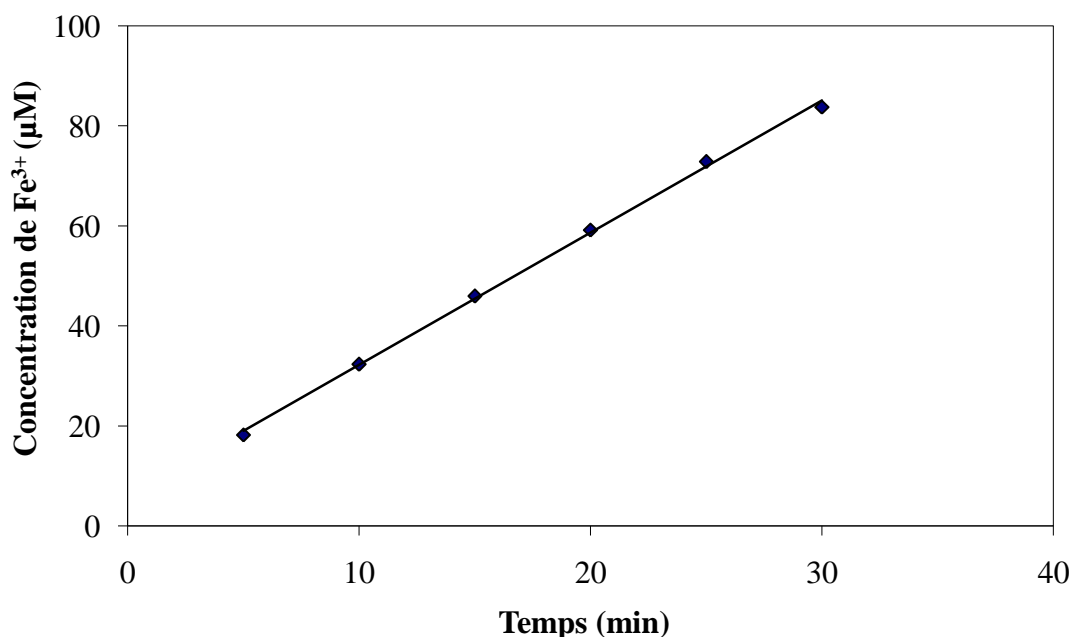
L'expérience réalisée dans cette partie a montré que la concentration de  $\text{I}_3^-$  évolue de manière linéaire avec le temps durant 30 minutes de sonolyse montrant une cinétique d'ordre zéro. La quantité de triiodure produit après 30 min de sonolyse est de  $31,04\ \mu\text{M}$ .

#### II.2.1.2.2. Dosimétrie de Fricke

Dans la dosimétrie de Fricke, l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  et par  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  (Réactions II.13 à II.15). L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en solution absorbe à une longueur d'onde de  $304\text{ nm}$  ( $\epsilon = 2197\text{ L/mole cm}$ ) [17].



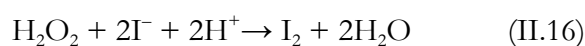
L'évolution de la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la Figure II.5.b. Cette figure montre que la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  produite durant la sonolyse de la solution de Fricke augmente linéairement en fonction du temps. Pour un temps d'irradiation de 30 min, la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  formée est de  $83,75\ \mu\text{M}$ .



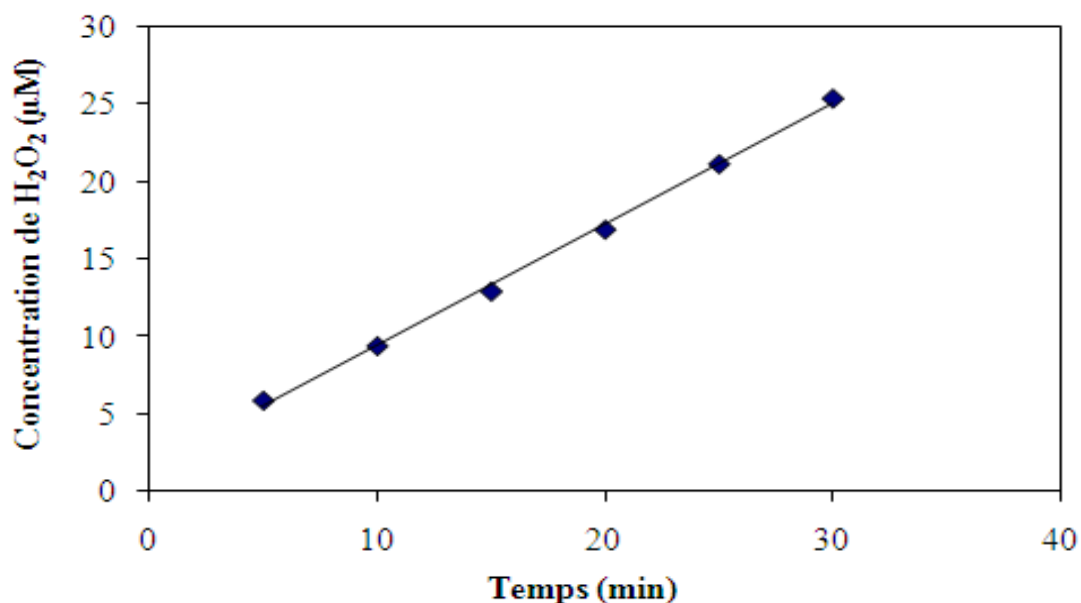
**Figure II.5.b.** Formation de Fe<sup>3+</sup> en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke  
(Conditions : V= 100 mL; T= 20±1°C ; f=1700kHz ; Pa=14 W)

### II.2.1.2.3. Production de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La production d'espèces peroxydées permet également de déterminer l'efficacité du réacteur à ultrasons pour la production des radicaux hydroxyles par la sonolyse de l'eau. Les composés peroxydés sont dosés par la méthode iodométrique. Cette technique, très largement utilisée, est basée sur l'oxydation d'une solution d'iodure de potassium [26, 18]. L'oxydation des ions iodures I<sup>-</sup> par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation de l'iode (réaction II.16). En présence d'un excès de I<sup>-</sup>, I<sub>2</sub> réagit avec I<sup>-</sup> pour former les ions tri-iodures I<sub>3</sub><sup>-</sup> selon la réaction (II-17) susceptibles d'être dosés spectrophotométriquement à 352 nm (ε= 26300 L/ mol cm). Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) produit pendant la sonolyse, réagit très lentement avec les ions I<sup>-</sup>. Cependant, en présence d'hepta-molybdate d'ammonium, qui est un catalyseur, il réagit rapidement selon la réaction (II-16) [27].



La formation de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durant la sonolyse est présentée sur la Figure II.5.c. La concentration de peroxyde d'hydrogène augmente linéairement en fonction du temps de sonolyse, montrant une cinétique d'ordre zéro. La vitesse de formation de peroxyde d'hydrogène est 0,853 µM/min.



**Figure II.5.c.** Quantité de peroxyde d'hydrogène formé en fonction du temps de sonolyse  
(Conditions : V= 100 mL ; T= 20±1°C ; f=1700kHz ; Pa=14 W)

Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 1700 kHz et reflètent les effets sonochimiques de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence.

## II.3. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE L'ACID BLUE 25

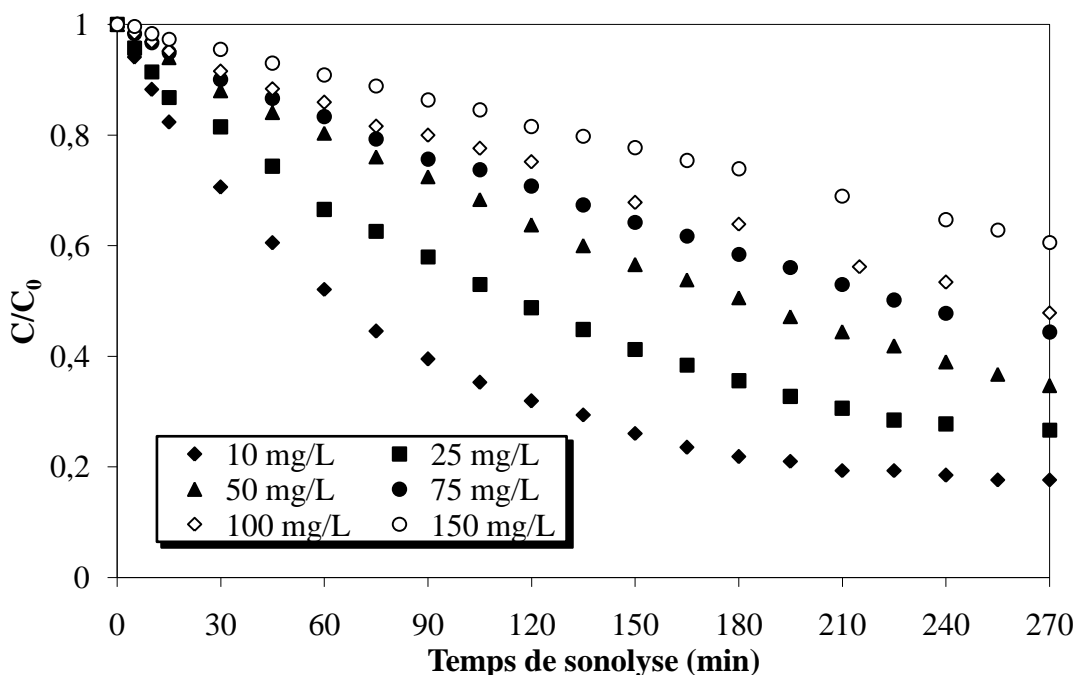
### II.3.1. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU COLORANT

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore, des solutions d'Acid Blue 25 à différentes concentrations (10-150 mg/L) ont été irradiées à pH naturel (5,7). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.6.a. D'après cette figure, l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration initiale d'AB25 augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [28, 29-31]. L'irradiation ultrasonore de la solution aqueuse d'AB25 à des concentrations initiales de 10, 25, 50, 75, 100 et 150 mg/L pendant 240 min donne une efficacité de dégradation de 82, 72, 61, 52, 47 et 35% respectivement.

Sous l'action d'un champ acoustique, l'AB25, qui présente une solubilité très élevée dans l'eau, montre le comportement caractéristique d'une molécule non volatile. Du fait de sa non volatilité, l'AB25 n'entre pas dans la bulle de cavitation. La molécule est dégradée à la surface de la bulle et/ou au sein de la solution par les radicaux HO<sup>•</sup> éjectés de la bulle de cavitation [29].

La diminution graduelle des vitesses de dégradation avec la concentration initiale d'AB25 peut être expliquée par des réactions de compétition entre les molécules du colorant et celles des intermédiaires formés durant le processus de la sonolyse [32]. Les molécules du colorant ainsi que

les produits intermédiaires formés vont entrer en compétition pour réagir avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution.



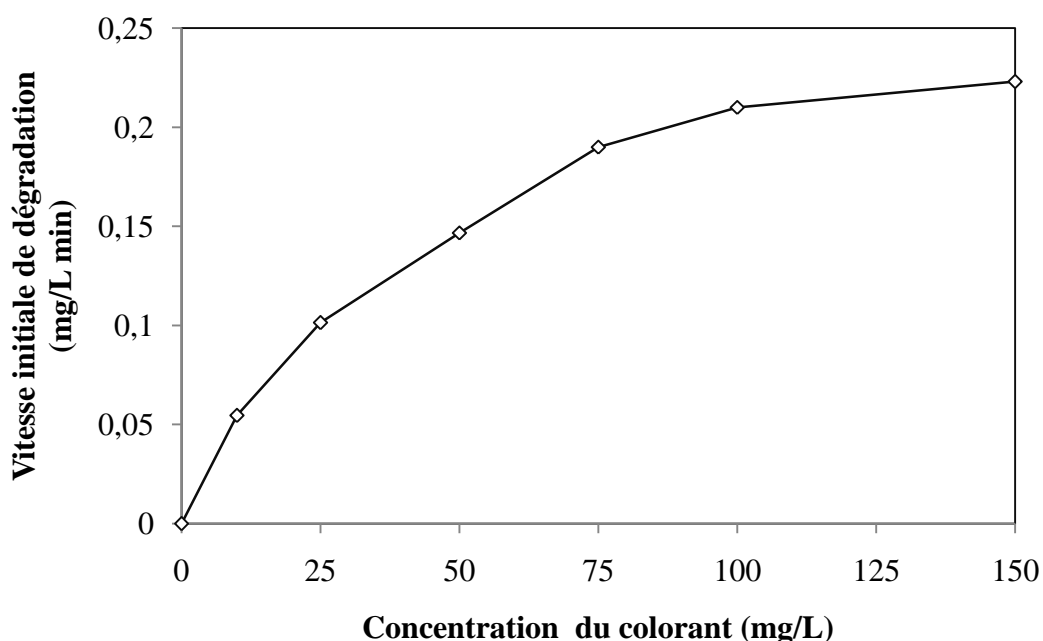
**Figure II.6.a.** Effet de la concentration initiale d'AB25 sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 10$  à  $150$  mg/L ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH naturel}= 5,7$  ;  $f= 1700$  kHz ;  $\text{Pa}=14$  W).

La quantité des produits intermédiaires de dégradation formés est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Ainsi, la diminution de l'efficacité de dégradation est probablement la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec la concentration initiale d'AB25 [32].

La variation de la concentration d'AB25 en fonction du temps diminue exponentiellement et ressemble à une cinétique de pseudo-premier ordre généralement obtenue pour la dégradation sonochimique des polluants organiques.

La variation de la vitesse initiale de dégradation sonolytique à différentes concentrations initiales d'AB25 est illustrée sur la Figure II.6.b. D'après ces figures, il apparaît que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale en colorant puis elle atteint un palier. Ceci indique que la dégradation sonochimique ne peut pas être présentée par une loi cinétique du premier ordre comme il est généralement rapporté dans la littérature. Les vitesses initiales de dégradation obtenues à des concentrations initiales du colorant de 10, 25 et 50 mg/L sont de 0,0546, 0,1014 et 0,1467 mg/L min respectivement. À des concentrations élevées (75 à 150 mg/L), la vitesse initiale de dégradation est presque inchangeable.

Pour des conditions ultrasonores identiques, la vitesse initiale de dégradation est fortement sensible à deux principaux paramètres : la quantité de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  générés et la concentration des molécules du colorant à la surface de la bulle de cavitation [33, 34]. A la surface de la bulle, la concentration des radicaux hydroxyles est maximale [35]. Pour de faibles concentrations d'AB25, une partie considérable de ces radicaux se combine pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la dégradation est effectuée loin de la surface de la bulle où la concentration des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est plus faible, car seulement 10% des radicaux hydroxyles générés dans la bulle peuvent se diffuser dans la solution [36]. Ceci conduit à une faible probabilité d'attaque des molécules d'AB25 par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , ce qui se traduit ainsi par une faible vitesse initiale de dégradation [36, 23].



**Figure II.6.b.** Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale d'AB25 (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 10$  à  $150$  mg/L ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH naturel}= 5,7$  ;  $f = 1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

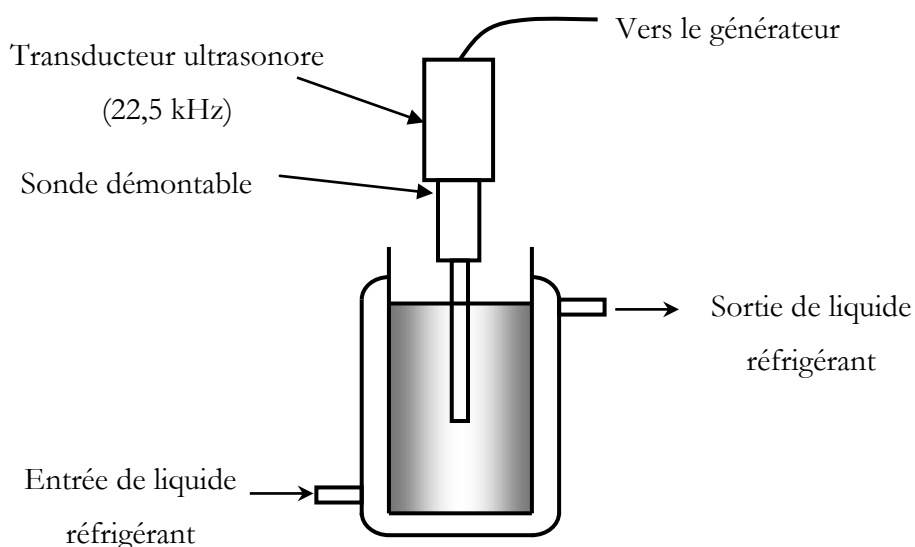
Pour une concentration élevée en AB25, la proportion des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  piégés par les molécules du colorant augmente et la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est faible en raison d'une faible recombinaison des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  qui réagissent avec l'AB25. Cette tendance est en bon accord avec les résultats présentés sur les Figures II.6.b et II.6.c. La dégradation de l'AB25 est effectuée dans ce cas à l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. Lorsque la concentration d'AB25 atteint une valeur telle qu'il y a saturation de la surface de la bulle par les molécules d'AB25 (il semble ici que cette valeur est de  $100$  mg/L), l'efficacité de la réaction des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  avec les molécules d'AB25 devient constante et tout accroissement ultérieur de la concentration initiale du colorant est alors sans effet sur la vitesse

initiale de dégradation. Une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation de la probabilité d'attaque des molécules de polluant par les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$ . Parce qu'à l'interface des bulles de cavitation, la concentration des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est très élevée et la recombinaison des radicaux hydroxyles serait le processus dominant, une augmentation de la concentration du substrat augmente la fraction des  $\text{HO}^\bullet$  qui réagissent avec le substrat et, par conséquent, la vitesse de dégradation augmente.

Les résultats présentés dans ce travail sont en accord avec ceux de Pétrier et al. [37] qui ont indiqué que la vitesse initiale de dégradation du phénol augmente avec la concentration initiale jusqu'à atteindre une valeur constante. De même, Jiang et al. [33] ont souligné la présence d'une vitesse initiale limite obtenue pour des concentrations très élevées en 4-chlorophénol. D'autres résultats similaires ont été rapportés par Merouani et al. [38] qui ont étudié la dégradation sonochimique de la Rodamine B à 300 kHz et 60 W. Moumeni [39] a indiqué, à 300 kHz et 60 W, que la vitesse initiale de dégradation de Vert de Malachite augmente avec la concentration initiale jusqu'à atteindre une valeur constante. Chiha et al. [40] ont montré qu'il y a une vitesse initiale limite de dégradation de 4-Cumylphénol. De même, Torres et al. [34] ont obtenu des résultats similaires pour la dégradation sonolytique du Bisphénol A (BPA).

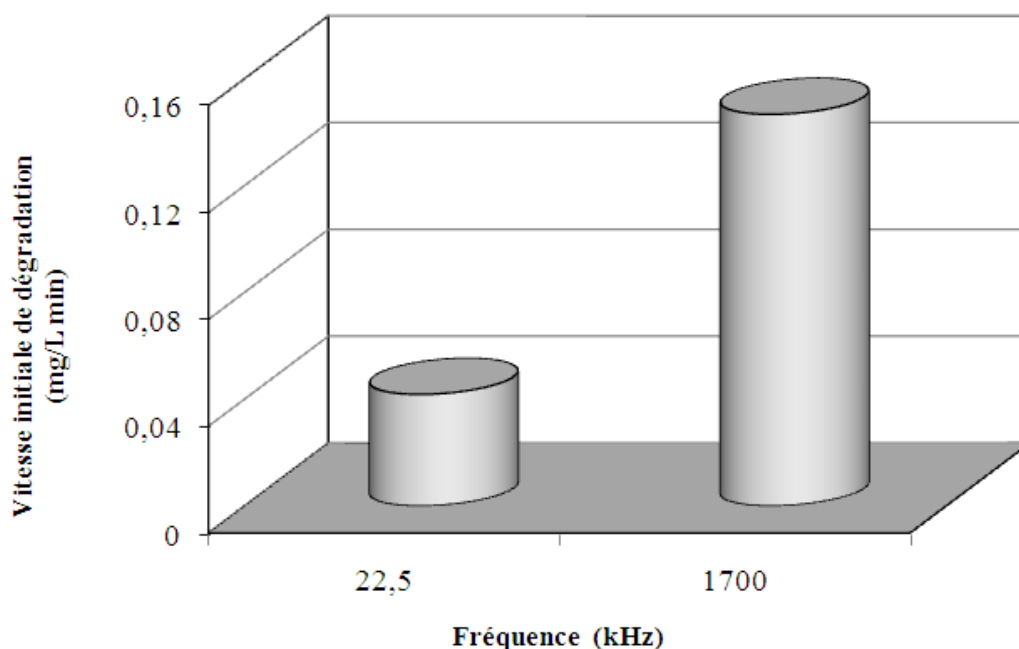
### II.3.2. EFFET DE LA FREQUENCE DES ULTRASONS

L'application des irradiations ultrasonores à des solutions aqueuses d'AB25 à 50 mg/L a été conduite à deux fréquences : 22,5 kHz et 1700 kHz. Les irradiations ultrasonores à 22,5 kHz sont émises par une sonde en titane de 6 mm de diamètre reliée à un générateur MICROSON XL 2000 (Figure II.7.a).



**Figure II.7.a.** Schéma d'une sonde ultrasonore opérant à basse fréquence (22,5 kHz).

Les résultats de la dégradation sonolytique de l'AB25 en solution aqueuse aux deux fréquences (22,5 kHz et 1700 kHz) sont illustrés sur la Figure II.7.b. Les résultats de cette figure indiquent que la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 est plus élevée à 1700 kHz par rapport à 22,5 kHz. Les vitesses initiales de la dégradation sonochimique de l'AB25 sont de 0,0418 mg/L min à 22,5 kHz et 0,1467 mg/L min à 1700 kHz. La fréquence des ultrasons affecte le phénomène de cavitation par modification du nombre de bulles, de la taille des bulles, du seuil de cavitation et des températures atteintes lors de l'effondrement. Avec l'augmentation de la fréquence acoustique, le temps d'oscillation de la bulle par cycle acoustique diminue. Aussi, la durée de vie des bulles de cavitation diminue également avec l'augmentation de la fréquence acoustique ce qui conduit à l'augmentation de la vitesse de dégradation du colorant.



**Figure II.7.b.** Vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 à deux fréquences (22,5 et 1700 kHz) (Conditions : V = 100 mL ; pH naturel= 5,7 ; T= 20± 1°C)

### II.3.3. EFFET DU pH

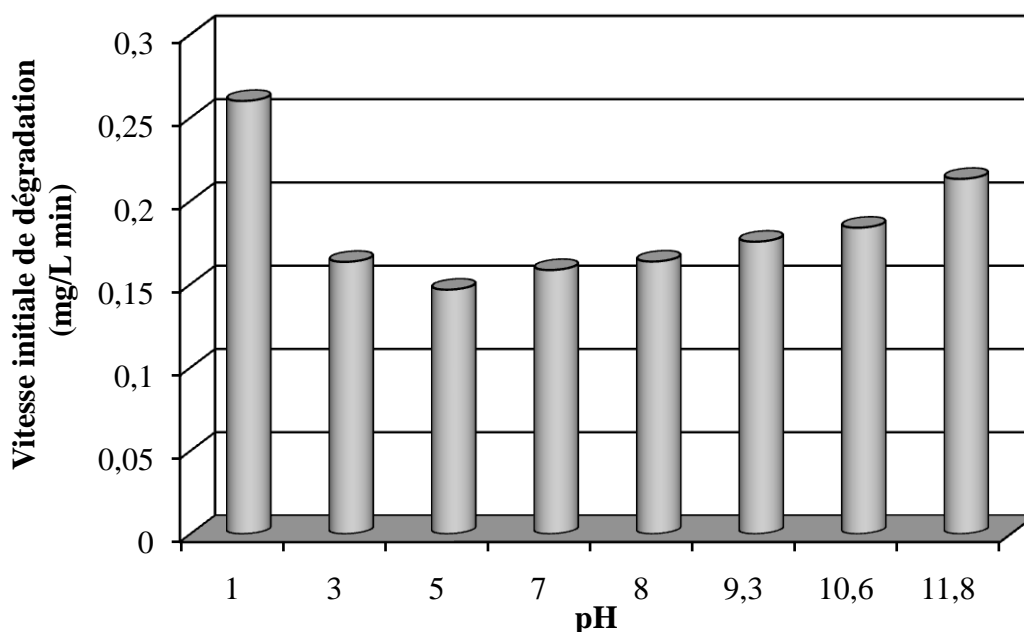
La valeur du pH est considérée comme un des facteurs importants affectant la dégradation des colorants par irradiation ultrasonore.

L'effet du pH de la solution sur la dégradation sonolytique de l'AB25 à 20 °C et à une puissance acoustique de 14 W est étudié en faisant varier le pH initial de 1 à 11,8 pour une concentration initiale de 50 mg/L et un volume de 100 mL. Les valeurs initiales du pH ont été

ajustées avec des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium. Les vitesses initiales de la dégradation sonochimique de l'AB25 à différents pH ainsi qu'à pH naturel sont présentées sur la Figure II.8. D'après les résultats obtenus, on a constaté que la vitesse de dégradation du colorant est fortement dépendante du pH. Les résultats de cette figure indiquent que les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 sont plus élevées en milieu acide (pH 1-3) et plus particulièrement à pH 1. Les vitesses de dégradation diminuent lorsque le pH passe de 1 à 5, et il n'y a presque aucun changement de vitesse dans la gamme de pH 5-8. Une augmentation de la vitesse de dégradation est obtenue en milieu basique (pH 9,3-11,8). Un profil similaire de vitesse initiale de dégradation en fonction du pH est obtenu par Merouani et al. [38] lors du traitement de la Rhodamine B par des ultrasons de haute fréquence (300 kHz et 60 W). L'AB25 est un composé non-volatile et sa dégradation se déroule à l'extérieur des bulles de cavitation. Les spectres d'absorption UV-visible de l'AB25 indiquent que le changement du pH de la solution du colorant n'entraîne aucune modification de  $\lambda_{\max}$  dans un intervalle de pH allant de 1 à 11,8. Il est possible que le changement du pH de la solution conduit à la modification des propriétés hydrophobes du colorant, ce qui affecte la dégradation ultrasonore du colorant.

L'accélération des vitesses de dégradation en milieu acide (pH 1-3) est probablement due à la protonation du groupe  $\text{SO}_3^-$  et au caractère hydrophobe de la molécule résultante. Le caractère hydrophobe entraîne une accumulation des molécules de colorant à l'interface des bulles de cavitation, ce qui accélère la dégradation. Aussi, dans les conditions acides (pH 1-3), la recombinaison des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  (réaction (II.6)) est minimale. Dans la gamme de pH 5-8, l'AB25 est à l'état ionisé, son hydrophilicité et sa solubilité augmentent, et donc la dégradation de l'AB25 aura lieu loin de l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est plus faible car seulement environ 10% des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  générés dans la bulle peuvent être éjectés dans la solution [36]. De plus, la diminution de la vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 à des pH compris entre 5 et 8 est due au fait qu'un grand nombre de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  se combine à la surface de la bulle pour produire  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

L'augmentation de la vitesse de dégradation en milieu basique peut être expliquée par le changement des propriétés hydrophobes du colorant. Des résultats similaires ont été obtenus par Wang et al. [28] pour la dégradation de réactif rouge brillant par irradiation ultrasonore à 20 kHz. Ils ont trouvé que la vitesse de dégradation du réactif rouge brillant à pH 12 est approximativement 1,9 fois plus grande que celle obtenue à pH 8.

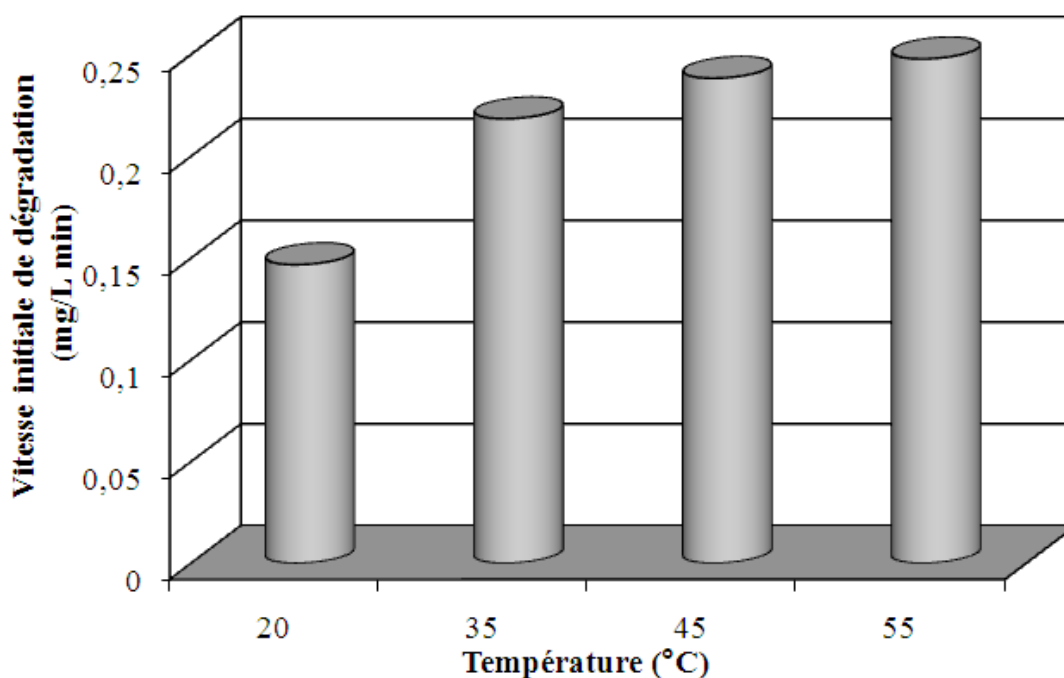


**Figure II.8.** Vitesse initiale de la dégradation sonochimique de l'AB25 en fonction du pH (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 50$  mg/L ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 1$  à  $11,8$  ;  $f= 1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

#### II.3.4. EFFET DE LA TEMPERATURE

La destruction sonochimique de l'AB25 (50 mg/L) à 1700 kHz et 14 W est réalisée à différentes températures allant de 20 à 55°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.9. Cette figure montre clairement que l'augmentation de la température du milieu entraîne une amélioration de la dégradation sonochimique de l'AB25. En général, la température de la solution affecte la viscosité, la solubilité des gaz, la tension superficielle et la tension de vapeur. L'augmentation de la température de la solution permet d'abaisser la viscosité et/ou la tension superficielle engendrant une diminution du seuil de cavitation et donc une augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles. D'autre part, lorsque la température augmente, la tension de vapeur du liquide augmente et la concentration en gaz dissous diminue, la proportion de vapeur diffusant dans la bulle de cavitation augmente et conduit à un amortissement de l'implosion des bulles de cavitation, donc l'efficacité des ultrasons diminue.

L'ensemble des constatations mentionnées ci-dessus met en évidence un effet complexe de la température sur l'efficacité des réactions sonochimiques. Dans ce travail, il semble que l'élévation de la température augmente le nombre de bulles de cavitation et ainsi la vitesse de production des radicaux hydroxyles via l'abaissement du seuil de cavitation. De plus, l'élévation de la température facilite le transfert des différentes espèces dans la solution, ce qui accélère la vitesse de diffusion des molécules d'AB25 de la solution vers la surface de la bulle où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée.



**Figure II. 9.** Effet de la température sur la dégradation sonochimique de l'AB25 (conditions:  $V=100$  mL ;  $C_0= 50$  mg/L ;  $T=20$  à  $55^\circ\text{C}$  ; pH naturel= 5,7 ;  $f= 1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

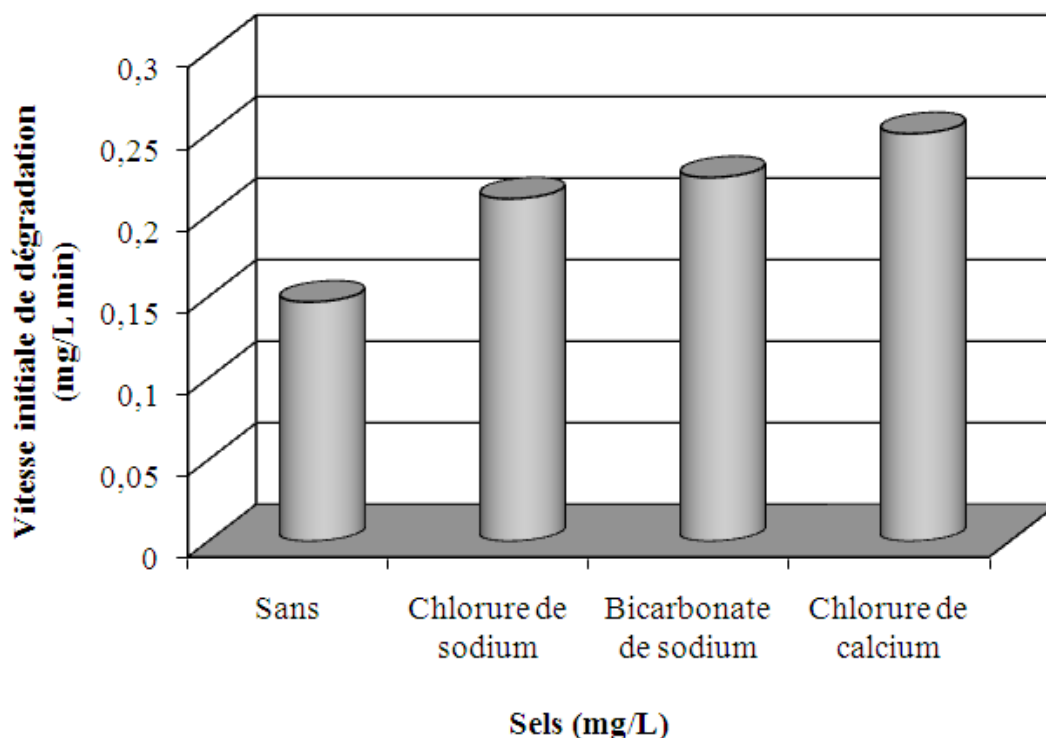
Behnajady et al. [41] ont indiqué à 35 kHz que la vitesse de dégradation du vert de Malachite est proportionnelle à la température dans l'intervalle 21 à 34 °C. A 500 kHz, Jiang et al. [33] ont montré que la vitesse initiale de dégradation de 4-chlorophénol augmente graduellement avec la température et atteint son maximum à 40 °C. Chiha et al. [40] ont trouvé que la vitesse initiale de dégradation de 4-cumylphenol augmente avec l'élévation de la température jusqu'à 50 °C. Merouani et al. [38] ont indiqué à 300 kHz que la vitesse de dégradation de la Rhodamine B augmente graduellement avec la température jusqu'à 55 °C.

### II.3.5. EFFET DE L'ADDITION DE SELS

Etant donné que les effluents industriels contenant des colorants sont chargés en sels, des essais de dégradation sonochimiques de l'AB25 ont été réalisés en présence de divers sels.

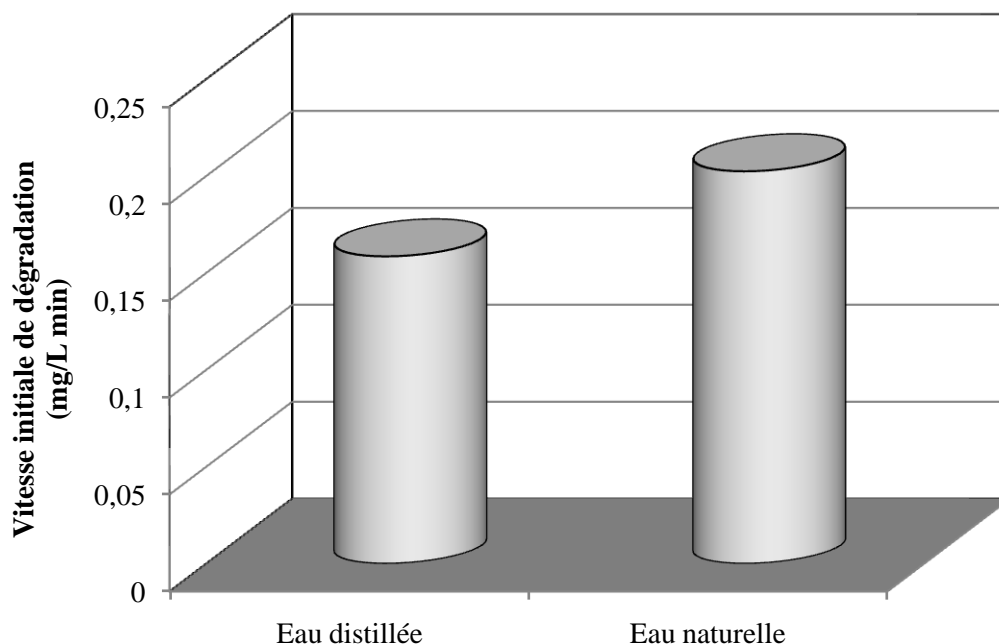
Dans cette étude, l'influence de l'addition de différents sels NaCl, CaCl<sub>2</sub> et NaHCO<sub>3</sub> (1 g/L) sur la dégradation sonochimique de l'AB25 en solution aqueuse a été examinée pour une concentration initiale du colorant de 50 mg/L et une température de 20°C. Les vitesses initiales de dégradation en l'absence et en présence de 1 g/L de NaCl, CaCl<sub>2</sub> et NaHCO<sub>3</sub> sont présentées sur la Figure II.10. L'addition de sels augmente la vitesse de dégradation. Les sels ajoutés à la solution du colorant poussent les molécules d'AB25 de la solution vers l'interface des bulles de

cavitation et augmentent ainsi la vitesse de dégradation [42,43]. La présence de sels augmente le caractère hydrophile, la tension superficielle et la force ionique de la phase aqueuse et diminue la tension de vapeur [42,43]. Tous ces facteurs contribuent à une implosion très violente des bulles, qui engendre une dégradation rapide du colorant.



**Figure II.10.** Effet des sels sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 50$  mg/L;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH naturel}= 5,7$  ;  $f= 1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

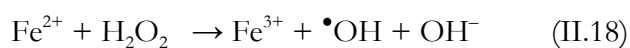
L'étude menée sur l'influence de l'ajout de sel sur l'élimination du colorant a été complétée par des expériences de dégradation en utilisant une matrice naturelle complexe. La dégradation sonolytique de l'AB25 a été étudiée en dissolvant le colorant dans une eau minérale naturelle (50 mg/L). Les principales caractéristiques de l'eau naturelle sont :  $\text{pH}=7,2$ ,  $\text{Ca}^{2+}=81$  mg/L,  $\text{Mg}^{2+}=24$  mg/L,  $\text{Na}^+= 15,8$  mg/L,  $\text{Cl}^-=72$  mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}=53$  mg/L,  $\text{HCO}_3^-=265$  mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.11. Cette figure montre que la dégradation sonochimique de l'AB25 est plus efficace dans l'eau naturelle que dans l'eau distillée. Il semble que les sels contenus dans l'eau minérale favorisent la dégradation de l'AB25 par ultrasons de très haute fréquence. Des résultats similaires ont été obtenus par Torres et al. [44] pour la dégradation du bisphénol A par des ultrasons à 300 kHz dans l'eau minérale naturelle.

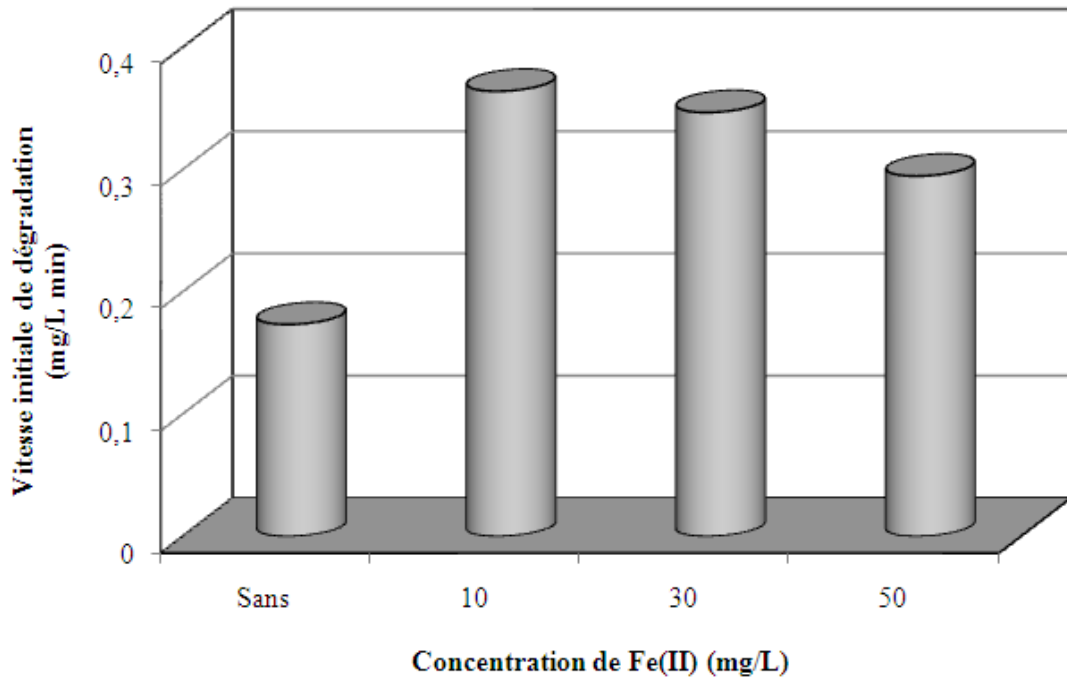
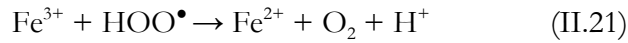
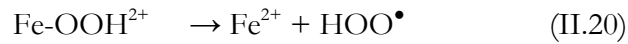


**Figure II.11.** Vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 dans les eaux distillée et naturelle (conditions :  $V = 100 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH}_{\text{naturel}} = 7,2$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $f = 1700 \text{ kHz}$  ;  $\text{Pa} = 14 \text{ W}$ ).

### II.3.6. EFFET DE L'ADDITION DE FER

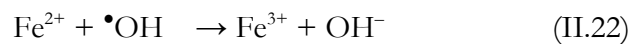
Comme les radicaux hydroxyles générés par irradiation ultrasonore sont les espèces responsables de la dégradation des polluants non volatils, il est possible que l'utilisation de quelques catalyseurs tels que le Fe(II) en milieu acide peut produire un excès de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  via leur action catalytique sur le  $\text{H}_2\text{O}_2$  généré par ultrasons. L'ajout de fer pourrait donc accélérer la dégradation sonolytique de l'AB25. Afin de vérifier cette hypothèse, l'effet de l'addition de 10, 30 et 50 mg/L du Fe (II) sur la dégradation sonochimique de l'AB25 a été examiné. Toutes ces expériences ont été réalisées à pH 3 pour éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde. Les vitesses initiales de dégradation en fonction des concentrations de Fe (II) sont présentées sur la Figure II.12. Cette Figure montre que la vitesse de dégradation est significativement améliorée par l'addition de Fe (II). La vitesse initiale de dégradation sonochimique du colorant augmente de 2,1, 2,0 et 1,7 fois par l'addition de 10, 30 et 50 mg/L de Fe(II) respectivement. Cette amélioration est principalement due à la production supplémentaire des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . Le peroxyde d'hydrogène généré par sonochimie peut être utilisé efficacement lorsque le Fe(II) est ajouté au système du fait de la production complémentaire de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par les procédés Fenton et Fenton-Like (selon les réactions (II.18) à (II.21)) [45,46].





**Figure II.12.** Effet de la concentration de Fe(II) sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0=50$  mg/L ;  $\text{pH}=3$  ;  $T=20 \pm 1$  °C ;  $f=1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

Selon la Figure II.12, l'augmentation de la concentration de Fe(II) de 10 à 50 mg/L diminue légèrement la vitesse de dégradation. Cela est dû au fait qu'à concentration élevée en Fe(II), la solution subit une autoconsommation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  par l'ajout d'une quantité excédentaire de Fe(II) pour produire le Fe(III) selon la réaction (II.22).

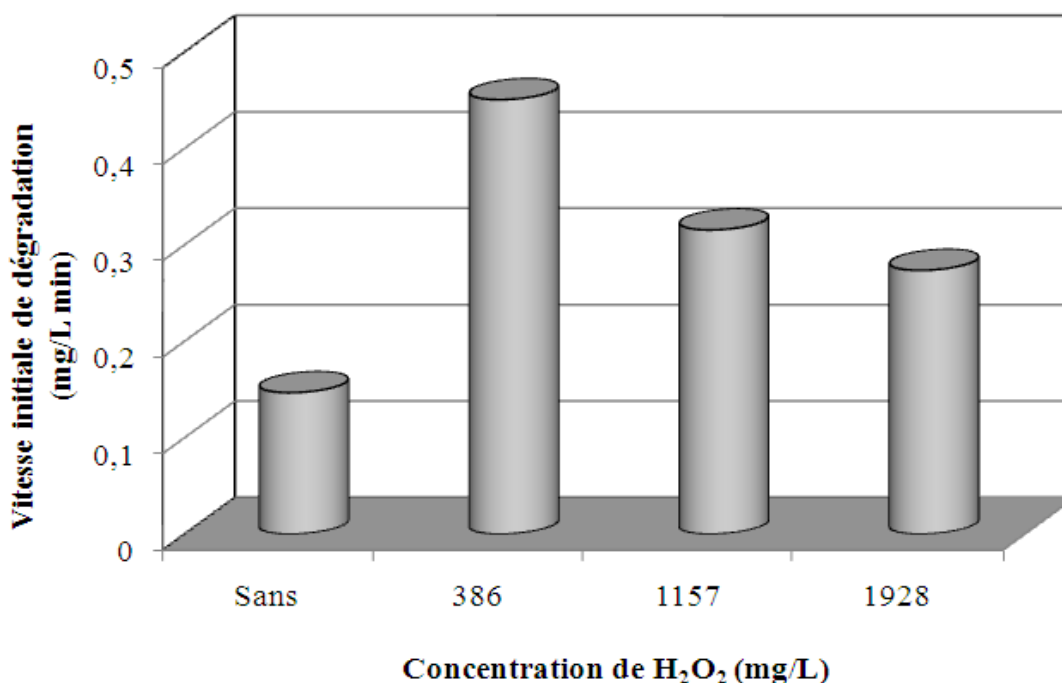


Wang et al. [28] ont étudié la dégradation du réactif rouge brillant par irradiation ultrasonore à 20 kHz et ils ont indiqué que la vitesse de dégradation du colorant est plus élevée en présence de  $\text{Fe}^{2+}$ . De même, Moumeni [39] a montré que la vitesse initiale de dégradation sonochimique du Vert de Malachite à 300 kHz et 60 W augmente en présence de  $\text{Fe}^{2+}$ .

### II.3.7. EFFET DE L'ADDITION DE $\text{H}_2\text{O}_2$

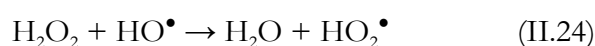
Afin d'étudier l'influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation sonolytique de l'AB25, des expériences ont été réalisées pour une concentration initiale de colorant de 50 mg/L et à pH 3 en variant la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 386 à 1928 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.13. Cette figure montre clairement que la dégradation est significativement améliorée par l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , spécialement pour la faible concentration de peroxyde d'hydrogène (386 mg/L), car au moment de l'implosion des bulles de

cavitation, des secteurs localisés de températures et de pressions élevées sont générés dans le liquide, conduisant à la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles engendrant une vitesse de dégradation élevée (réaction II.23) [47].



**Figure II.13.** Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 (conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 50 mg/L ; pH= 3 ; T=20 ± 1°C ; f=1700 kHz ; Pa=14 W).

Le fait que l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore la vitesse de dégradation du colorant via la production d'un excès de radicaux HO<sup>•</sup>, il est possible de conclure que l'attaque par les radicaux libres et le mécanisme qui contrôle la dégradation sonochimique de l'AB25 en solution aqueuse. Les vitesses initiales de dégradation augmentent de 2,4, 1,7 et 1,5 fois par l'ajout de 386, 1157 et 1928 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivement. L'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 386 à 1928 mg/L entraîne une diminution de la vitesse de dégradation de l'AB25. Ceci est dû au fait qu'un excès de peroxyde d'hydrogène peut se comporter comme un piègeur des radicaux <sup>•</sup>OH selon la réaction (II.24) et provoque un ralentissement de la dégradation sonolytique du colorant [29].

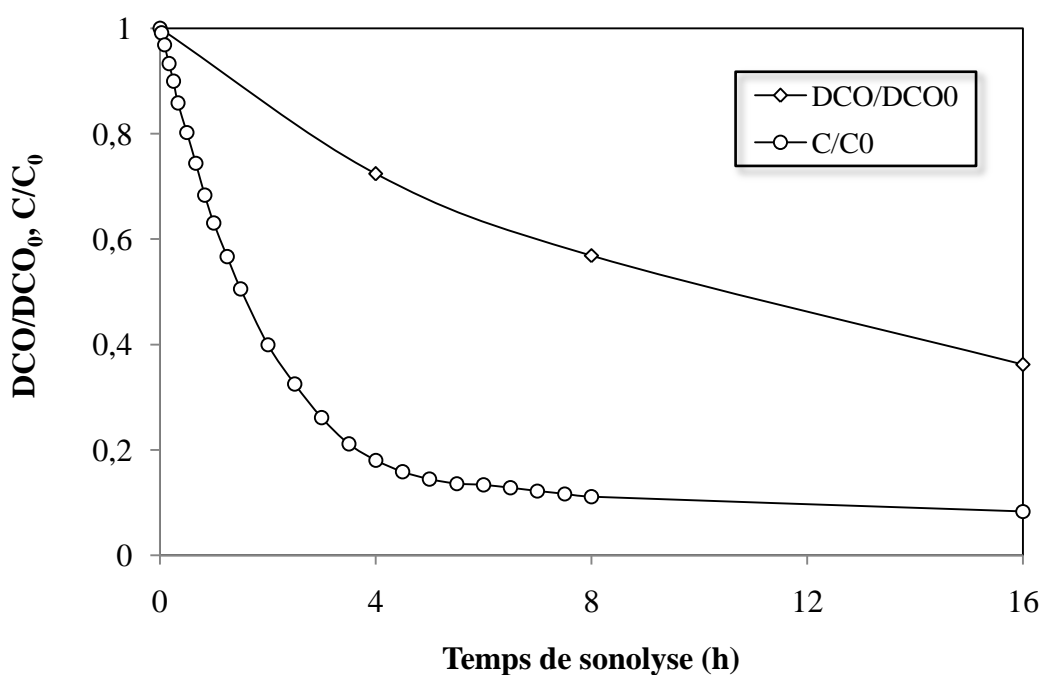


Chemat et al. [50] ont souligné la présence d'une concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène devient lui-même un piègeur de radicaux hydroxyles et provoque une diminution de l'efficacité du traitement ultrasonore. Des résultats similaires ont été obtenus par Voncina et al. [48] et Drijvers et al. [49].

### II.3.8. ABATTEMENT DE LA DCO

Afin de vérifier si le colorant (Acid Blue 25) subit une oxydation complète, il s'avère nécessaire d'effectuer des mesures de la DCO au cours du traitement ultrasonore. La mesure de la DCO au cours du traitement ultrasonore a été donc réalisée.

L'évolution de la demande chimique en oxygène (DCO) d'une solution aqueuse d'AB25 à 30 mg/L au cours du traitement sonochimique est présentée sur la Figure II.14. D'après cette figure, il semble que l'application des irradiations ultrasonores même si elle élimine complètement l'AB25 ne conduit pas à une oxydation complète de la charge organique contenue dans la solution même après une longue durée de traitement. Des rendements d'oxydation relativement faibles de l'ordre de 36% et 57% sont atteints après 8 et 16 heures de sonolyse respectivement. Ces résultats soulignent le fait que les produits de dégradation de l'AB25 sont récalcitrants aux traitements sonochimiques. Ceci est dû au fait que les intermédiaires produits ont de faibles probabilités d'entrer en contact avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . La possibilité de la formation d'intermédiaires hydroxylés [29, 51] de caractère plus hydrophile que l'AB25 constitue un autre facteur qui peut expliquer la faible efficacité de l'action ultrasonore sur l'abattement de la DCO.



**Figure II.14.** Evolution de la DCO d'une solution d'AB25 sous irradiation ultrasonore (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $T= 20 \pm 1$  °C ;  $\text{pH}= 5,7$  ;  $f=1700$  kHz ;  $P_a =14$  W)

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Merouani et al. [38] qui ont rapporté dans leur étude sur la dégradation ultrasonore de la Rodamine B (300 kHz et 60W)

qu'une longue durée d'irradiation ne permet pas d'éliminer complètement la charge organique de la solution (la DCO).

## CONCLUSION

La présente étude a montré que l'AB25 peut être dégradé en solution aqueuse par l'irradiation ultrasonore de haute fréquence (1700 kHz).

La caractérisation du sonoréacteur a été évaluée par la méthode calorimétrique et trois méthodes dosimétriques (la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et la production de peroxyde d'hydrogène). Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse et reflètent les effets sonochimiques de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence.

La vitesse de dégradation de l'AB25 dépend de la concentration initiale en colorant, du pH et de la température de la solution. Les sels ajoutés à la solution du colorant poussent les molécules d'AB25 de la solution vers l'interface des bulles de cavitation et augmentent ainsi la vitesse de dégradation. La dégradation sonochimique menée dans les eaux distillée et naturelle montre que la dégradation est plus efficace dans l'eau naturelle par rapport à l'eau distillée. L'ajout de Fe(II) améliore significativement la vitesse initiale de dégradation du polluant. Le Fe(II) engendre la dissociation du peroxyde d'hydrogène produit par ultrasons conduisant à la formation des radicaux HO<sup>•</sup> qui accélèrent la dégradation du colorant. La combinaison des ultrasons avec le peroxyde d'hydrogène est une option prometteuse pour augmenter la production des radicaux libres. La concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le perfectionnement de la dégradation par le procédé combiné. Les résultats de ce travail montrent que les procédés ultrasons/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ultrasons/Fe(II) sont efficaces pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses par l'irradiation ultrasonore de haute fréquence. La DCO de la solution aqueuse n'est pas complètement éliminée sous l'action des ultrasons même après une longue durée de traitement (16 heures).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Henglein, Sonochemistry: historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 25, (1987) 6–16.
- [2] T. J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in : S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004, pp. 185–208.
- [3] M. E. Fitzgerald, V. Griffing, J. Sullivan, Chemical effects of ultrasonics – “hot spot” chemistry. *Journal of Chemical Physics*, 2, (1956) 926–933.
- [4] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, , W. B. McNamara, M. M. Mdleleni, M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357, (1999) 335–353.
- [5] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, Sonochemistry : science and engineering. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, (1999) 1215–1249.
- [6] Y. G. Adewuyi, Sonochemistry : Environmental Science and Engineering Applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, (2001) 4681–4715.
- [7] L. Yang, J.Z. Sostaric, J.F. Rathman, P. Kuppusamy, L.K. Weavers, Effects of pulsed ultrasound on the adsorption of n-alkyl anionic surfactants at the gas/solution interface of cavitation bubbles, *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 1361–1367.
- [8] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. J. Arudi, A. B. Ross, Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, (1985) 1041-1100.
- [9] G. V. Buxton, C. L. Grennstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, (1988) 513-886.
- [10] W. R. Haag, C. C. D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, 26, (1992) 1005-1013.
- [11] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16, (1982) 676-681.
- [12] R. Gallay, Etude de la dégradation de composés récalcitrants par le procédé photo Fenton couplé à une biomasse immobilisée, Projet de Master, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.
- [13] V. S. Muñoz, Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2003.

- [14] E. Z. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [15] J. J. Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Examination*, 23, (1974) 234-243.
- [16] T. J. Mason, J. P. Lorimer, D. M. Bates, Quantifying sonochemistry: casting somelight on a 'Black Art'. *Ultrasonics*, 30, (1992) 40–42.
- [17] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemical Journal*, 80, (2005) 159-164.
- [18] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and Desert Sand. *Environmental Science and Technology*, 22, (1988) 798–806.
- [19] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygene dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14, (1986) 300–302.
- [20] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants. *Advances in Sonochemistry*, 6, (2001) 91–109.
- [21] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, (2003) 149-156.
- [22] J. Rosa, P. Manas, R. Pagan, F. J. Sala, Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound. *Ultrasonics*, 5, (1999) 157-162.
- [23] T. J. Mason, J. P. Lorimer, D. M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as fluorescence monitor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1, (1994) S91–S95.
- [24] A. Weissler, Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: free radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 81, (1959) 1077-1087.
- [25] A. Weissler, H. W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride. *Journal of the American Chemical Society*, 72, (1950) 1769-1975.
- [26] E. J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 89, (1985) 4342–4347.
- [27] K. Murugesan, A. Dhamija, I. H. Nam, Y. M. Kim, Y. S. Chang, Decolourization of reactive black 5 by laccase : optimization by response surface methodology. *Dyes and Pigments*, 75, (2007) 176–184.
- [28] X. Wang, Z. Yao, J. Wang, W. Guo, G. Li, Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 43-48.

- [29] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, S. B. Tabrizi, S. Molanee, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution : influence of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 152, (2008) 381-386.
- [30] S. Vajnhandl, A. Marechal, Case study of sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black5. *Journal of Hazardous Materials*, 141, (2007) 329-335.
- [31] A. D. Visscher, H. V. Langenhove, P. V. Eenoo, Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, (1997) 145-151.
- [32] Q. Hu, C. Zhang, Z. Wang, Y. Chen, K. Mao, X. Zhang, Y. Xiong, M. Zhu, Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 154, (2008) 795-803.
- [33] Y. Jiang, C. Petrier, T. D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution : effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, (2006) 415-422.
- [34] R. A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 605–611.
- [35] N. H. Ince, G. Tezcanli-Güyer, Impact of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics*, 42, (2004) 591-596.
- [36] M. Goel, H. Hongqiang, A. S. Mujumdar, M. B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds – a comparative study. *Water Research*, 38, (2004) 4247–4261.
- [37] C. Pétrier, M. F. Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *Journal of Physical Chemistry*, 98, (1994) 10514-10520.
- [38] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chemical Engineering Journal*, 158, (2010) 550-557.
- [39] O. Moumeni, *Traitement sonochimique des eaux contaminées par le vert de Malachite*, Thèse de doctorat, Université de Annaba, 2013.
- [40] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, (2011) 943-950.
- [41] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics. Sonochemistry*, 15, (2008) 1009–1014.

- [42] J. D. Seymour, R. B. Gupta, Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound : salt induced enhancement. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, (1997) 3453–3457.
- [43] S. Findik, G. Gunduz, Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, (2007) 157–162.
- [44] R. A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 146, (2007) 546–551.
- [45] C. Walling, Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, (1975) 125–131.
- [46] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, S. R. Cater, The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1, (1996) 18–26.
- [47] C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang, Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Research*, 35, (2001) 3927–3933.
- [48] D. B. Voncina, A. Majcen-Le-Marechal, Reactive dye degradation using combined ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Dyes Pigments*, 59, (2003) 173–179.
- [49] D. Drijvers, H. V. Langenhove, M. Beckers, Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CuO. *Water Research*, 33, (1999) 1187-1194.
- [50] F. Chemat, P. G. M. Teunissen, S. Chemat, P. V. Baartels, Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, (2001) 247-250.
- [51] A. Mehrdad, R. Hashemzadeh, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, (2010) 168-172.

# CHAPITRE III

## INTENSIFICATION DE LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE D'UN COLORANT ANTHRAQUINONIQUE, ACID BLUE 25, PAR LE TETRACHLORURE DE CARBONE

### RESUME

Dans ce travail, l'influence de l'ajout de  $\text{CCl}_4$  sur la dégradation sonochimique d'un colorant anthraquinonique modèle, Acid Blue 25 (AB25), en milieu aqueux a été étudiée en utilisant des ultrasons de haute fréquence (1700 kHz). Cette fréquence, réputée inefficace, a été testée dans le but d'introduire les ondes ultrasonores de haute fréquence dans le domaine de la dégradation ou l'enlèvement des colorants présents dans les eaux usées, du fait des limitations d'utilisation dans ce domaine, et de trouver une application des ultrasons de haute fréquence dans le domaine de la protection de l'environnement. Les effets des différents paramètres opératoires tels que la concentration de  $\text{CCl}_4$ , la fréquence (22,5 et 1700 kHz), le pH de la solution, la température et l'ajout de tert-butanol sur la vitesse de dégradation de l'AB25 ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent clairement une intensification significative de la dégradation de l'AB25 en présence de  $\text{CCl}_4$ . L'effet accélérant de  $\text{CCl}_4$  augmente avec la diminution de la température et l'augmentation de la concentration de  $\text{CCl}_4$ . Le pH de la solution influence considérablement la dégradation de l'AB25 en l'absence et en présence de  $\text{CCl}_4$ . Les trois méthodes dosimétriques étudiées (oxydation de KI, réaction de Fricke et production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) corroborent l'amélioration des effets sonochimiques en présence de  $\text{CCl}_4$ . Une meilleure dégradation sonochimique de l'AB25 en solution aqueuse en l'absence et en présence de  $\text{CCl}_4$  est obtenue à 1700 kHz comparativement à 22,5 kHz. L'oxydation sonochimique de  $\text{CCl}_4$  génère des espèces oxydantes dans la phase liquide qui sont très bénéfiques pour l'oxydation des polluants hydrophiles et non-volatils, comme les colorants, car ils sont moins susceptibles à l'attaque des radicaux libres en raison de la faible stabilité des radicaux libres générés.

## INTRODUCTION

Les dernières années ont fait apparaître un intérêt considérable pour l'application des ultrasons comme un procédé d'oxydation avancé pour le traitement des polluants dans l'eau. Les ultrasons créent dans l'eau des microbulles qui quand elles implosent produisent de grandes quantités d'énergie. Cette énergie favorise les réactions thermales et les composés organiques polaires sont dégradés par irradiation ultrasonore avec des vitesses plus faibles que celles des substrats volatils et hydrophobes [1]. Il a été rapporté que du point de vue de l'application pratique, les vitesses actuelles de la dégradation sonochimique ont besoin d'être augmentées d'au moins 10-100 fois pour un bon rendement énergétique, en particulier pour les composés non volatils, tels que les colorants [2]. De nombreuses études ont démontré que l'ajout de produits chimiques, tels que les sels [3-6], les chloroalcanes [7] et le tétrachlorure de carbone [8-18], en présence des ondes ultrasonores augmente l'efficacité de décomposition et réduit le temps nécessaire pour enlever les polluants. Toutefois, l'utilisation de  $\text{CCl}_4$  pour l'intensification de l'oxydation a été étudiée en utilisant des ultrasons à basse fréquence. En outre, aucun travail, à notre connaissance, n'existe sur l'effet de  $\text{CCl}_4$  sur la dégradation sonochimique des colorants en utilisant des hautes fréquences (1700 kHz). Cette fréquence de 1700 kHz, réputée inefficace, a été testée dans l'objectif d'introduire les ultrasons de haute fréquence dans le domaine de l'enlèvement des colorants présents dans les effluents industriels.

Dans ce travail, l'effet de l'ajout de tétrachlorure de carbone sur la dégradation sonochimique d'un colorant anthraquinonique modèle, Acid Blue 25, en solution aqueuse est examiné. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration de  $\text{CCl}_4$ , la fréquence, le pH, la température et l'ajout de tert-butanol sur la dégradation du colorant ont été étudiés. De plus, l'efficacité sonochimique en présence de tétrachlorure de carbone a été évaluée en utilisant des méthodes standards telles que la réaction de Fricke, l'oxydation de KI et la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### III.1. MATERIEL ET METHODES

#### III.1. 1. REACTIFS

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- **Tétrachlorure de carbone** (pureté 99,9 % ; formule moléculaire :  $\text{CCl}_4$  ; poids moléculaire : 153,82 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Les autres réactifs employés dans ce travail sont présentés dans le Chapitre II.

#### III.1. 2. REACTEUR ULTRASONORE

- Le réacteur ultrasonore utilisé dans cette étude est présenté au chapitre II.

### III.1. 3. METHODE

Le tétrachlorure de carbone est un composé très volatil ( $P_v=114$  mm Hg à  $25^\circ\text{C}$  [26]) et peu soluble dans l'eau (solubilité 1200 mg/L à  $25^\circ\text{C}$  [19]). Par conséquent, une procédure expérimentale appropriée a été développée pour assurer une solution homogène et pour minimiser les pertes par évaporation. Diverses solutions contenant du tétrachlorure de carbone ont été préparées en ajoutant la quantité nécessaire de  $\text{CCl}_4$  et le mélange obtenu est agité pendant une nuit à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les expériences de la dégradation sonochimique de l'AB25 sont effectuées dans des conditions isothermes ( $20^\circ\text{C}$ ) en employant un volume constant de solution (100 mL). Des échantillons sont prélevés de la solution et les concentrations sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405) à 602 nm.

## III.2. RESULTATS ET DISCUSSION

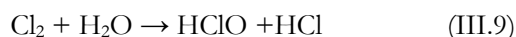
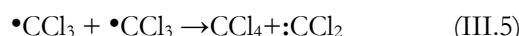
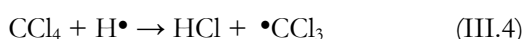
### III.2.1. EFFET DE L'AJOUT DE $\text{CCl}_4$ SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE L'AB25

La dégradation sonochimique de l'Acid Blue 25 (50 mg/L) en solution aqueuse a été étudiée en présence de différentes concentrations de  $\text{CCl}_4$  (100-798 mg/L). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.1. Cette Figure montre clairement qu'une amélioration significative de la dégradation est observée en présence de  $\text{CCl}_4$ . L'évolution des vitesses initiales de dégradation en fonction des concentrations de  $\text{CCl}_4$  est présentée sur la Figure III. 2. La vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 est augmentée de 18, 36, 48, 106 et 118 fois par l'addition de 100, 160, 239, 399 et 798 mg/L de  $\text{CCl}_4$  respectivement. Cette amélioration de la destruction sonochimique de l'AB25 est due à la dégradation pyrolytique de  $\text{CCl}_4$  dans la bulle de cavitation, ce qui conduit à la production de divers oxydants tels que  $\bullet\text{Cl}$ ,  $\bullet\text{CCl}_3$ ,  $:\text{CCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et  $\text{HClO}$  (réactions III-1 à III-9) qui peuvent réagir avec les molécules d'AB25 et accélèrent ainsi leur dégradation [20].

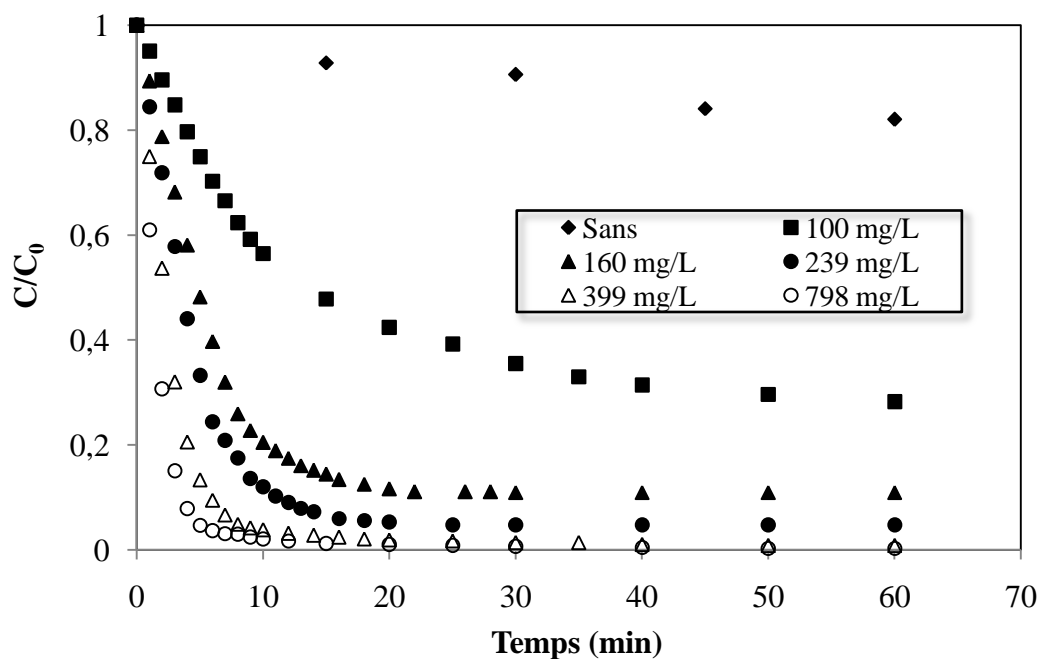
Les réactions pyrolytiques de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{H} + \bullet\text{OH}$ ) ont lieu dans les bulles de cavitation. La liaison carbone-chlore de  $\text{CCl}_4$  est préférentiellement rompue à température élevée pour produire de grandes quantités de radicaux  $\bullet\text{Cl}$  par rapport à la liaison hydrogène-oxygène dans  $\text{H}_2\text{O}$ , car l'énergie de la liaison carbone-chlore de  $\text{CCl}_4$  est de 73 kcal/mol et celle de la liaison hydrogène-oxygène dans  $\text{H}_2\text{O}$  est de 119 kcal/ mol [21]. La formation des radicaux  $\bullet\text{Cl}$  conduit à une série de réactions de recombinaison provoquant la formation d'espèces actives supplémentaires, telles que  $\text{HClO}$  et  $\text{Cl}_2$  ainsi que les radicaux contenant du chlore ( $\bullet\text{Cl}$ ,  $\bullet\text{CCl}_3$  et  $:\text{CCl}_2$ ), caractérisés par un fort pouvoir d'oxydation, qui peuvent accélérer la dégradation sonochimique de l'AB25 en solution aqueuse.

La réaction de  $H^\bullet$  avec le  $CCl_4$  (Réaction III.4,  $k = 3,8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) dans la bulle de cavitation est un facteur supplémentaire qui permet de réduire la probabilité de leur combinaison avec les radicaux  $HO^\bullet$  ( $k_{H-OH} = 4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [20], et qui entraîne une augmentation de la concentration des radicaux  $HO^\bullet$  à l'interface bulle/solution où se passe la dégradation de l'AB25.

La dégradation sonochimique de  $CCl_4$  a été étudiée par plusieurs groupes de recherche [22–24]. Dans l'ensemble, les réactions peuvent être écrites comme suit [22–24] :

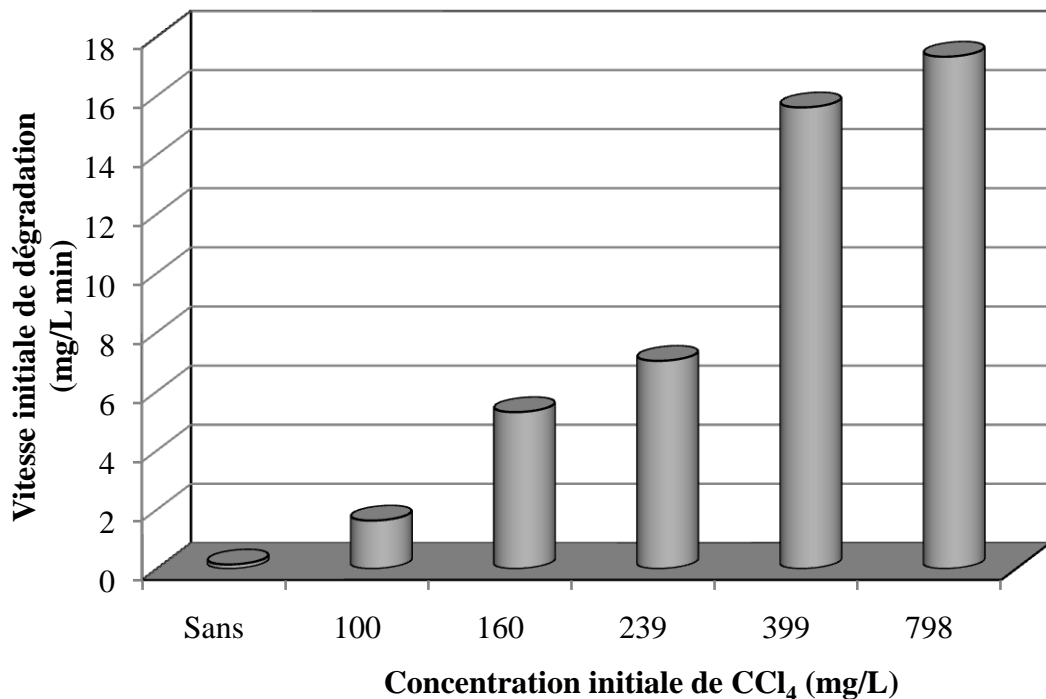


Dans ce travail, le pH de la solution d'AB25 (50 mg/L) a chuté d'une valeur initiale de 5,7 à une valeur finale de 2,8 après 40 min de sonolyse en présence de 399 mg/L de  $CCl_4$ . Ceci est partiellement attribué à la formation de HClO et HCl provenant de la pyrolyse de  $CCl_4$  durant la sonolyse de la solution. Le même phénomène de diminution du pH initial est observé au cours des expériences de dégradation sonochimique de l'AB25 pour toutes les concentrations de  $CCl_4$  retenues.



**Figure III.1.** Effet de l'ajout de  $CCl_4$  sur la dégradation sonochimique de l'AB25 (conditions :  $V=100 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$  ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH naturel}= 5,7$  ;  $f = 1700 \text{ kHz}$  ;  $P_a=14 \text{ W}$  ;  $C_{CCl_4} = 0-798 \text{ mg/L}$ ).

Wang et al. [13] ont étudié la décoloration sonochimique du méthyle orange à 20 kHz. Ils ont souligné qu'une intensification de la vitesse de décoloration (de l'ordre de 100 fois) est observée en présence de  $\text{CCl}_4$ . Okitsu et al. [11] ont indiqué que le rapport de la décomposition de methyl orange en utilisant un sonoreacteur opérant à de 45 kHz et 40 W devient 4,8 fois plus grand par l'addition de 100 ppm de  $\text{CCl}_4$ , 8,9 fois plus grand par l'addition de 150 ppm de  $\text{CCl}_4$ , 11 fois plus grand par l'addition de 200 ppm de  $\text{CCl}_4$  et 14 fois plus grand par l'addition de 250 ppm de  $\text{CCl}_4$  respectivement. Une comparaison directe des données de la littérature relative à l'amélioration de la décomposition sonochimique par l'ajout de  $\text{CCl}_4$  n'est pas possible car les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes. Dans la présente étude des concentrations de  $\text{CCl}_4$  allant de 100 à 798 mg/L ont été utilisées parce que l'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'addition de  $\text{CCl}_4$  sur la dégradation sonochimique de l'AB25 par irradiation ultrasonore de haute fréquence (1700 kHz) qui est réputée inefficace. D'autres études sont nécessaires pour optimiser la concentration de  $\text{CCl}_4$  dans le but d'éviter des quantités résiduelles de  $\text{CCl}_4$  dans l'effluent traité.



**Figure III.2.** Vitesse initiale de dégradation sonochimique de l'AB25 en l'absence et en présence de  $\text{CCl}_4$  (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 50$  mg/L ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ; pH naturel= 5,7 ;  $f= 1700$  kHz ;  $\text{Pa}=14$  W ;  $C_{\text{CCl}_4}= 0-798$  mg/L).

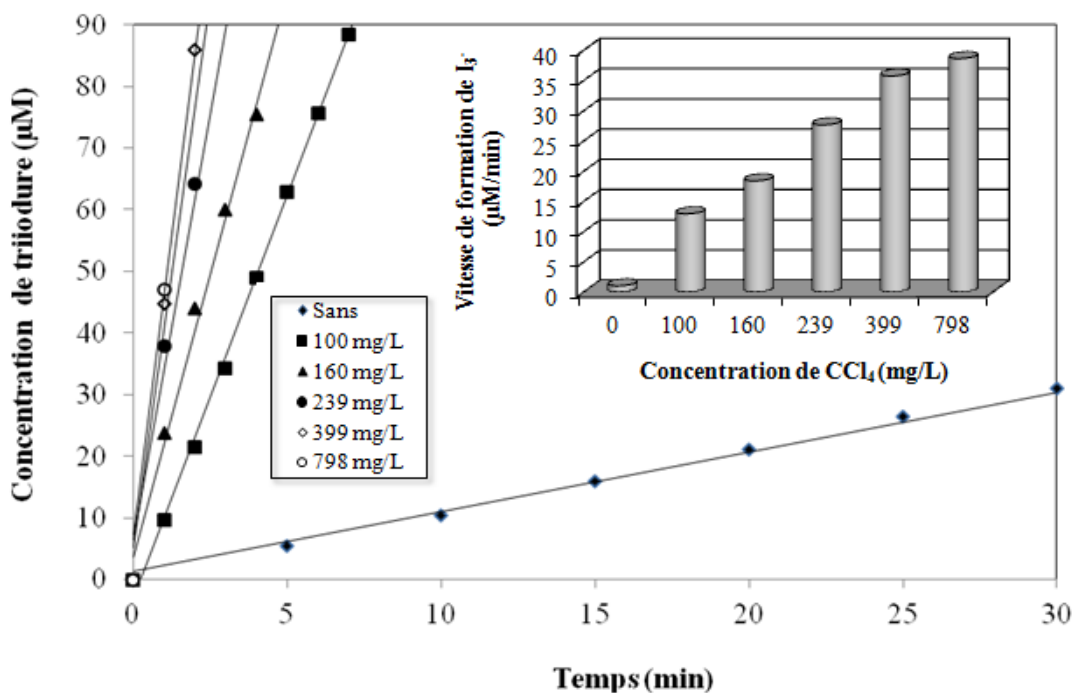
## III.2.2. EFFET DE L'AJOUT DE CCl<sub>4</sub> SUR L'OXYDATION DE KI, LA REACTION DE FRICKE ET LA PRODUCTION DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### III.2.2. 1. Dosimétrie KI

L'effet de l'addition de 100, 160, 239, 399 et 798 mg/L de CCl<sub>4</sub> sur la vitesse de formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup> a été examiné. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.3. Cette Figure montre qu'un accroissement significatif de la production de I<sub>3</sub><sup>-</sup> est observé par l'ajout de CCl<sub>4</sub>. Les vitesses de formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup> en présence de 100, 160, 239, 399 et 798 mg/L de CCl<sub>4</sub> sont de 12,96, 18,42, 27,68, 35,76 et 38,64 μM/min respectivement. Autrement dit, les vitesses de formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup> deviennent 12,4 à 37,1 fois plus grandes par l'addition de 100 et 798 mg/L de CCl<sub>4</sub> respectivement.

Comme il a été souligné dans le paragraphe (IV.2.1), la décomposition pyrolytique de CCl<sub>4</sub> à l'intérieur des bulles de cavitation par les hautes températures développées lors de l'implosion conduit à la libération de divers oxydants tels que Cl<sup>•</sup>, •CCl<sub>3</sub>, :CCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> et HClO (réaction III.1 - III.9)). Ces composés peuvent réagir avec les ions I<sup>-</sup> et augmenter ainsi la vitesse de formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

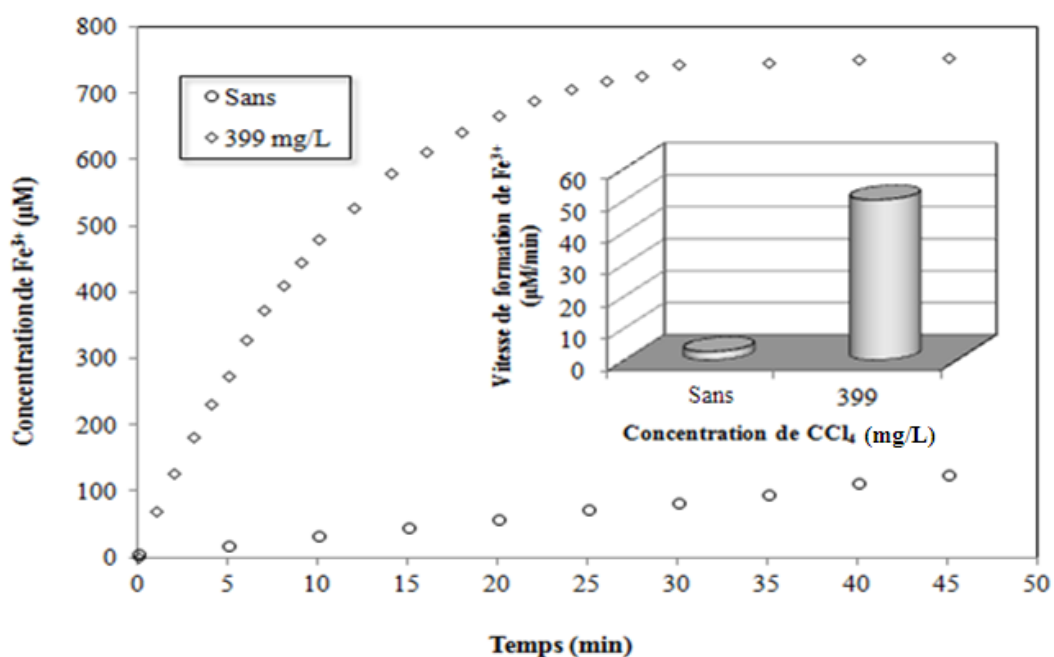
En présence de CCl<sub>4</sub>, l'oxydation par les radicaux et les espèces chlorées (•Cl, •CCl<sub>3</sub>, :CCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> et HClO) constitue la source principale de production de I<sub>3</sub><sup>-</sup> tandis que l'oxydation par les radicaux HO<sup>•</sup> n'a qu'un rôle secondaire [25]. En effet, Rajan et al. [25] ont pu estimer que la quantité des radicaux et des espèces chlorées (•Cl, Cl<sub>2</sub> et HClO) produits dans la bulle en présence de 5% (v/v) de CCl<sub>4</sub> après une minute d'irradiation d'une solution aqueuse de KI (0,1M) à 25 kHz est 20 fois plus grande que celle des radicaux HO<sup>•</sup> formés dans la bulle en l'absence de CCl<sub>4</sub>. Dans les mêmes conditions, ils ont mentionné que la vitesse de formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup> est approximativement 11 fois plus grande que celle observée en l'absence de CCl<sub>4</sub>. Les réactions sonochimiques qui ont lieu en présence de CCl<sub>4</sub> et KI ont été détaillées par Rajan et al. [25]. Des résultats similaires ont été rapportés par Okitsu et al. [11]. Zhou et al. [16] ont étudié l'oxydation de I<sup>-</sup> par ultrasons en présence de CCl<sub>4</sub>. Ils ont indiqué que l'oxydation de I<sup>-</sup> par ultrasons est favorisée d'une manière significative par l'addition de CCl<sub>4</sub>. Merouani et al. [26] ont montré à 300 kHz que la vitesse de formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup> en présence de 200 mg/L de CCl<sub>4</sub> est approximativement 2,9 fois plus grande que celle obtenue en l'absence de CCl<sub>4</sub>. Des résultats similaires ont été rapportés par Luo et al [17].



**Figure III.3.** Formation de  $I_3^-$  en l'absence et en présence de différentes concentrations de  $\text{CCl}_4$  (Conditions :  $V= 100 \text{ ml}$  ;  $T= 20\pm 1^\circ\text{C}$  ; la concentration de  $\text{KI}= 0,1 \text{ M}$  ;  $f= 1700\text{kHz}$  ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $P_a = 14 \text{ W}$ ).

### III.2.2. 2. Dosimétrie de Fricke

La vitesse de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  en l'absence et en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  est présentée sur la Figure III.4. L'examen de cette figure montre qu'une amélioration significative de la vitesse de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  est observée en présence de  $\text{CCl}_4$ . La vitesse de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  est de 2,64 et 50,15  $\mu\text{M}/\text{min}$  en l'absence et en présence de  $\text{CCl}_4$  respectivement. En présence de  $\text{CCl}_4$ , la vitesse de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  est calculée pour les sept premières minutes (partie linéaire de la courbe). En présence de  $\text{CCl}_4$ , la vitesse de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  est 19 fois plus grande. Après 30 min d'irradiation, les rendements de formation de  $\text{Fe}^{3+}$  par la réaction de Fricke sont de 83,7 et 744,2  $\mu\text{M}$  en l'absence et en présence de  $\text{CCl}_4$  respectivement. Ceci met bien en évidence le rôle joué par le  $\text{CCl}_4$  dans le mécanisme de formation de  $\text{Fe}^{3+}$ . En effet, comme il a été indiqué dans le paragraphe (III.2.1), la décomposition pyrolytique de  $\text{CCl}_4$  à l'intérieur des bulles de cavitation par les hautes températures développées lors de l'implosion mène à la production d'espèces très réactives telles que  $\text{HClO}$ ,  $\text{Cl}_2$  et également des radicaux chlorés ( $\bullet\text{Cl}$ ,  $\bullet\text{CCl}_3$ ,  $:\text{CCl}_2$ ) qui contribuent efficacement à l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  [20].

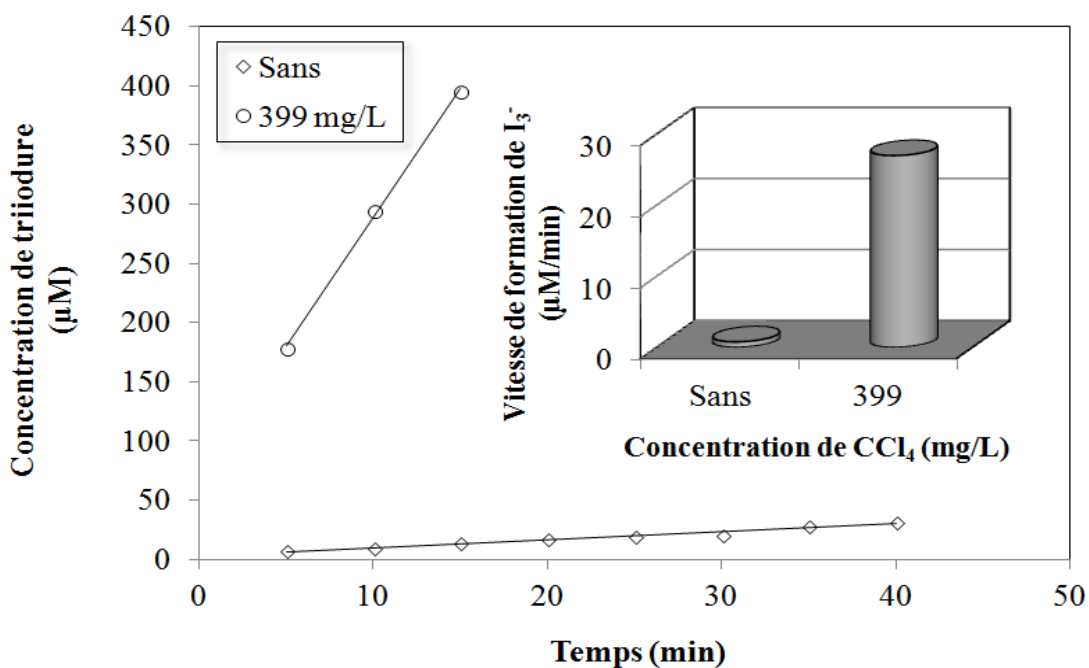


**Figure III.4.** Dosimétrie de Fricke en l'absence et en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  (Conditions :  $V = 100 \text{ mL}$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $f = 1700\text{kHz}$  ;  $P_a = 14 \text{ W}$ ).

### III.2.2. 3. Production de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  généré dans l'eau durant l'irradiation ultrasonore est mesurée en l'absence et en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  en utilisant la méthode iodimétrique [27]. Dans cette méthode, la concentration des triiodures  $\text{I}_3^-$  est équivalente à la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.5 et montrent que la vitesse de formation de triiodure est améliorée considérablement en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$ . L'augmentation de la concentration de triiodure est un résultat combiné de l'augmentation de la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'autres espèces oxydantes produites par la pyrolyse de  $\text{CCl}_4$  dans la bulle de cavitation. La même constatation a été rapportée par Wang et al. [13]. La vitesse de formation de  $\text{I}_3^-$  en l'absence de  $\text{CCl}_4$  est de  $0,78 \mu\text{M}/\text{min}$  alors qu'en présence de 399 mg/L, elle est de  $26,98 \mu\text{M}/\text{min}$ . Ceci signifie que la concentration de triiodure est devenue 35 fois plus grande par l'addition de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$ .

Les trois méthodes étudiées (la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) corroborent bien l'amélioration des effets sonochimiques en présence de  $\text{CCl}_4$ . En plus, les espèces oxydantes produites dans la phase liquide lors de la sonolyse en présence de  $\text{CCl}_4$  sont très bénéfiques pour l'oxydation des espèces dissoutes non volatiles qui sont moins susceptibles aux attaques des radicaux libres.



**Figure III.5.** Quantité des ions triiodure formés en l'absence et en présence de 399 mg/L de CCl<sub>4</sub> en utilisant la méthode iodométrique (Conditions : V= 100 ml ; T= 20±1°C ; f= 1700kHz ; Pa= 14 W)

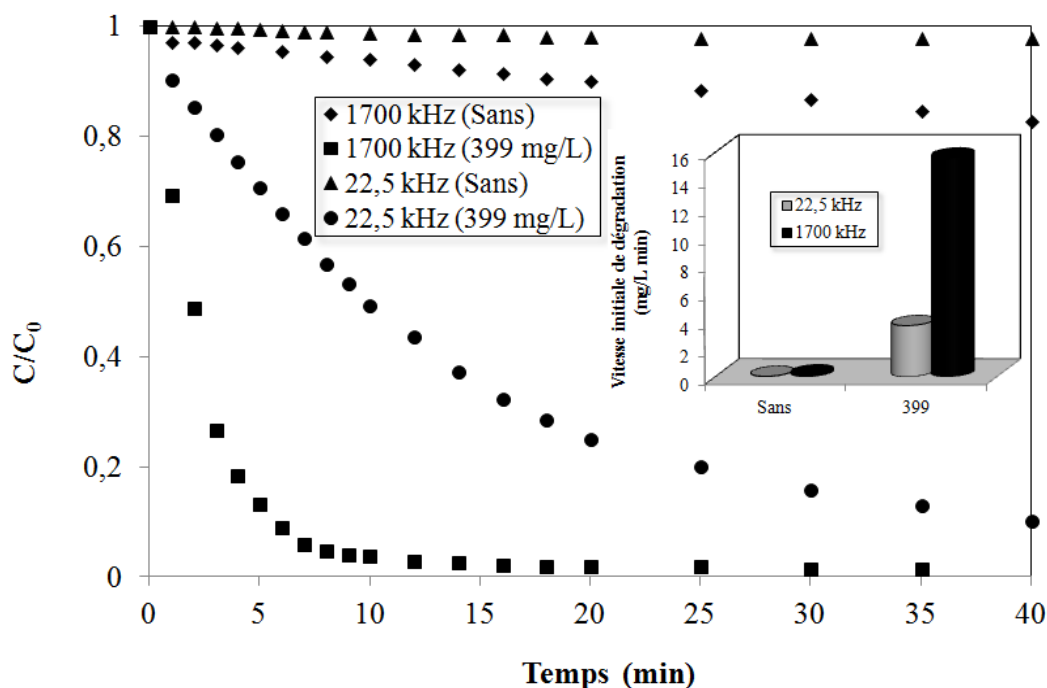
### III.2.3. COMPARAISON DE LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE L'AB25 A DEUX FREQUENCES : 22,5 ET 1700 kHz

La plupart des travaux antérieurs effectués en utilisant le CCl<sub>4</sub> pour l'intensification des réactions d'oxydation ont été étudiés en utilisant des réacteurs ultrasonores de basses fréquences [7-10,12-15]. La dégradation sonochimique d'une solution aqueuse d'AB25 (50 mg/L) en l'absence et en présence de 399 mg/L de CCl<sub>4</sub> a été étudiée à deux fréquences différentes : 22,5 et 1700 kHz. Un réacteur sonochimique opérant à 22,5 kHz a été utilisé (Chapitre II, Figure II.9.a.).

La fréquence est un paramètre très important dans l'oxydation sonochimique. Il est connu que la fréquence des ultrasons affecte le phénomène de cavitation par modification du nombre de bulles, de la taille des bulles, du seuil de cavitation et des températures atteintes lors de l'effondrement. Avec l'augmentation de la fréquence acoustique, le temps d'oscillation de la bulle par cycle acoustique diminue. Aussi, la durée de vie des bulles de cavitation diminue également avec l'augmentation de la fréquence acoustique.

La dégradation sonochimique de l'AB25 en l'absence et en présence de CCl<sub>4</sub> est présentée sur la Figure III.6. Les résultats expérimentaux illustrés sur cette figure montrent clairement que la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 est plus élevée à 1700 kHz par rapport à 22,5 kHz en présence et en l'absence de CCl<sub>4</sub>. À 22,5 kHz, la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 a augmenté de façon significative de 0,0418 mg/L min en l'absence de CCl<sub>4</sub> à 3,6555 mg/L min en présence de 399 mg/L de CCl<sub>4</sub>. Cela signifie que la vitesse initiale de la destruction de l'AB25 est

devenue 35 fois plus grande par l'addition de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$ . La meilleure vitesse de dégradation sonochimique de l'AB25 en solution aqueuse est observée à 1700 kHz. C'est parce que le nombre de cycles acoustiques et le nombre d'effondrements des bulles de cavitation augmente à haute fréquence conduisant à l'augmentation de la dégradation de  $\text{CCl}_4$  et donc à la formation d'espèces oxydantes, qui améliorent la dégradation de l'AB25. Ce résultat est compatible avec les travaux de Pétrier et Francony [24] sur l'élimination de  $\text{CCl}_4$  qui rapportent un meilleur rendement de la dégradation à haute fréquence (800 kHz).



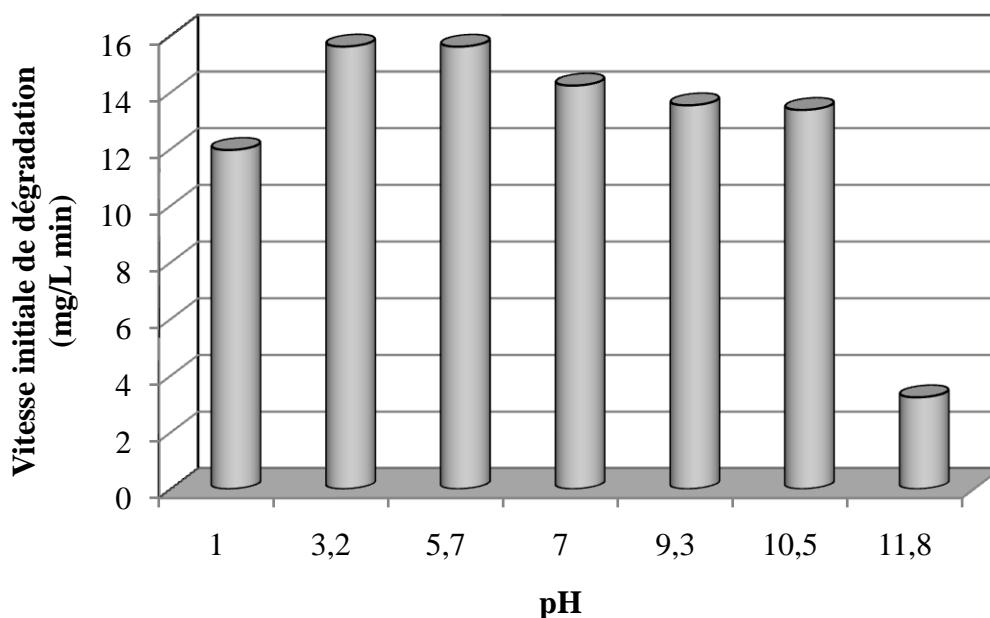
**Figure III.6.** Dégradation sonochimique de l'AB25 à deux fréquences (22,5 et 1700 kHz) en l'absence et en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  (Conditions :  $V = 100 \text{ mL}$  ;  $\text{pH naturel} = 5,7$  ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ),

### III.2.4. EFFET DU pH

L'effet du pH sur la dégradation sonochimique de l'AB25 a été examiné pour des pH allant de 1 à 11,8 en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$ , une concentration initiale en colorant de 50 mg/L et un volume de 100 mL. La Figure III.7 illustre la vitesse initiale de dégradation en fonction du pH initial. Cette Figure montre qu'il n'y a aucun changement dans les vitesses initiales de dégradation pour des pH de 3,2 et 5,7. La vitesse de dégradation diminue dans la gamme de pH 7-10,5. Par contre, on observe qu'il y a une diminution significative de la dégradation à pH 1 et 11,8.

En présence de  $\text{CCl}_4$ , les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 sont plus élevées dans la gamme de pH 3,2–9,3 que celles obtenues à pH 1. A pH 1, l'AB25 est accumulé dans la région interfaciale des bulles de cavitation et de ce fait diminue la dégradation de  $\text{CCl}_4$ , ce qui réduit la

quantité des agents oxydants produit par oxydation de  $\text{CCl}_4$ . A pH 3,2-9,3, le caractère hydrophile de l'AB25 augmente suite à la déprotonation des molécules du colorant et la dégradation est effectuée dans la solution. Une autre raison peut être qu'à pH acide, le chlore est présent dans la solution sous forme d'acide hypochloreux, qui a un potentiel d'oxydation élevée (1,49 V) par rapport à l'hypochlorite (0,94 V) [29–31]. Les faibles vitesses de dégradation dans les conditions basiques, spécialement à pH 11,8, semble être dues à l'augmentation du caractère hydrophobe aussi bien qu'à la diminution de la production de chlore/hypochlorite à des pH élevés en raison de la formation de chlorate ou perchlorate [29-31] qui réagissent lentement avec le colorant [29-31]. L'hypochlorite est majoritaire dans les conditions alcalines [29-31]. Il paraît que l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) est le réactif clé pour la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de  $\text{CCl}_4$ .

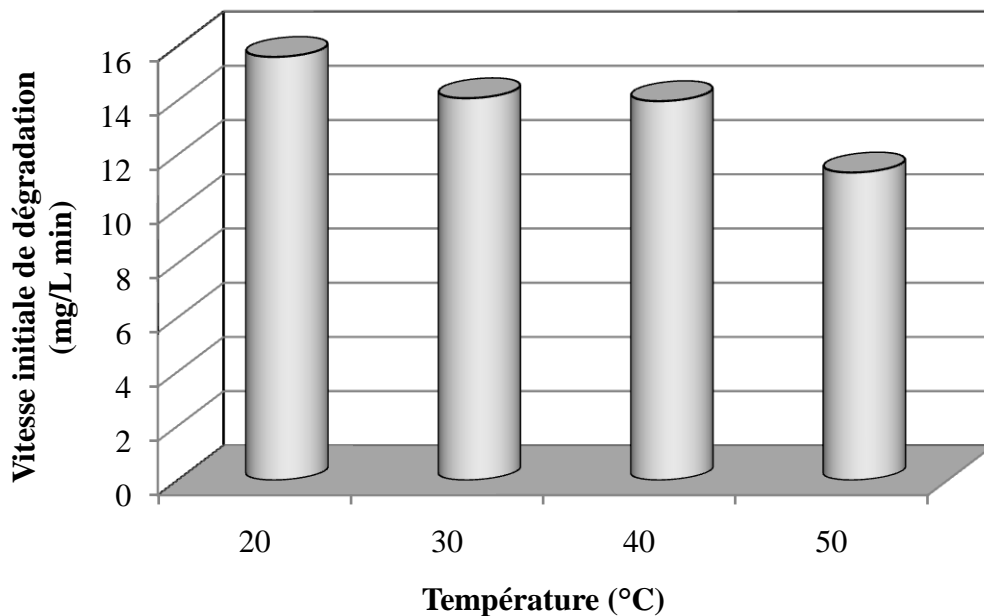


**Figure III.7.** Vitesse initiale de la dégradation sonochimique de l'AB25 en fonction du pH en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  (conditions :  $V=100$  ml ;  $C_0= 50$  mg/L ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ; pH = 1 à 11,8 ;  $f= 1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

### III.2.5. EFFET DE LA TEMPERATURE

La dégradation sonochimique de l'AB25 à 1700 kHz et 14 W est réalisée à différentes températures allant de 20 à 50 °C en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$ . Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.8 et montrent que la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de  $\text{CCl}_4$  diminue avec l'augmentation de la température. Les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 obtenue pour la sonolyse d'une solution d'AB25 (50 mg/L) à des températures de 20, 30, 40 et 50 °C sont de 15,609, 14,087, 13,979 et 11,348 mg/L min respectivement. La vitesse de

dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de  $\text{CCl}_4$  diminue avec l'augmentation de la température entre 20 et 50°C. Ceci est dû à l'augmentation de la tension de vapeur du solvant atténuant l'efficacité d'effondrement des bulles et par conséquent la température maximale atteinte durant l'implosion.



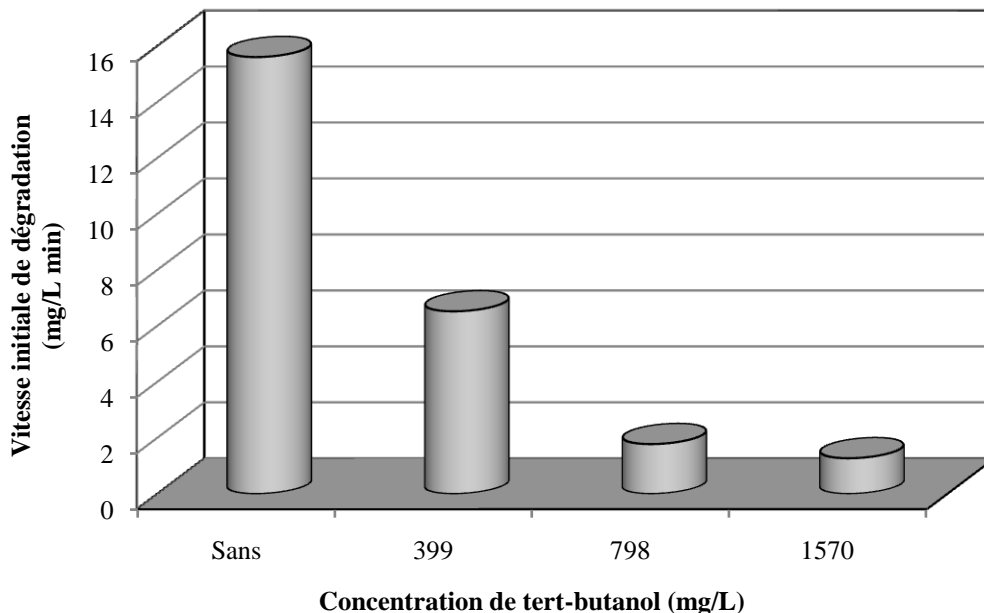
**Figure III.8.** Effet de la température sur la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 50$  mg/L ;  $T=20$  à  $55^\circ\text{C}$  ; pH naturel= 5,7 ;  $f= 1700$  kHz ;  $P_a=14$  W).

### III.2.6. EFFET DE L'AJOUT DE TERT-BUTANOL

Afin de confirmer que le mécanisme de dégradation de l'AB25 est dû à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles et les espèces oxydantes générées par l'irradiation ultrasonore, la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de tert-butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles, a été examinée. Un travail complet sur la sonochimie du tert-butanol a été réalisé par Tauber et al. [32]. Le tert-butanol est capable de piéger les radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans la bulle et empêche l'accumulation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  à l'interface de la bulle. Dans ce travail, l'effet piègeur du tert-butanol sur la dégradation de l'AB25 (50 mg/L) en présence de 399 mg/L de  $\text{CCl}_4$  a été étudié.

La destruction sonochimique de l'AB25 en présence de différentes concentrations en tert-butanol allant de 399 à 1570 mg/L est présentée sur la Figure III.9. Les résultats obtenus indiquent que l'addition de 399, 798 et 1570 mg/L de tert-butanol diminue la vitesse initiale de dégradation de 15,609 mg/L min en l'absence de tert-butanol à 6,5236, 1,7794 et 1,2742 mg/L min respectivement. La dégradation est efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol connu comme étant un piègeur efficace des radicaux  $\text{HO}\bullet$  et des espèces

oxydantes, telles que HClO, Cl<sub>2</sub> et les radicaux contenant le chlore ( $\bullet\text{Cl}$ ,  $\bullet\text{CCl}_3$  et  $:\text{CCl}_2$ ) ayant des propriétés d'oxydation élevées. Un autre facteur qui affecte la vitesse de dégradation est la formation de produits volatils de dégradation de tert-butanol qui s'accumulent à l'intérieur de la bulle et réagissent avec les espèces oxydantes formées, conduisant à une diminution de la dégradation. De plus, Pétrier et Francony [24] ont démontré que l'ajout d'un excès de 1-butanol (10 fois la concentration initiale CCl<sub>4</sub>) n'affecte pas les vitesses de destruction du tétrachlorure de carbone. L'augmentation de la concentration de tert-butanol conduit à la diminution de la vitesse de dégradation. La vitesse de destruction par rapport à celle obtenue en l'absence de tert-butanol a diminué de 58% en présence de 399 mg/L de tert-butanol, 89% en présence de 798 mg/L de tert-butanol et 92% en présence de 1570 mg/L de tert-butanol. Les différences observées peuvent être dues à l'augmentation de l'accumulation de tert-butanol et ses produits de dégradation dans les bulles de cavitation, conduisant à un effet de piégeage élevé. Indépendamment de l'absence et de la présence de tert-butanol, le pH de la solution d'AB25 diminue d'une valeur initiale de 5,7 à une valeur finale de 2,9 après 30 min d'irradiation. A partir de ces résultats, nous pouvons en déduire que la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de CCl<sub>4</sub> est principalement due à la réaction avec les radicaux contenant du chlore et d'autres espèces oxydantes telles que HClO et Cl<sub>2</sub>.



**Figure III.9.** Effet de l'ajout de tert-butanol sur la dégradation sonochimique de l'AB25 en présence de 399 mg/L de CCl<sub>4</sub> (conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 50 mg/L ; T=20 ±1°C ; pH naturel= 5,7 ; f = 1700 kHz ; Pa=14 W).

## CONCLUSION

La dégradation sonochimique de l'AB25 en phase aqueuse en utilisant des ultrasons à 1700 kHz augmente significativement en présence de  $\text{CCl}_4$ . Les effets des paramètres opératoires sur la dégradation de l'AB25 ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation est considérablement dépendante de la concentration de  $\text{CCl}_4$ , de la température et du pH de la solution. Il paraît que l'acide hypochloreux ( $\text{HClO}$ ) est le réactif intermédiaire clé pour la dégradation de l'AB25 en présence de  $\text{CCl}_4$ . Les dosimétries sonochimiques corroborent bien l'amélioration des effets sonochimiques en présence de  $\text{CCl}_4$ . La meilleure vitesse de dégradation de l'AB25 en solution aqueuse est obtenue à 1700 kHz comparativement à 22,5 kHz. La dégradation du colorant en présence de  $\text{CCl}_4$  est inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol.

L'utilisation des ondes ultrasonores de haute fréquence (1700 kHz) en présence de  $\text{CCl}_4$  montre leur intérêt pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants anthraquinoniques. Le procédé sonochimique en présence de  $\text{CCl}_4$  génère des espèces oxydantes dans l'eau qui sont très bénéfiques pour l'oxydation des polluants hydrophiles et non-volatils, comme les colorants, car ils sont moins susceptibles à l'attaque des radicaux libres.

Ce travail a examiné la dégradation d'un seul colorant anthraquinonique modèle (Acid Blue 25) par un procédé d'oxydation avancé utilisant des ultrasons de haute fréquence (1700 kHz), mais cette méthode pourrait être utilisée pour la dégradation d'autres colorants acides anthraquinoniques tels que l'Acid Blue 40, 41, 51, 53, 129 et 230 qui ont une structure chimique similaire à celle de l'Acid Blue 25.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Peller, O. Wiest, P. V. Kamat, Sonolysis of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for  $\bullet\text{OH}$ -radical mediated degradation. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, (2001) 3176–3181.
- [2] M. Goel, H. Hongqiang, A. S. Mujumdar, M. B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds – a comparative study. *Water Research*, 38, (2004) 4247–4261.
- [3] J. D. Seymour, R. B. Gupta, Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt-induced enhancement. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, (1997) 3453–3457.
- [4] M. A. Beckett, I. Hua, Enhanced sonochemical decomposition of 1, 4-dioxane by ferrous iron. *Water Research*, 37, (2003) 2372–2376.
- [5] C. Minero, M. Lucchiari, D. Vione, V. Maurino, Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of methylene blue in aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 39, (2005) 8936–8942.
- [6] B. Yim, Y. Yoo, Y. Maeda, Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III). *Chemosphere*, 50, (2003) 1015–1023.
- [7] A. G. Chakinala, P. R. Gogate, R. Chand, D. H. Bremner, R. Molina, A. E. Burgess, Intensification of oxidation capacity using chloroalkanes as additives in hydrodynamic and acoustic cavitation reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 164–170.
- [8] P. K. Chendke, H. S. Fogler, Sonoluminescence and sonochemical reactions of aqueous carbon tetrachloride solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 87, (1983) 1362–1369.
- [9] B. H. Jennings, S. N. Townsend, The sonochemical reactions of carbon tetrachloride and chloroform in aqueous suspension in an inert atmosphere. *Journal of Physical Chemistry*, 65, (1961) 1574–1579.
- [10] N. N. Mahamuni, A. B. Pandit, Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, (2006) 165–174.
- [11] K. Okitsu, K. Kawasaki, B. Nanzai, N. Takenaka, H. Bandow, Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water. *Chemosphere*, 71, (2008) 36–42.
- [12] I. Z. Shirganonkar, A. B. Pandit, Degradation of aqueous solution of potassium iodide and sodium cyanide in the presence of carbon tetrachloride. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, (1997) 245–253.

- [13] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding  $\text{CCl}_4$ . *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, (2007) 253–258.
- [14] A. Weissler, H. W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride. *Journal of the American Chemical Society*, 72, (1950) 1769–1775.
- [15] W. Zheng, M. Maurin, M. A. Tarr, Enhancement of sonochemical degradation of phenol using hydrogen atom scavengers. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, (2005) 313–317.
- [16] R. Zhou, W. Luo, L. Zhu, F. Chen, H. Tang, Spectrophotometric determination of carbon tetrachloride via ultrasonic oxidation of iodide accelerated by dissolved carbon tetrachloride. *Analytica Chimica Acta*, 597, (2007) 295–299.
- [17] W. Luo, Z. Chen, L. Zhu, F. Chen, L. Wang, H. Tang, A sensitive spectrophotometric method for determination of carbon tetrachloride with the aid of ultrasonic decolorization of methyl orange. *Analytica Chimica Acta*, 588, (2007) 117–122.
- [18] N. J. Bejarano-Pérez, M. F. Suarez-Herrera, Sonochemical and sonophotocatalytic degradation of malachite green: the effect of carbon tetrachloride on reaction rates. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 612–617.
- [19] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
- [20] I. Gültekin, G. T. Güyer, N. H. Ince, Sonochemical decay of C.I. Acid Orange 8 : effects of  $\text{CCl}_4$  and t-butyl alcohol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, (2009) 577–581.
- [21] I. Hua, M. K. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of  $\text{CCl}_4$ : intermediates and byproducts. *Environmental Science and Technology*, 30, (1996) 864–871.
- [22] A. Bhatnagar, H. M. Cheung, Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2 volatile organic compounds in dilute aqueous solution. *Environmental Science and Technology*, 28, (1994) 1481–1486.
- [23] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, (1996) S77–S82.
- [24] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste–water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, (1997) 295–300.
- [25] R. Rajan, R. Kumar, K. S. Gandhi, Modeling of sonochemical oxidation of the water– $\text{KI-CCl}_4$  system, *Chemical Engineering Science*, 53, (1998) 255–271.

- [26] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *Journal of Hazardous Materials*, 178, (2010) 1007–1014.
- [27] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand. *Environmental Science and Technology*, 22, (1988) 798–806.
- [28] X. Wang, Z. Yao, J. Wang, W. Guo, G. Li, Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, (2008) 43–48.
- [29] K. Vijayaraghavan, T. K. Ramanujam, N. Balasubramanian, In situ hypochlorous acid generation for the treatment of syntan wastewater. *Waste Management*, 19, (1999) 319–323.
- [30] H. X. Shi, J. H. Qu, A. M. Wang, J. T. Ge, Degradation of microcystins in aqueous solution with in situ electrogenerated active chlorine. *Chemosphere*, 60, (2005) 326–333.
- [31] D. Rajkumar, B. J. Song, J. G. Kim, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*, 72, (2007) 1–7.
- [32] A. Tauber, G. Mark, H. P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, (1999) 1129–1135.

**CHAPITRE IV**  
**DEGRADATION DE L'“ACID BLUE 25” EN SOLUTION**  
**AQUEUSE PAR QUELQUES TECHNIQUES**  
**PHOTOLYTIQUES :**  
**IRRADIATION UV SEULE, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ET UV/Fe(II)**

**RESUME**

Dans ce travail, la dégradation de l'Acid Blue 25 (AB25), un colorant anthraquinonique commercialement important, par différents procédés photolytiques : irradiation UV seule, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe(II) a été étudiée. Les expérimentations de dégradation ont été réalisées dans un réacteur photochimique discontinu équipé d'une lampe à vapeur de mercure de basse pression émettant à 253,7 nm. Pour la photolyse UV directe, la vitesse de dégradation augmente avec la diminution du pH et de la concentration initiale du colorant. La dégradation de l'AB25 a été étudiée en utilisant l'irradiation UV en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en examinant l'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène, de la concentration du colorant et du pH de la solution. Aussi, l'effet de sels sur la dégradation de l'AB25 a également été examiné. La vitesse de dégradation augmente considérablement par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comparativement à l'irradiation UV seule. Les résultats montrent que la vitesse de dégradation augmente avec la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à une certaine limite à partir de laquelle le peroxyde d'hydrogène diminue la dégradation en piégeant les radicaux •OH. La dégradation de l'AB25 diminue lorsque la concentration du colorant augmente. La vitesse de dégradation est améliorée de façon nette par photocatalyse homogène en présence de Fe(II) sous irradiation UV par rapport à l'irradiation UV seule. La meilleure concentration de Fe(II) conduisant à une dégradation rapide par le procédé photocatalytique homogène est de 30 mg L<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus révèlent que les procédés d'oxydation avancés testés sont très efficaces pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses.

## INTRODUCTION

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare. L'épuisement des ressources en eau et la pollution par les rejets industriels constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre. De ce fait, la protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économique et politique majeur incitant les autorités à trouver de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement des eaux afin de garantir la quantité et la qualité d'eau nécessaire aux besoins domestiques et industriels.

Un des moyens conventionnels de traitement de l'eau est l'épuration biologique basée sur l'activité métabolique des microorganismes permettant la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Toutefois, ces procédés biologiques sont impuissants devant une charge polluante bio-réfractaire. Dans ce cas, on a souvent recours aux procédés d'épuration physico-chimique qui en dépit de leur efficacité ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues et des résidus nécessitant eux mêmes un post-traitement.

De ce fait, la mise en place des normes environnementales évolutives sur les rejets industriels, des solutions simples, efficaces et peu coûteuses sont alors très pressantes favorisant ainsi l'apparition de nouveaux procédés de traitement remplissant les conditions exigées : Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Ces technologies ont prouvé et montré leur efficacité devant divers polluants réfractaires et bio-résistants. Ce sont des techniques qui reposent sur la formation des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) ayant un fort pouvoir oxydant qui les rend capables de dégrader d'une manière non sélective et rapide les polluants organiques.

L'irradiation ultraviolette combinée au peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est l'une des technologies d'oxydation avancées les plus appropriées pour l'élimination des colorants présents dans l'eau, car ce phénomène peut se produire dans la nature. Ce processus implique la production des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle est un oxydant très réactif et non-sélectif et peut initier des réactions de décoloration par réaction avec les molécules de colorant. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène montre certains avantages tels que la miscibilité complète de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec l'eau, la stabilité et la disponibilité commerciale de peroxyde d'hydrogène, aucun problème de transfert de pollution, aucune formation de boues, la simplicité de fonctionnement et les faibles coûts d'investissement [9].

L'objectif de ce travail est la dégradation de l'Acid Blue 25 (AB25) par irradiation UV seule, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe(II). Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, le pH, la concentration de peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale de Fe(II) sur la dégradation du colorant sont étudiés. Aussi, l'effet de l'ajout de sels sur la dégradation du colorant par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est examiné.

## IV.1. MATERIEL ET METHODES

### IV.1.2. PHOTOREACTEUR

Toutes les expériences sont réalisées dans un réacteur photochimique discontinu équipé d'une lampe à vapeur de mercure de basse pression émettant à 253,7 nm. Le réacteur utilisé est présenté sur la Figure IV.1. Il est composé d'une double enveloppe cylindrique en verre permettant de maintenir la température du milieu réactionnel constante. Le volume de la solution d'Acid Blue 25 utilisé est de 100 mL.

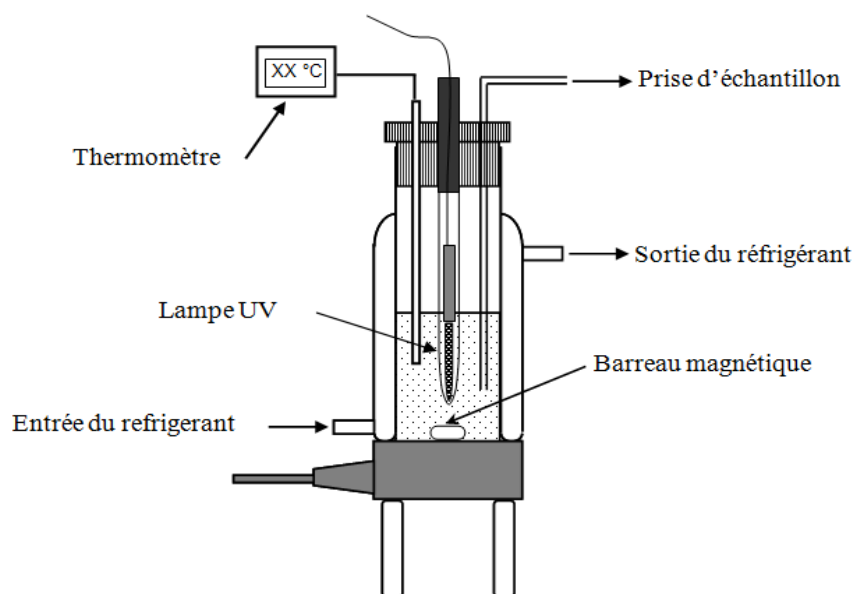


Figure IV.1. Schéma du réacteur photochimique

### IV.1.3. METHODES

La dégradation photochimique de l'AB25 est effectuée dans des conditions isothermes (20 °C) en employant un volume constant de solution (100 mL). Pendant l'irradiation, la solution est agitée à une vitesse constante. Des échantillons sont prélevés de la solution et les concentrations sont déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405) à 602 nm.

## IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION

### IV.2.1. IRRADIATION ULTRAVIOLETTE SEULE

#### IV.2.1.1. Effet de la concentration initiale du colorant

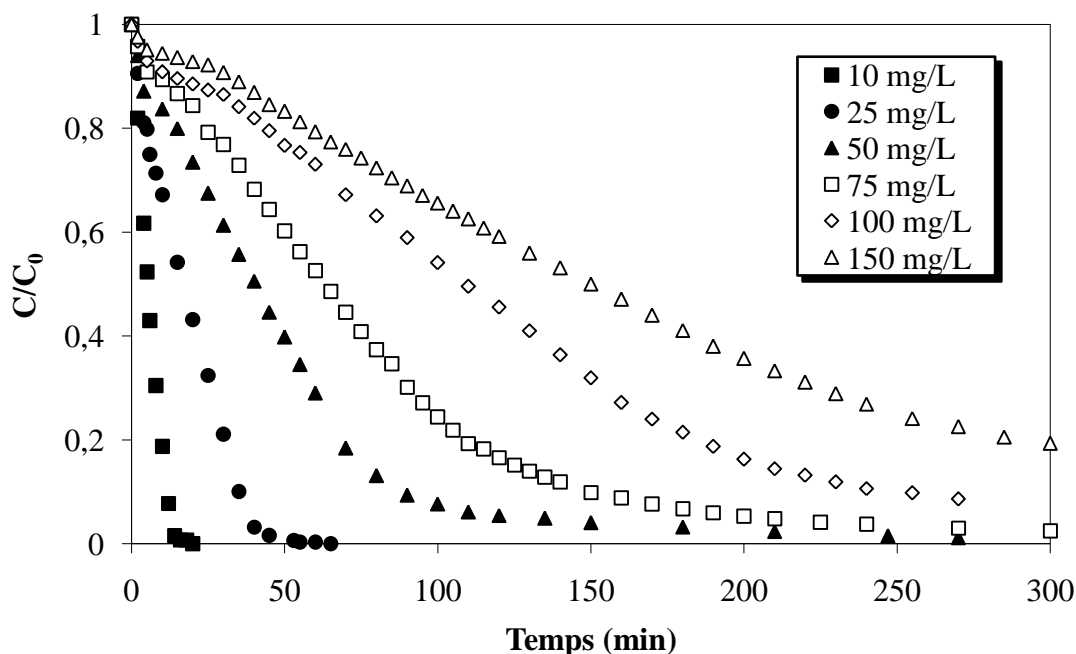
La dégradation photolytique de l'AB25 à différentes concentrations initiales en colorant variant de 10 à 150 mg/L a été étudiée. Le pH initial des solutions du colorant pour toute la gamme de concentration étudiée est de 5,7. L'application de l'irradiation ultraviolette à 100 mL de solution d'AB25 a pour conséquence la diminution de la concentration initiale (Figure IV.2). L'irradiation des solutions aqueuses du colorant à des concentrations initiales de 10, 25, 50, 75, 100 et 150 mg/L pendant 20 minutes donne une efficacité de dégradation de 100, 57, 26, 16, 11

et 7% respectivement. Ces résultats reflètent la faible efficacité de dégradation pour des concentrations élevées en colorant. Une augmentation de la concentration du colorant induit un effet de filtre et par conséquent la solution devient de plus en plus imperméable à l'irradiation ultraviolette, ce qui implique une diminution des radicaux  $\bullet\text{OH}$  générés dans la solution aqueuse.

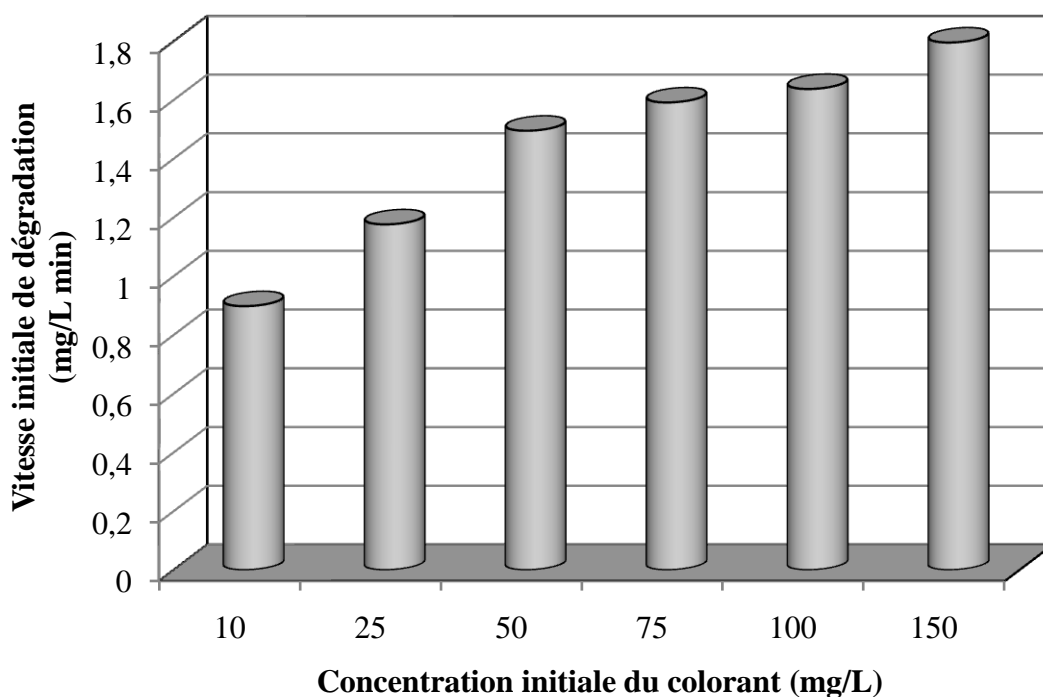
Les résultats expérimentaux de la destruction photolytique du colorant sont présentés sous forme de vitesse initiale de dégradation d'AB25 en fonction de la concentration initiale en colorant (Figure IV.3). La vitesse initiale de destruction photolytique augmente avec la concentration initiale du colorant. Ceci peut être expliqué par la faible disponibilité des photons lorsque la couleur de la solution devient plus intense.

Il est important de noter que la vitesse de dégradation n'obéit pas à une loi cinétique de premier ordre. Dans cette étude, les résultats obtenus sont comparés en utilisant les vitesses initiales de destruction ( $\text{mg/L min}$ ). Une augmentation de la concentration initiale d'AB25 de 15 fois conduit à une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de 2 fois. La légère augmentation observée peut être expliquée par la faible disponibilité de photons quand la couleur de la solution devient plus intense.

Les résultats de ce travail sont en accord avec ceux de Kusic et al. [11] qui ont indiqué que les solutions colorées de Reactive Blue 49 et Reactive Blue 137 ont été rapidement et complètement décolorées par photolyse directe.



**Figure IV.2.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 par l'irradiation ultraviolette seule pour différentes concentrations initiales en colorant (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0=10-150$  mg/L ; pH (naturel)= 5,7 ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).



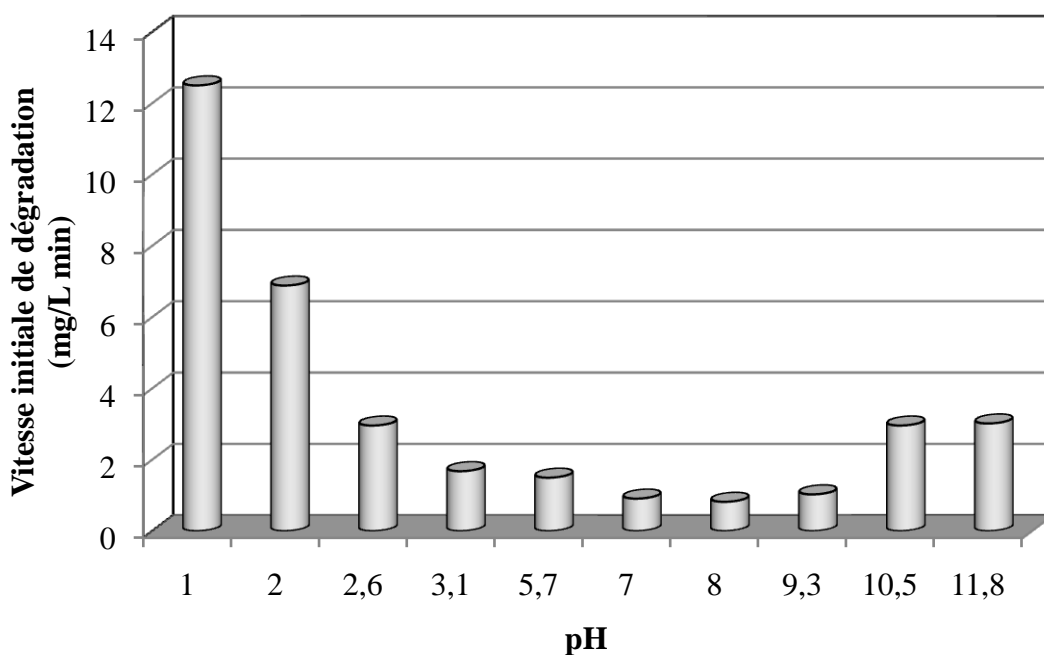
**Figure IV.3.** Effet de la concentration initiale en colorant sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par l'irradiation ultraviolette seule (conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 10-150$  mg/L ; pH (naturel)= 5,7 ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

#### IV.2.1.2. Effet du pH

Le pH est considéré comme un des facteurs importants affectant la dégradation des colorants par l'irradiation ultraviolette.

Pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 sont présentées sur la Figure IV.4. Les résultats de cette Figure indiquent que les vitesses initiales de dégradation sont plus élevées en milieu acide (pH 1–3,1) et plus particulièrement à pH 1. Les vitesses de dégradation diminuent de lorsque le pH passe de 1 à 5,7, et il n'y a presque aucun changement dans la vitesse de dégradation dans la gamme de pH 5,7–9,3. Des vitesses de dégradation relativement élevées sont observées dans les milieux basiques (10,5 au 11,8). Ceci est vraisemblablement dû à la facilité de production des radicaux libres  $R^\bullet$  à ces valeurs de pH.

L'accélération de la dégradation à pH très acide (1) est probablement associée à l'effet de protonation des groupements sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) en milieu acide. La photolyse des molécules d'AB25 est significativement inhibée quand la molécule est sous forme anionique (déprotonée) et elle est favorisée lorsque la molécule du colorant est protonée (neutre).



**Figure IV.4.** Vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par l'irradiation ultraviolette en fonction du pH. (Conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 50 mg/L ; pH= 1– 11,8 ; T=20 ±1°C).

#### IV.2.2.UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La dégradation complète du colorant (50 mg/L) par irradiation UV seule nécessite une durée de 270 minutes. C'est une longue durée qui présente l'inconvénient de diminuer de façon significative la durée de vie de la lampe. Pour pallier à cet inconvénient et obtenir de meilleurs résultats, on a envisagé d'utiliser la photolyse de l'eau oxygénée.

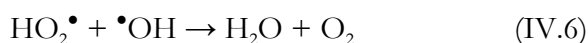
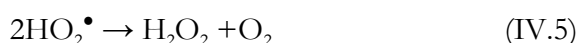
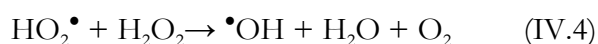
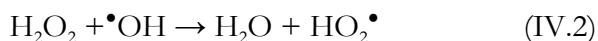
##### IV.2.2.1. Effet de l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Pour optimiser la cinétique de dégradation du colorant, une étude systématique faisant varier la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 193 à 1928 mg/L à deux valeurs du pH (3,1 et 5,7) est réalisée. La vitesse initiale de dégradation de l'AB25 à différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de l'irradiation UV pour deux pH différents (3,1 et 5,7) est présentée sur la Figure IV.5. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation pour les deux valeurs de pH augmente avec l'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à 1543 mg/L. A des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène, l'irradiation ultraviolette est absorbée par le peroxyde d'hydrogène et donc la vitesse de génération des radicaux hydroxyles est élevée, ce qui conduit à une vitesse élevée de dégradation de l'AB25. Cette dégradation est due à la réaction des radicaux hydroxyles générés par la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence de l'irradiation UV (réaction (IV.1)).

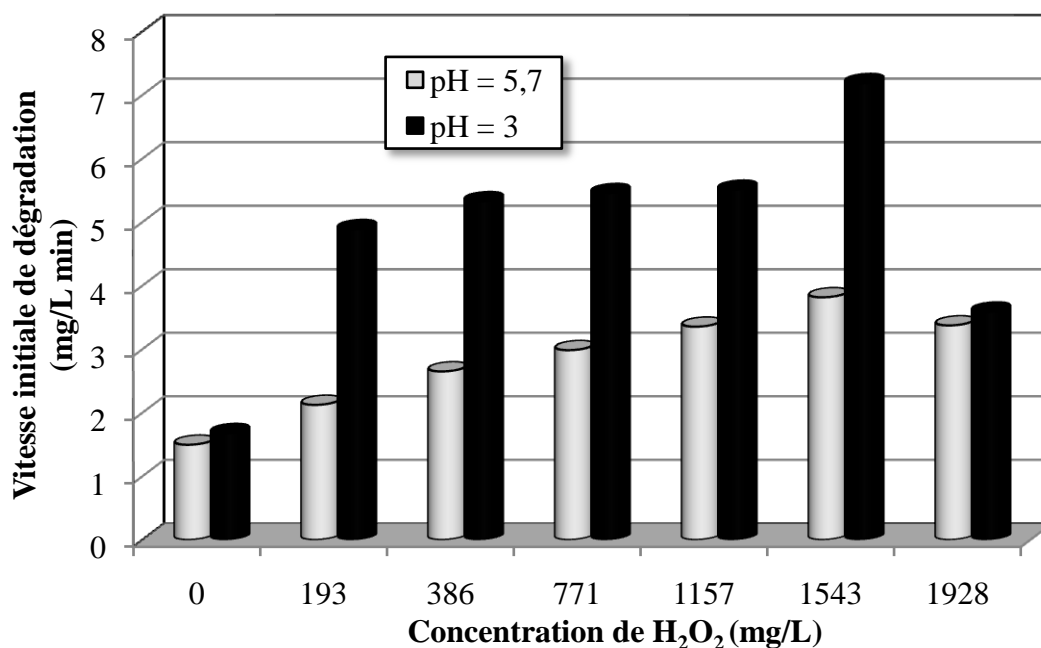


Étant donné que les radicaux hydroxyles sont très réactifs et des oxydants puissants, ils peuvent réagir avec la molécule du colorant pour produire des intermédiaires qui peuvent causer la dégradation de la solution initiale. L'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au-dessus de

1543 mg/L ralentit le processus de dégradation. Ceci est dû au fait qu'à des concentrations élevées en  $H_2O_2$ , les radicaux  $\bullet OH$  réagissent avec l'excès de  $H_2O_2$  pour produire des radicaux  $HO_2\bullet$  (réaction (IV.2)). De plus, les radicaux  $\bullet OH$  générés peuvent se combiner pour redonner  $H_2O_2$  (réaction (VI.3)). Le radical  $HO_2\bullet$  formé peut être impliqué dans diverses réactions (réactions (VI.4) - (VI.6)) [12]. Des résultats similaires ont été rapportés par Daneshvar et al. [13] et par Al Hamedi et al. [14] pour la décoloration de la rhodamine B, et par Riga et al. [15] pour la décoloration des colorants azoïques réactifs par le procédé UV/ $H_2O_2$ .



Il en résulte qu'il existe une concentration critique de peroxyde d'hydrogène pour la dégradation de l'AB25 par le procédé UV/ $H_2O_2$ . A cette concentration favorable, la vitesse de dégradation est maximale. Pour les études de dégradation suivantes, la concentration de  $H_2O_2$  a été maintenue à la valeur optimale de 1543 mg/L.

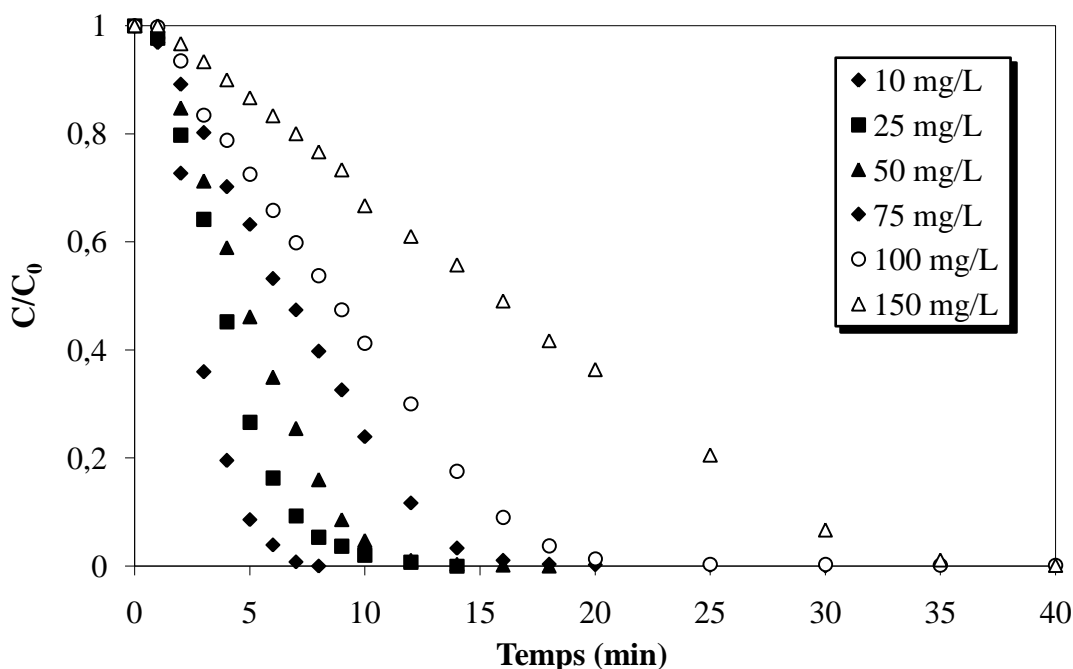


**Figure IV.5.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $H_2O_2$  en fonction de la concentration de  $H_2O_2$  à deux pH différents (Conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0= 50$  mg/L ; pH= 3 et 5,7 ;  $T=20 \pm 1^\circ C$  ;  $C_{H_2O_2}=0 -1928$  mg/L).

#### IV.2.2.2. Effet de la concentration initiale en colorant

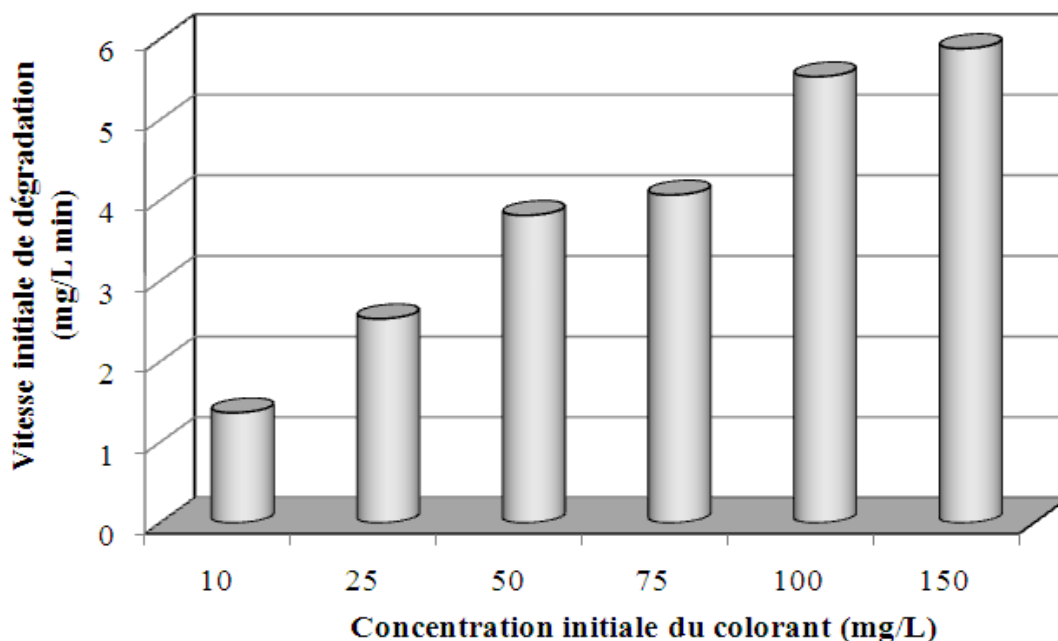
La dégradation de l'AB25 à différentes concentrations initiales en colorant (10-150 mg/L) par le procédé UV/ $H_2O_2$  en présence de 1543 mg/L de  $H_2O_2$  et à pH naturel (5,7) est étudiée.

Les cinétiques de dégradation du colorant par cette technique sont présentées sur la Figure IV.6. A partir de cette figure, il apparaît clairement que l'enlèvement du colorant diminue lorsque la concentration d'AB25 augmente. Cette figure montre aussi que la dégradation complète d'une solution d'AB25 à une concentration initiale de 10 mg/L est possible après 8 min d'irradiation. Par contre, pour une concentration de 150 mg/L, le temps de dégradation est de 40 min. L'efficacité de dégradation de l'AB25 après 8 min est de 100, 84, 60, 46 et 26% pour des concentrations initiales en colorant de 10, 25, 50, 75, 100 et 150 mg/L respectivement en présence 1543 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reflétant la faible efficacité de dégradation à des concentrations élevées en colorant. La vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale du colorant. Une augmentation de la concentration du colorant induit un effet de filtre et par conséquent la solution devient de plus en plus imperméable à l'irradiation UV. De cette manière, le peroxyde d'hydrogène peut être irradié par une partie de l'irradiation ultraviolette, ce qui engendre une diminution de la production des radicaux  $\bullet$ OH et une diminution de la vitesse de décomposition du colorant. De plus, à des concentrations élevées en colorant, une quantité élevée d'intermédiaire est formée. Ces intermédiaires sont également très réactifs avec les radicaux hydroxyles. La diminution graduelle de l'efficacité de dégradation avec la concentration initiale de l'AB25 peut être expliquée par des réactions de compétition entre les molécules du colorant et celles des intermédiaires formés.



**Figure IV. 6.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 à différentes concentrations initiales en colorant par la technique UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 10-150 mg/L ; pH (naturel) = 5,7 ; T=20 ±1°C ; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1543 mg/L).

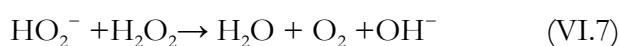
Les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 en fonction de la concentration initiale du colorant sont présentées sur la Figure IV. 7. D'après cette figure, on peut remarquer que plus la concentration en substrat est élevée, plus la vitesse initiale de dégradation est élevée, mais la décroissance de la concentration d'AB25 ne peut être décrite par une loi cinétique du premier ordre. L'augmentation de la concentration initiale d'AB25 conduit à une plus grande probabilité d'attaque des molécules de colorant par les radicaux HO<sup>•</sup>, conduisant ainsi à une vitesse initiale de dégradation élevée.



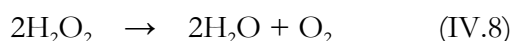
**Figure IV. 7.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 en fonction de la concentration initiale du colorant par la technique UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 10-150 mg/L ; pH (naturel) = 5,7 ; T=20 ±1°C ; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1543 mg/L).

#### IV.2.2.3. Effet du pH

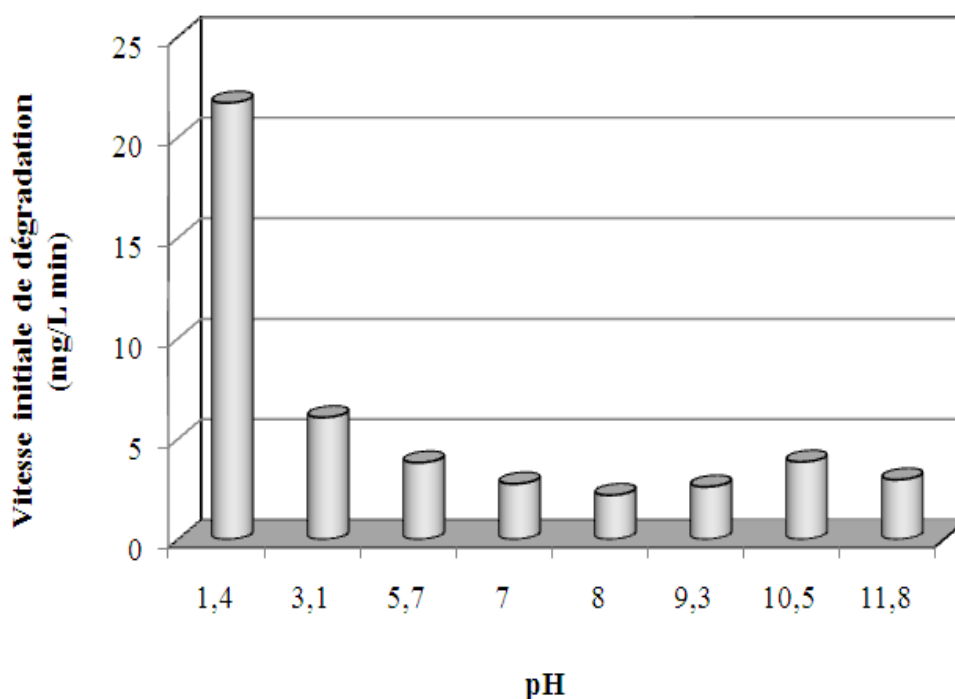
L'effet du pH sur l'efficacité de dégradation de l'AB25 par la technique UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de 1543 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est examiné pour des valeurs de pH allant de 1,4 à 11,8, une concentration initiale en colorant de 50 mg/L et un volume de solution de 100 mL. Les vitesses initiales de dégradation obtenues à différents pH sont présentées sur la Figure IV. 8. L'efficacité de dégradation diminue lorsque le pH passe de 1,4 à 8. La faible dégradation en milieu alcalin est peut être due à la déprotonation du peroxyde d'hydrogène avec formation de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (pKa = 11,75 [16]). Les espèces HO<sub>2</sub><sup>-</sup> réagissent avec une molécule non dissociée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon la réaction (IV.7), ce qui conduit à la formation de O<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, au lieu de produire des radicaux hydroxyles sous irradiation UV. Par conséquent, la concentration instantanée du radical hydroxyle <sup>•</sup>OH est plus faible que prévu.



Par ailleurs, la désactivation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  est plus importante lorsque le pH de la solution est élevé. La réaction des radicaux  $\bullet\text{OH}$  avec  $\text{HO}_2^-$  est approximativement 100 fois plus rapide que la réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De plus, la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène (réaction IV.8) augmente dans les conditions alcalines conduisant à la diminution de la formation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  [16].



Certains chercheurs [16, 17] ont indiqué que les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec le colorant à travers un mécanisme d'abstraction d'hydrogène. Ceci peut être vrai pour la dégradation de l'AB25 en raison de la vitesse élevée à pH 1,4. L'amélioration de la dégradation à pH 1,4 est probablement associée à l'effet de protonation des groupements sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) en milieu acide. Sous sa forme déprotonée, le colorant présente une faible réactivité due à l'absence d'un atome d'hydrogène labile [16]. En effet, dans la molécule d'AB25, l'atome d'azote porte un atome H et cet atome labile rend la molécule de colorant particulièrement vulnérable aux attaques par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  [16].

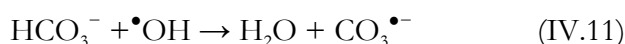
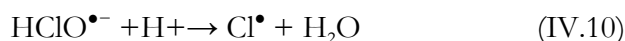


**Figure IV.8.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du pH (Conditions :  $V=100$  mL ;  $C_0=50$  mg/L ; pH = 1,4 -11,8 ;  $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$  ;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=1543$  mg/L).

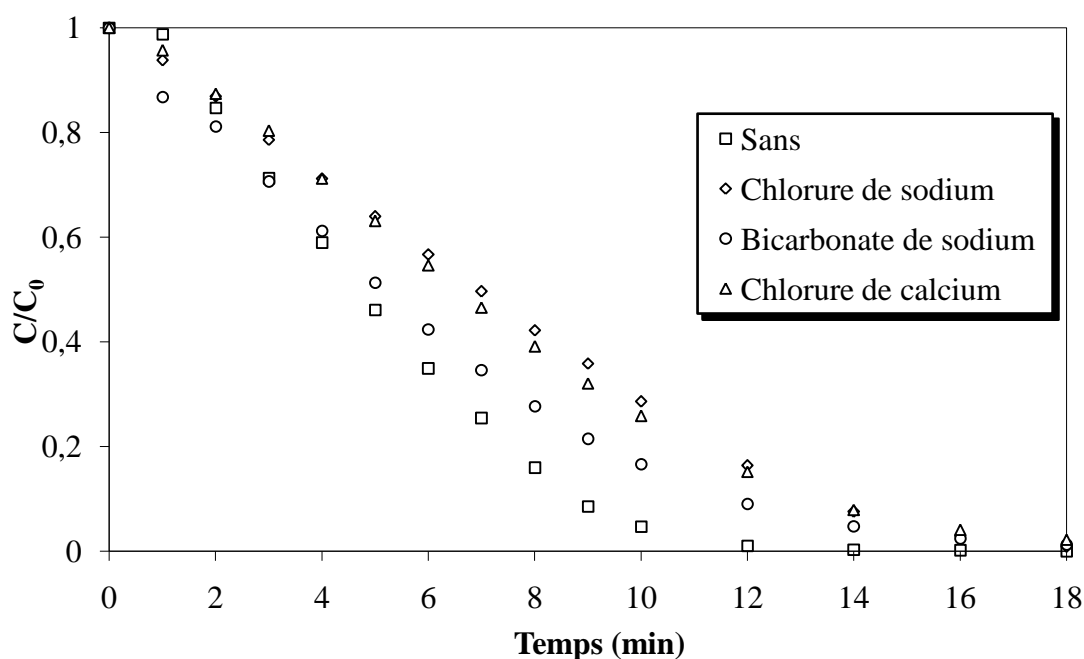
#### IV.2.2.4. Effet des sels

Les effets de différents sels sur la dégradation de l'AB25 par le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été examinés pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L en présence de 1543 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $20^\circ\text{C}$ . La dégradation de l'AB25 en présence de 1 g/L de NaCl,  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NaHCO}_3$  est

présenté sur la Figure IV.9. D'après cette Figure, on a constaté que l'ajout de NaCl et CaCl<sub>2</sub> diminue l'enlèvement du colorant car les radicaux hydroxyles sont piégés par les ions chlorures. L'anion Cl<sup>-</sup> est capable de réagir avec le radical hydroxyle conduisant à la formation d'un radical inorganique (réactions (IV.9) et (IV.10)). Ces radicaux inorganiques montrent une réactivité beaucoup plus faible que <sup>•</sup>OH et ne participent pas à la dégradation du colorant. Il y a aussi une concurrence drastique entre le colorant et les anions vis-à-vis de <sup>•</sup>OH [18].



En présence de NaHCO<sub>3</sub>, la légère diminution de la dégradation est due à la formation du radical carbonate CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> (réaction (IV.11)), qui réagit plus lentement par rapport au radical hydroxyle avec les composés organiques [18,19].

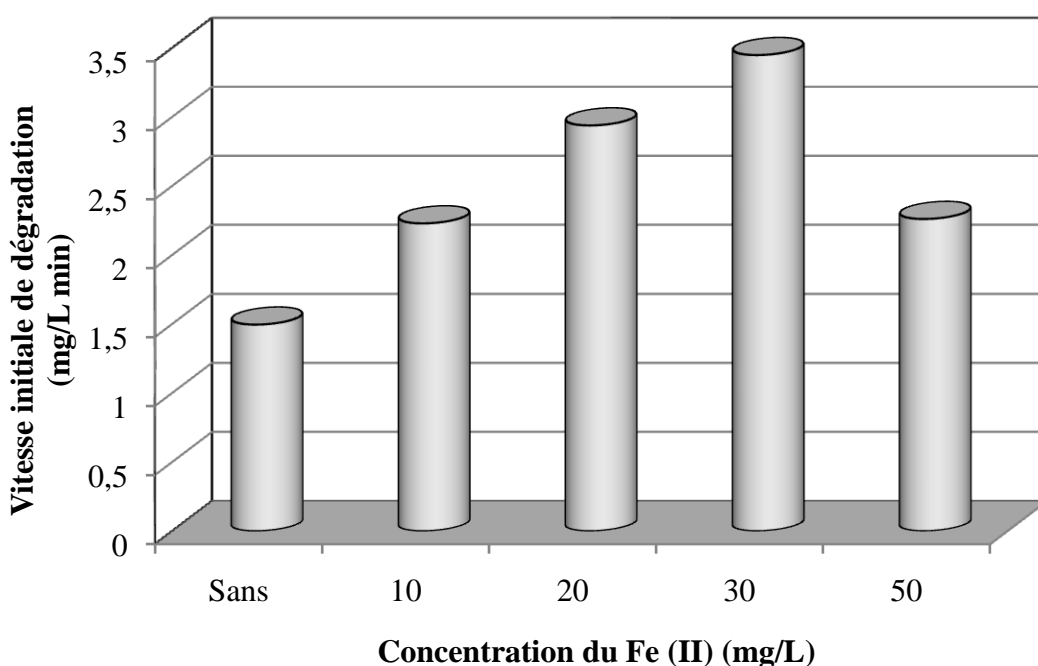
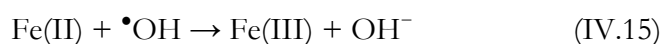
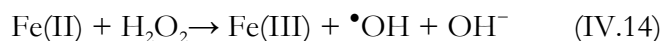
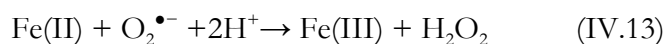
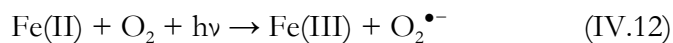


**Figure IV.9.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 par la technique UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence de différents sels. (Conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 50 mg/L ; pH (naturel) = 5,7 ; T=20 ±1°C ; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1543 mg/L ; C<sub>sels</sub>= 1 g/L).

#### IV.2.2.5. Effet de Fe(II)

Pour étudier l'effet des ions ferreux sur la dégradation de l'AB25 en présence de l'irradiation ultraviolette, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de Fe(II) de 10 à 50 mg/L. Les expériences ont été effectuées en utilisant une concentration initiale de colorant de 50 mg/L, le pH est ajusté à 3 en utilisant l'acide sulfurique,

pour éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde et une température de 20 °C. L'effet de la concentration de Fe(II) sur la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 est présenté sur la Figure IV.10. La vitesse de dégradation est significativement améliorée par l'addition de Fe (II) jusqu'à 30 mg/L. L'augmentation de la dégradation est due à l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) (réaction (IV.12)) qui peut générer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et des radicaux •OH (réactions (IV.13) et (IV.14)) [20].



**Figure IV.10.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par la technique UV/Fe(II) en fonction de la concentration de Fe(II) (Conditions : V=100 mL ; C<sub>0</sub>= 50 mg/L ; pH = 3 ; T=20 ±1°C ; C<sub>Fe(II)</sub> = 0-50 mg/L).

L'augmentation de la concentration de Fe(II) au-dessus de 30 mg/L diminue la dégradation. Ceci est dû au fait qu'à concentration élevée en Fe(II), la solution subit une autoconsommation des radicaux •OH par l'ajout d'une quantité excédentaire de Fe(II) avant qu'ils ne puissent être utilisés pour la dégradation du colorant [21]. Aussi, l'excès de Fe(II) engendre une turbidité brune qui empêche l'absorption de l'irradiation ultraviolette nécessaire pour la photolyse [22].

## CONCLUSION

Les procédés photochimiques (irradiation UV seule, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe(II)) sont très performants pour la dégradation de l'AB25, un colorant anthraquinonique, en solutions aqueuses. Les expériences de l'irradiation UV directe montrent que la vitesse de dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant, mais la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale d'AB25. Une meilleure dégradation est obtenue à pH très acide (1). La vitesse de dégradation augmente par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comparativement à l'irradiation UV seule. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation augmente avec la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à une certaine limite à partir de laquelle le peroxyde d'hydrogène diminue la dégradation en piégeant les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . La vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale du polluant. Une meilleure dégradation est obtenue à un pH 1,4. Les effets de divers sels sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été examinés. La vitesse de dégradation diminue significativement en présence de NaCl et CaCl<sub>2</sub>. La légère diminution de la dégradation en présence de NaHCO<sub>3</sub> est due à la formation des radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . La vitesse de dégradation est améliorée de façon nette par photocatalyse homogène en présence de Fe(II) sous irradiation UV par rapport à l'irradiation UV seule. La meilleure concentration de Fe(II) conduisant à une dégradation rapide par le procédé photocatalytique homogène est de 30 mg/L. Les résultats obtenus révèlent que les procédés d'oxydation avancés testés UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/Fe(II) sont très efficaces pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Ozcan, C. Omeroglu, Y. Erdogan, A.S. Ozcan, Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140, (2007) 173–179.
- [2] J. Pierce, Colour in textile effluents-the origins of the problem. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 110, (1994) 131–134.
- [3] W. J. Epolito, Y. H. Lee, L. A. Bottomley, S. G. Pavlostathis, Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes and Pigments*, 67, (2005) 35–46.
- [4] P. A. Carneiro, R. F. P. Nogueira, M. V. B. Zanoni, Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74, (2007) 127–132.
- [5] S. Song, H. P. Ying, Z. Q. He, J. M. Chen, Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. *Chemosphere*, 66, (2007) 1782–1788.
- [6] T. Kurbus, Y. M. Slokar, A. M. LeMarechal, The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye. Part II. *Dyes and Pigments*, 54, (2002) 67–78.
- [7] J. Axelsson, U. Nilsson, E. Terrazas, T. A. Aliaga, U. Welander, Decolorization of the textile dyes Reactive Red 2 and Reactive Blue 4 using Bjerkandera sp. Strain BOL 13 in a continuous rotating biological contactor reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, (2006) 32–37.
- [8] A. B. dos Santos, I. A. E. Bisschops, F. J. Cervantes, J. B. van Lier, The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments. *Journal of Biotechnology*, 115, (2005) 345–353.
- [9] G. M. Colonna, T. Caronnab, B. Marcandalli, Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, 41, (1999) 211–220.
- [10] N. Brand, G. Mailhot, M. Bolte, Degradation photoinduced by Fe(III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water. *Journal of Environmental Science and Technology*, 32, (1998) 2715–2720.
- [11] H. Kusic, N. Koprivanac, S. Horvat, S. Bakija, A. L. Bozic, Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes. *Chemical Engineering Journal*, 155, (2009) 144–154.

- [12] A. Aleboeyeh, H. Aleboeyeh, H. Y. Moussa, Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*, 57, (2003) 67–75.
- [13] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, M. K. A. Mohammadi, M. S. S. Dorrajia, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling. *Desalination*, 230, (2008) 16–26.
- [14] F. H. AlHamedi, M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Desalination*, 239, (2009) 159–166.
- [15] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampeglitotis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination*, 211, (2007) 72–86.
- [16] A. Aleboeyeh, Y. Moussa, H. Aleboeyeh, The effect of operational parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*, 66, (2005) 129–134.
- [17] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93, (1993) 671–698.
- [18] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, Y. Z. Asghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process : influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 139, (2007) 275–279.
- [19] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters. *Applied Catalysis B : Environmental*, 77, (2008) 308–316.
- [20] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, Fe(III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light. *Water Research*, 40, (2006) 3785–3792.
- [21] E. C. Catalkaya, F. Sengul, Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe (II) process. *Journal of Hazardous Materials*, 128, (2005) 201–207.
- [22] C. Walling, Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, (1975) 125-131.

## CHAPITRE V

# DEGRADATION DE L'“ACID BLUE 25” EN SOLUTION AQUEUSE PAR LES IONS PERIODATES PHOTOACTIVES

### RESUME

Dans ce travail, la dégradation de l'Acid Blue 25 (AB25), un colorant anthraquinonique important dans le domaine commercial et couramment employés dans les industries du textile, par les ions périodates photoactivés (UV/ $\text{IO}_4^-$ ) a été étudiée. Les expérimentations de dégradation ont été réalisées dans un réacteur photochimique discontinu équipé d'une lampe à vapeur de mercure de basse pression émettant à 253,7 nm. Les effets des conditions opératoires telles que la concentration des ions periodates, la concentration du colorant, le pH de la solution et l'ajout de tert-butanol sur la dégradation de l'AB25 ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de dégradation de l'AB25 augmente considérablement par le procédé UV/ $\text{IO}_4^-$  comparativement à l'irradiation ultraviolette seule. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration d'ion périodate jusqu'à une certaine limite (1 mM) et au-delà de cette concentration la dégradation diminue légèrement. L'enlèvement du colorant par le procédé UV/ $\text{IO}_4^-$  diminue lorsque la concentration d'AB25 augmente. Cependant, la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale du colorant. La dégradation de l'AB25 est significativement affectée par la variation du pH initiale de la solution. Toutefois, une dégradation plus rapide est obtenue à pH voisin de la neutralité (6,4). La dégradation du colorant n'est pas affectée de façon appréciable par l'addition de tert-butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), même à haute concentration. Il est de ce fait difficile de se prononcer sur le rôle des radicaux hydroxyles dans la dégradation du colorant par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ .

**Mots-clés :** Acid Blue 25 ; Procédé d'oxydation avancé ; Périodate ; Irradiation ultraviolette.

## INTRODUCTION

De jour en jour, la consommation croissante et l'usage de nouveaux types de colorants par les industries textiles produisent des quantités plus importantes d'effluents. L'industrie fait face à un grand problème environnemental avec approximativement 10000 différents types de colorants enregistrés. Quand on estime qu'environ 10-15% de ces colorants sont déversés dans les milieux aqueux, il est évident d'admettre à quel point le taux de pollution est alarmant [1, 2]. La présence des colorants même à faible concentration dans les rejets est très visible, indésirable et réduit la pénétration de la lumière qui conduit à l'inhibition de la photosynthèse [3].

Le développement de diverses méthodes de dégradation et de minéralisation des effluents colorés a suscité une attention croissante. La chloration et l'ozonation ont été employées pour l'élimination de certains colorants en dépit de leur faible rendement et leurs frais d'exploitation élevés [4, 5]. Par conséquent, et afin de surmonter les inconvénients de certaines méthodes de traitement conventionnel, beaucoup de scientifiques et d'ingénieurs ont proposé des procédés d'oxydation avancés (POA). Parmi ces POA, la technique (UV/ $\text{IO}_4^-$ ) est suggérée comme une technologie moderne d'oxydation. Cette technique a été développée pour éliminer les composés organiques aqueux dans de nombreuses études [6-8]. Même si, l'ion periodate ( $\text{IO}_4^-$ ) en lui-même est considéré comme un oxydant célèbre dont le potentiel de réduction a été établi à + 1,60 V, les réactions d'oxydation initiées par cet ion sont sélectives et lentes par rapport à ceux impliquant  $\bullet\text{OH}$  [9]. Les ions périodates sont efficacement applicables à l'oxydation des composés dans lesquels le groupe carbonyle ou le groupe hydroxyle est adjacent à un deuxième groupe carbonyle ou un groupe hydroxyle, tels que les  $\alpha$ -diols, les  $\alpha$ -cétoles,  $\alpha$ -dicétones et  $\alpha$ -aldéhydes-cétonique. Même si les réactivités des ions périodates sont sélectives par rapport aux groupements fonctionnels spécifiques, l'irradiation ultraviolette (UV) peut extrêmement améliorer la réactivité et minimiser la sélectivité des réactions d'oxydation des ions périodates car ces derniers produisent des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  et d'autres oxydants radicalaires et non radicalaires, par l'intermédiaire de la photodécomposition qui se produit quand ils absorbent l'irradiation ultraviolette à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. La photodécomposition de l'ion periodate dans une phase aqueuse a été intensivement examinée et relativement élucidée dans plusieurs études antérieures [10-14]. De plus, même si la dégradation des colorants par les periodates photoactivés a été examinée [15-20], des études complètes sur l'effet des paramètres du procédé ne sont pas encore effectuées.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la dégradation de l'Acid Blue 25 (AB25) par les ions périodates photoactivés. Nous avons choisi l'Acid Blue 25 (AB25) comme colorant anthraquinonique modèle car les colorants anthraquinoniques représentent la catégorie la plus importante des colorants commerciaux, après les composés azoïques, et sont principalement

utilisés pour teindre la laine et le cuir. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale des ions périodates, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et l'ajout de tert-butanol sur la destruction du colorant sont examinés.

## **V.1. MATERIEL ET METHODES**

### **V.1.1. MATERIEL**

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et des produits chimiques de qualité analytique.

### **V.1.2. PROCEDURE**

La dégradation de l'AB25 est effectuée dans un réacteur à double enveloppe cylindrique en verre de 500 mL de volume, permettant de maintenir la température constante (20°C) au cours des manipulations. Le volume de la solution aqueuse utilisé dans toutes les expériences est 300 mL. Pendant l'irradiation, la solution est agitée à une vitesse constante. Des échantillons sont prélevés de la solution et les concentrations sont déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405) à 602 nm.

Lors de l'oxydation dans le photoréacteur, une quantité précise de périodate de sodium est mélangée avec la solution du colorant à l'aide d'un agitateur magnétique. Le volume total de la solution est de 300 mL. Ensuite, la lampe est allumée pour initier la réaction. A divers intervalles de temps, la concentration du colorant est déterminée en utilisant un spectrophotomètre.

### **V.1.3. METHODE ANALYTIQUE**

La détermination de la concentration du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant la loi de Beer-Lambert.

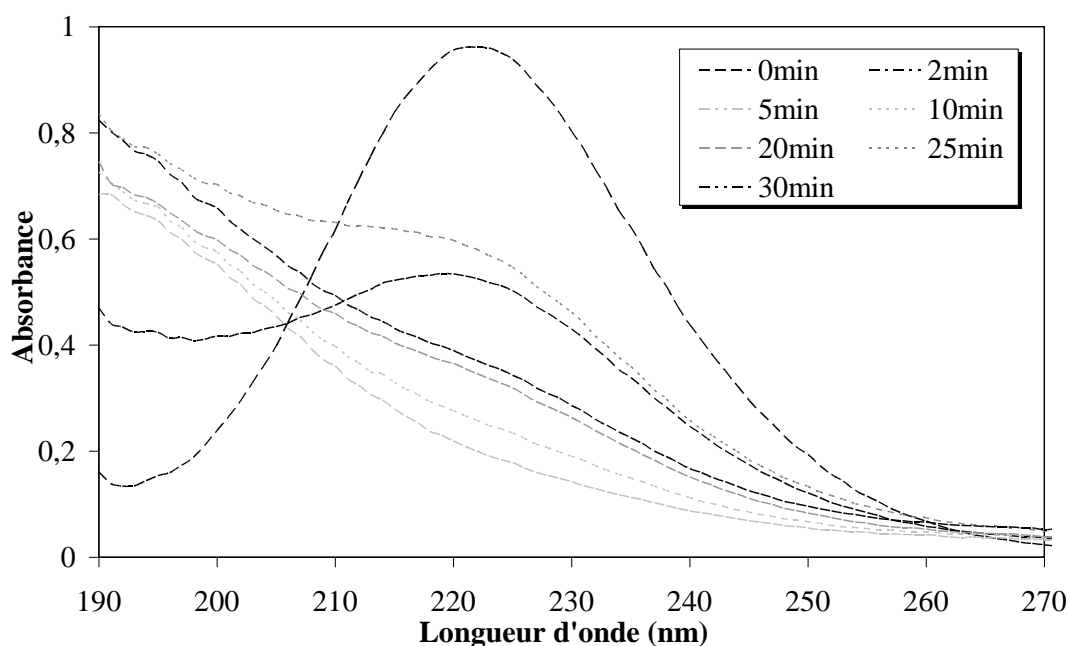
L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405). La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont respectivement de 1 et 0,5 nm. La longueur d'onde d'absorption maximale est de 602 nm.

La demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée selon le protocole expérimental, présenté par Thomas et Mazas [21], utilisant le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) comme oxydant dans un milieu fortement acide ( $H_2SO_4$ ). L'opération a été effectuée en présence d'un catalyseur d'oxydation ( $Ag_2SO_4$ ) et d'un complexant des ions  $Cl^-$  (l'ion  $Hg^{2+}$ ). Les échantillons (2 mL) prélevés au cours de la photolyse ont été transférés dans les flacons de DCO qui sont portés à 150 °C pendant deux heures. L'excès de dichromate de potassium a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405). La différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO.

## V.2. RESULTATS ET DISCUSSION

### V.2.1. PHOTODECOMPOSITION DES IONS PERIODATE UV/ $\text{IO}_4^-$

L'application de l'irradiation ultraviolette à une solution aqueuse de périodate de 300 mL et une concentration initiale de 0,5 mM à pH naturel a provoqué une diminution de la concentration des ions périodate avec le temps. La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour vérifier la photodécomposition des ions périodates. La Figure V.1 montre l'évolution de la forme du spectre en fonction du temps d'irradiation. L'absorption à 221 nm, la longueur d'onde caractéristique des ions périodates dans l'eau à pH naturel, diminue avec le temps d'irradiation par les UV. Ceci indique que les UV peuvent décomposer les ions périodates en phase aqueuse.

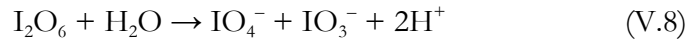
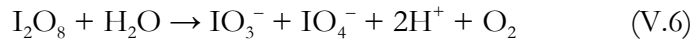
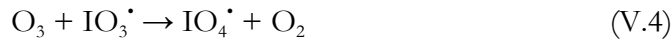
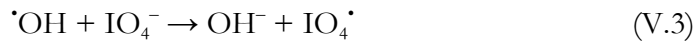
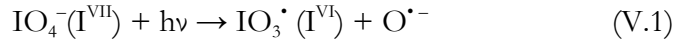


**Figure V.1.** Changements dans le spectre des ions périodates en phase aqueuse au cours de la photodécomposition (conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L, pH (naturel) = 6,4,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1$  mM).

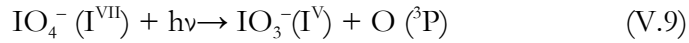
La photolyse des ions périodates en phase aqueuse est intensivement étudiée et les réactions impliquées sont discutées dans un certain nombre d'études [10-14]. Malgré la nature compliquée de la photolyse des ions périodates, Wagner et al. [12] ont proposé un mécanisme de réaction simple pour la décomposition de ces ions. Ces ions peuvent être photodécomposés par deux voies photo-initiées. Les ions périodates peuvent être photodécomposés en  $\text{IO}_3^\bullet$  ( $\text{I}^{\text{VI}}$ ) et  $\text{O}^{\bullet-}$  par un transfert d'électron (réaction (V.1) de la voie I) ou en  $\text{IO}_3^-$  ( $\text{I}^{\text{VI}}$ ) et  $\text{O}(\text{^3P})$  par transfert de deux électrons (réaction (V.9) de la voie II). Le radical  $\text{O}^{\bullet-}$  produit par la réaction (V.1) est présent en tant qu'acide conjugué de  $\bullet\text{OH}$  dans la gamme de pH > 11,9 (pKa de  $\bullet\text{OH}$ ) [22]. Aussi, l'oxygène atomique,  $\text{O}(\text{^3P})$  produit par la réaction (V.9) réagit rapidement avec l'oxygène dissous

pour produire  $O_3$  par la réaction (V.10) [23]. Les produits primaires de la photodécomposition des ions périodates, comme  $\bullet OH$ ,  $IO_3\bullet$  et  $O_3$ , subissent une combinaison ou des réactions avec d'autres produits, comme le montre les réactions (V.3)-(V.8). Le mécanisme réactionnel présenté ci-dessus prouve que les oxydants potentiels dans le système UV/ $IO_4^-$  peuvent être classés en espèces radicalaires ( $\bullet OH$ ,  $IO_3\bullet$  et  $IO_4\bullet$ ) et en espèces non radicalaires ( $O_3$ ,  $IO_4^-$  et  $IO_3^-$ ). Il est suggéré que les ions périodates peuvent être décomposés selon deux schémas réactionnels [12] :

- **Voie I**



- **Voie II**

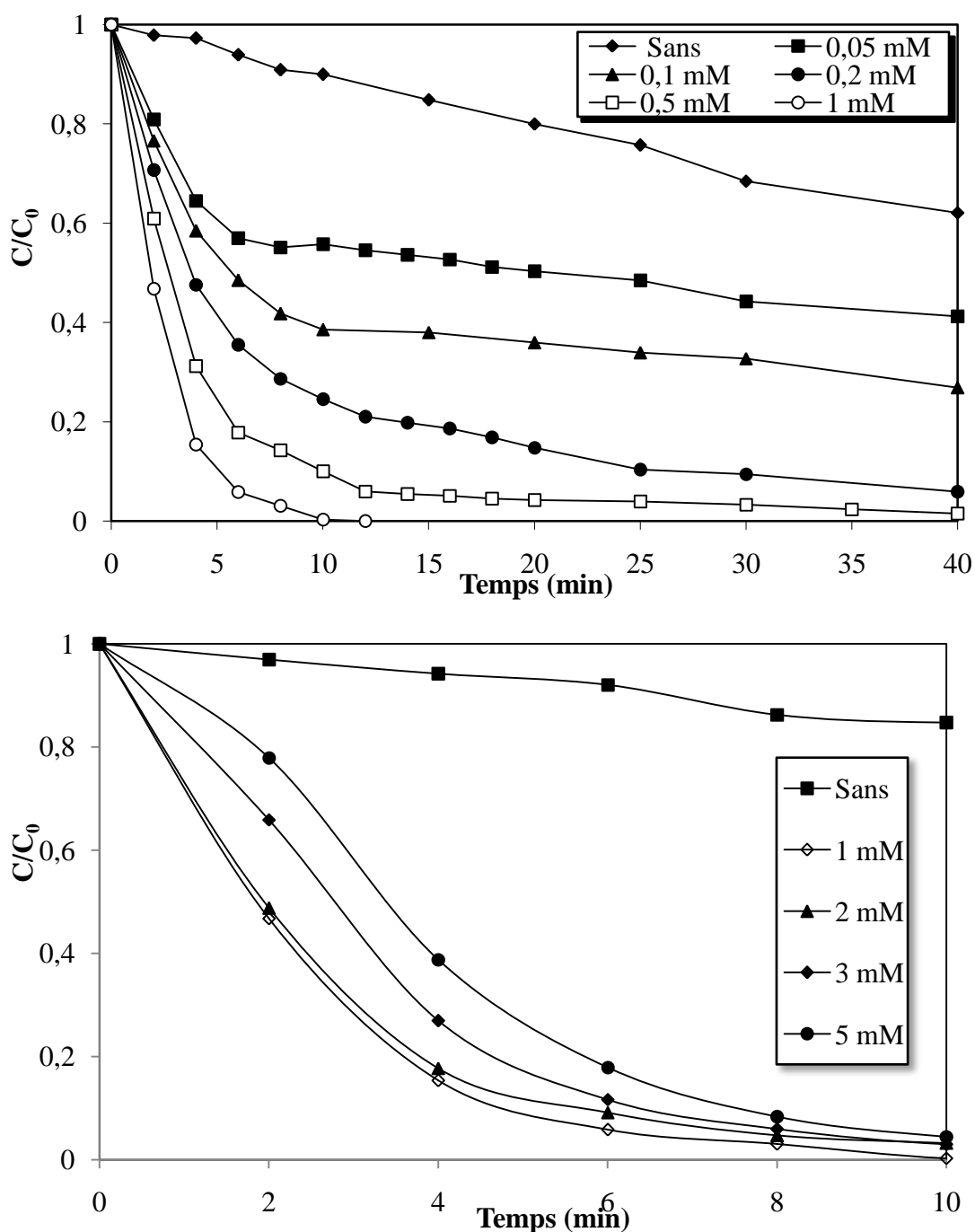


### V.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DES IONS PERIODATES

Des expériences préliminaires ont été réalisées sur la dégradation de l'AB25 (30 mg/L) par l'irradiation ultraviolette seule. Les résultats obtenus ont indiqué que la dégradation complète du colorant (30 mg/L) nécessite une durée de traitement de l'ordre de 150 min. C'est une longue durée qui présente l'inconvénient de diminuer de façon significative la durée de vie de la lampe. Pour pallier à cet inconvénient et obtenir de meilleurs résultats, on a envisagé d'examiner la dégradation du colorant par les ions périodates photoactivés.

A cet effet, la dégradation de l'AB25 (30 mg/L) par la technique UV/ $IO_4^-$  pour différentes concentrations en ions périodates variant de 0,05 à 5 mM et un pH naturel de 6,4 est examinée. La cinétique de dégradation du colorant par le système UV/ $IO_4^-$  est présentée sur la Figure V.2. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation du colorant est significativement améliorée en présence des ions périodates. L'amélioration significative de la dégradation du colorant est due à la formation des espèces radicalaires ( $\bullet OH$ ,  $IO_3\bullet$  et  $IO_4\bullet$ ) et non radicalaires ( $O_3$ ,  $IO_4^-$  et  $IO_3^-$ ), issues de la photodécomposition des ions périodates, qui participent activement à la dégradation de l'AB25 [24, 25]. La destruction de l'AB25 augmente avec l'augmentation de la concentration d'ions periodate et atteint un maximum à 1 mM. Pour des

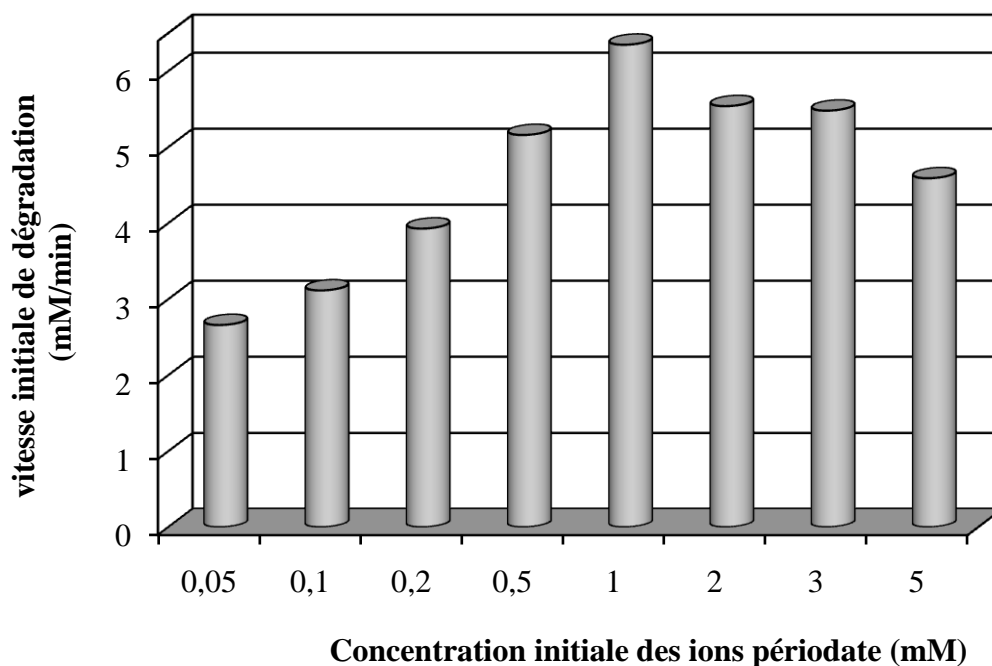
concentrations plus élevées en périodate ( $>1$  mM), la décomposition du colorant diminue mais la vitesse de destruction est plus élevée que celle obtenue en absence des ions périodate.



**Figure V.2.** Cinétique de dégradation de l'AB25 par le procédé UV/ $\text{IO}_4^-$  pour différentes concentrations initiales en ions périodates (conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L, pH (naturel) = 6,4,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 0,05 - 5$  mM).

La Figure V.3 montre l'évolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant en fonction de la concentration des ions périodates dans la solution. D'après cette figure, il apparaît que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration des ions périodates jusqu'à une certaine limite (1 mM). Ceci est dû au fait qu'à concentration élevée en

periodate, plus d'irradiation ultraviolette est absorbée par les ions periodate, plus la vitesse de génération des espèces réactives est élevée, ce qui conduit à une vitesse de dégradation plus élevée. De plus, pour des concentrations plus élevées en périodates (>1 mM), la vitesse de décomposition du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration des ions périodates. Ceci est dû à la réaction compétitive de l'excès d'ions périodates avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Les périodates peuvent agir comme des piègeurs des radicaux hydroxyles (réaction (V.5) avec une constante de vitesse de réaction de  $4,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [25, 26].



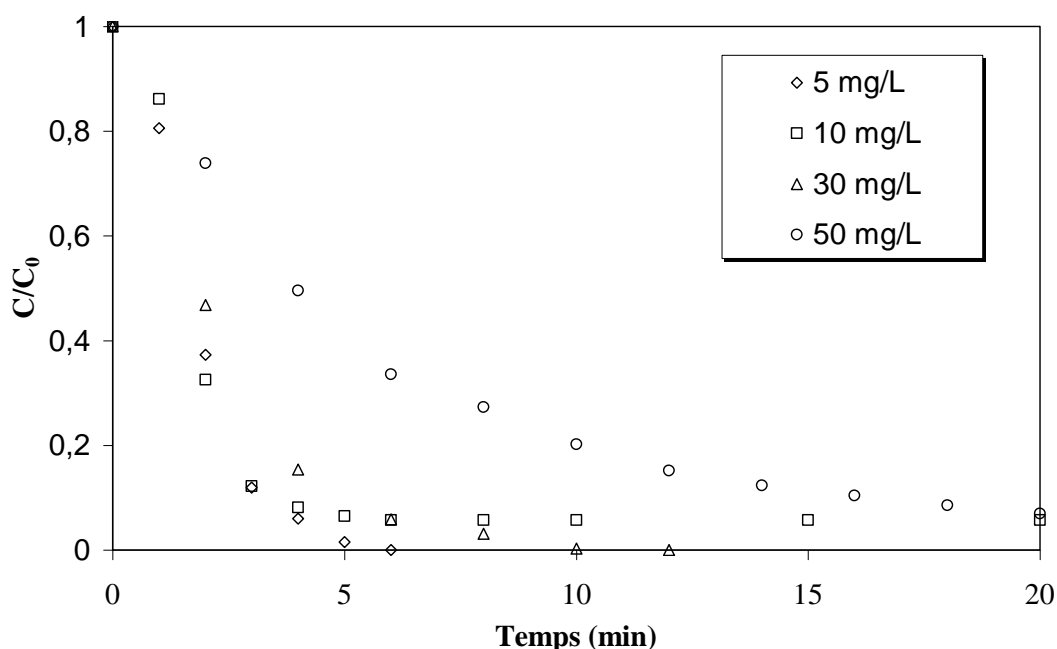
**Figure V.3.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  en fonction de la concentration des ions périodates. (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH (naturel)} = 6,4$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 0,05 - 5 \text{ mM}$ ).

### V.2.3. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU COLORANT

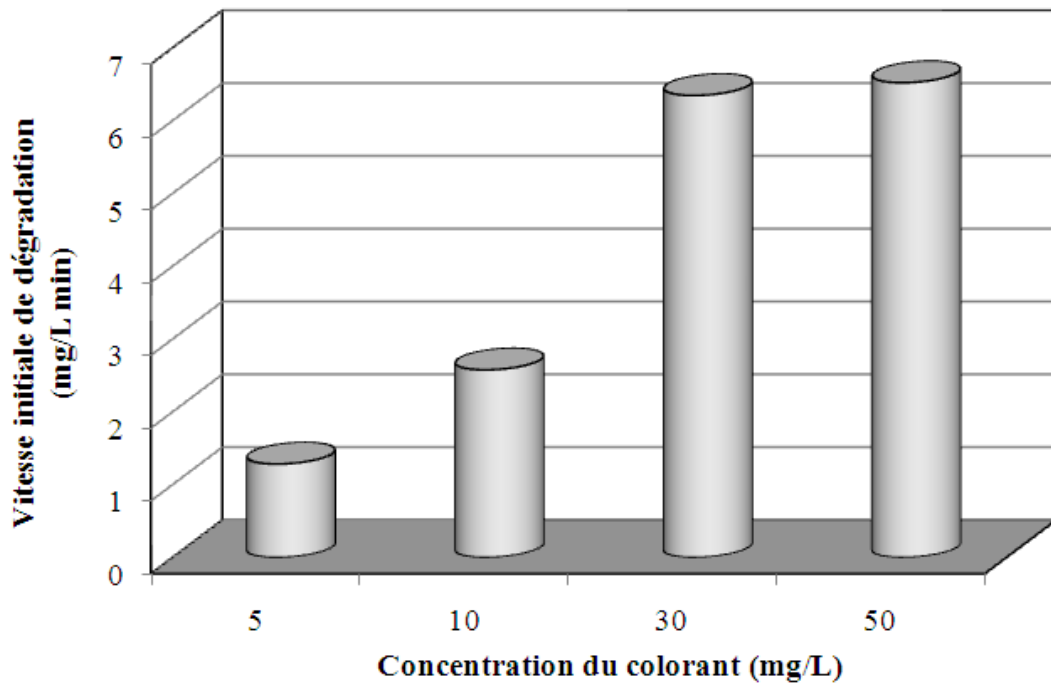
La dégradation de l'AB25 à différentes concentrations initiales (5-50 mg/L) par le procédé UV/ $\text{IO}_4^-$  en présence de 1 mM de périodate de sodium est étudiée. Les cinétiques de dégradation du colorant par cette technique sont présentées sur la Figure V.4. A partir de cette figure, il apparaît clairement que l'enlèvement du colorant diminue lorsque la concentration d'AB25 augmente.

Les résultats de la dégradation du colorant par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  sont présentés sous forme de vitesse initiale de décomposition en fonction de la concentration initiale d'AB25 sur la Figure V.5. Cette figure montre que la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant de 5 à 10 mg/L. Etant donné que la vitesse de production des radicaux  $\bullet\text{OH}$  et des espèces oxydantes produites par photodécomposition est

constante pour une concentration initiale en ions périodates de 1 mM, l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation de la probabilité d'attaque par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  et les autres entités oxydantes, ce qui engendre une augmentation de la vitesse de décomposition du colorant. Cependant, la dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale de l'AB25. La dégradation complète d'une solution aqueuse d'AB25 à une concentration initiale de 5 mg/L est possible après 5 min alors que le temps nécessaire pour l'élimination totale du colorant à une concentration initiale de 50 mg/L est de 30 min. L'irradiation des solutions aqueuses du colorant à des concentrations initiales de 5, 10, 30 et 50 mg/L pendant 5 minutes donne une efficacité de dégradation de 100, 97, 94 et 66% respectivement. Ces résultats reflètent la faible efficacité de dégradation pour des concentrations élevées en colorant. Une augmentation de la concentration du colorant induit un effet de filtre et par conséquent la solution devient de plus en plus imperméable à l'irradiation ultraviolette. De ce fait, les ions périodates ne peuvent être irradiés que par une partie de l'irradiation ultraviolette pour former une faible quantité des radicaux libres, ce qui engendre une diminution de la vitesse de dégradation. De plus, à des concentrations plus élevées d'AB25, une quantité élevée d'intermédiaires est formée. Ces intermédiaires sont également très réactifs vis-à-vis des espèces réactives formées par la photodécomposition des ions périodate. Ainsi, l'AB25 et ses intermédiaires entrent en compétition pour des espèces réactives, ce qui réduit l'efficacité de la dégradation.



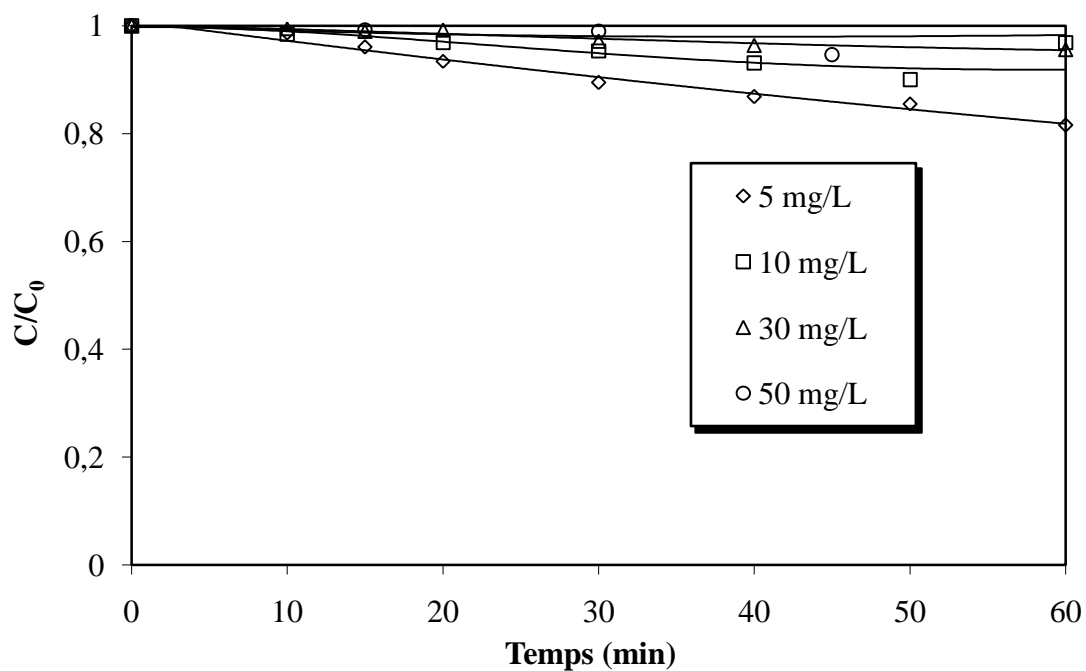
**Figure V.4.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 à différentes concentrations initiales en colorant par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ , pH (naturel) = 6,4,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1 \text{ mM}$ ).



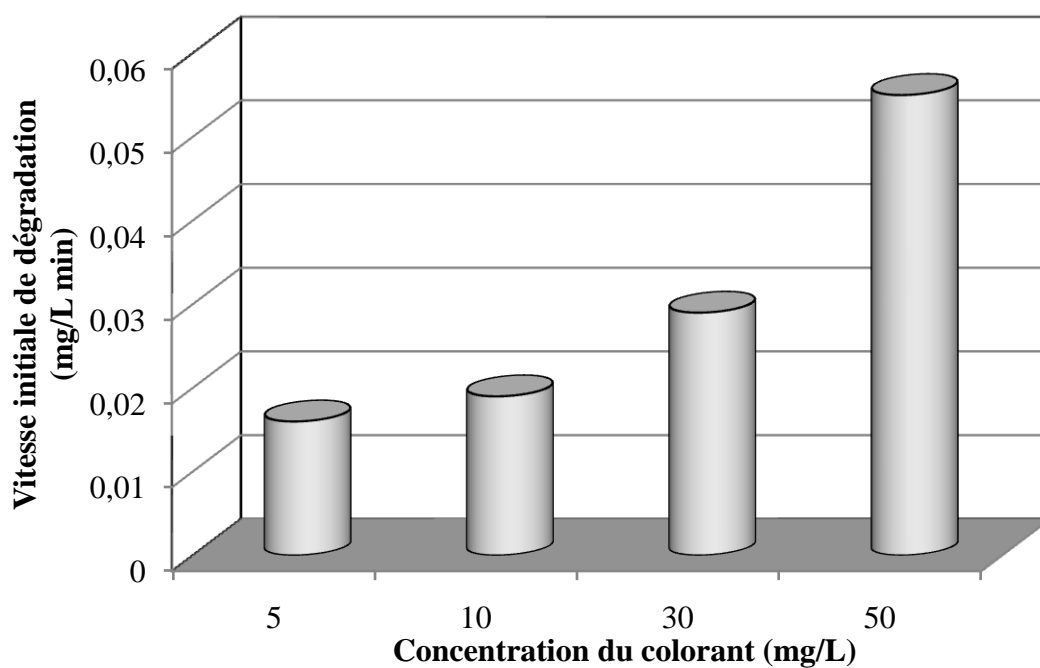
**Figure V. 5.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation de l'AB25 en fonction de la concentration initiale du colorant par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ . (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 5\text{-}50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH (naturel)} = 6,4$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1 \text{ mM}$ ).

Dans l'objectif d'évaluer l'effet des ions périodates seuls sur la destruction de l'AB25, une série d'expérience est réalisée dans les mêmes conditions qu'en présence de l'irradiation ultraviolette. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.6. D'après cette Figure, il apparaît que l'ajout de 1 mM de périodate de sodium dans la solution d'AB25 a un très faible pouvoir oxydant en l'absence de l'irradiation ultraviolette. L'effet oxydant des ions périodates est plus marquant lorsque la concentration initiale en colorant est faible.

L'évolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par les ions périodates seuls (en l'absence de l'irradiation ultraviolette) en fonction de la concentration initiale de l'AB25 est présentée sur la Figure V.7. Les vitesses initiales de dégradation du colorant sont de 0,016, 0,019, 0,029 et 0,055 mg/L min pour des concentrations initiales en AB25 de 5, 10, 30 et 50 mg/L respectivement. Ces vitesses initiales de dégradation sont très faibles comparées à celles obtenues dans le cas de la décomposition de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  (1,28, 2,6, 6,35 et 6,52 mg/L min pour des concentrations initiales d'AB25 de 5, 10, 30 et 50 mg/L respectivement).



**Figure V.6.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 par les ions périodates (1 mM) en l'absence de l'irradiation UV pour différentes concentrations initiales en colorant. (Conditions :  $V_{AB25} = 300$  mL,  $C_0 = 5-50$  mg/L, pH (naturel) = 6,4,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

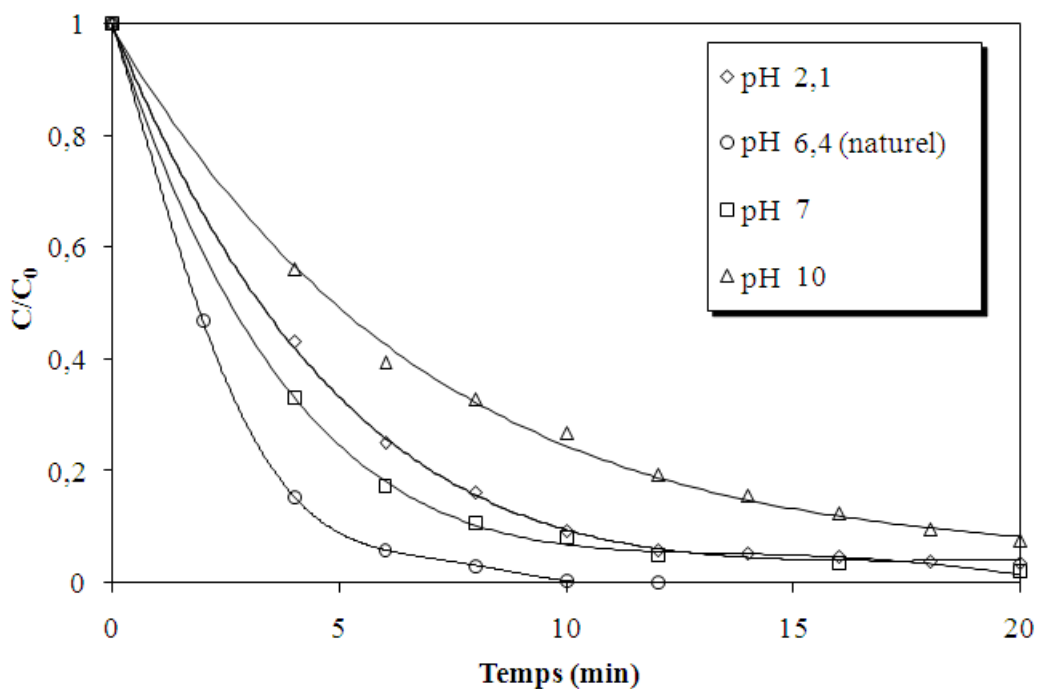


**Figure V.7.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par les ions périodates seuls (en l'absence de l'irradiation UV) en fonction de la concentration initiale de l'AB25.

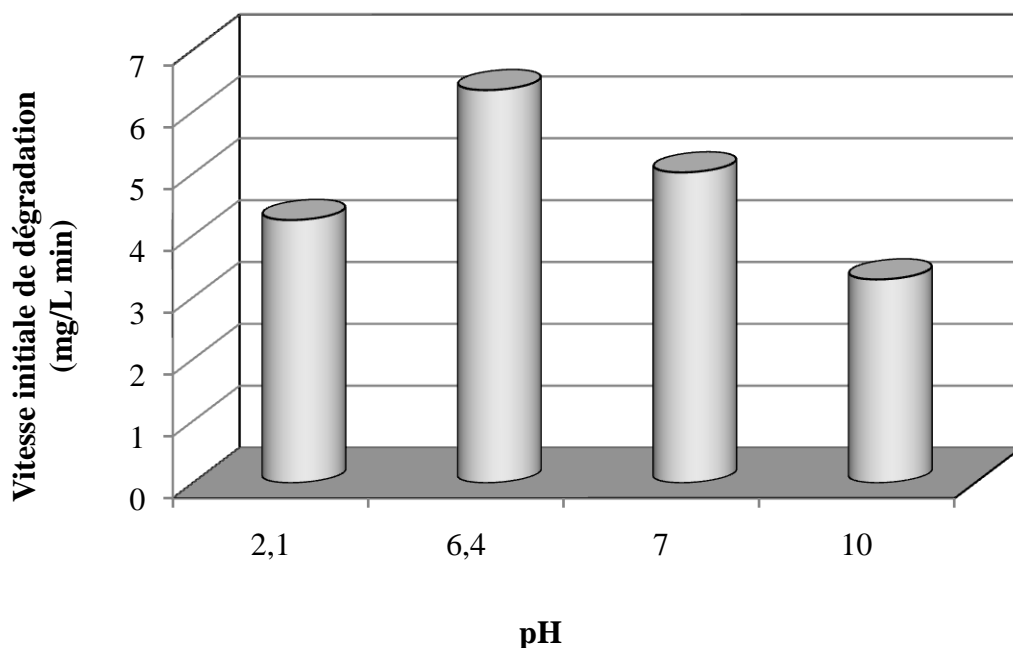
(Conditions :  $V_{AB25} = 300$  mL,  $C_0 = 5-50$  mg/L, pH (naturel) = 6,4,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

#### V.2.4. EFFET DU pH

L'effet du pH sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  est examiné pour des valeurs de pH de 2, 6,4, 7 et 10, une concentration initiale en colorant de 30 mg/L, une concentration en périodate de sodium de 1 mM et un volume de solution de 300 mL. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure.V.8. Cette dernière montre que la dégradation de l'AB25 est significativement affectée par la variation du pH de la solution. Les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 sont présentées sur la Figure V.9. A partir de cette figure, il apparait que la meilleure vitesse de dégradation est obtenue à pH naturel (6,4) tandis que la plus faible vitesse de dégradation est obtenue à pH 10. Ceci est peut être dû au fait qu'à  $\text{pH} < 8$  les espèces dominantes sont les ions  $\text{IO}_4^-$ , tandis que la forme dimérisée,  $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ , est l'espèce dominante à  $\text{pH} > 8$  [25]. Il semble que les ions issus de l'ajout d'acide sulfurique ( $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ou de soude caustique ( $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ ), dans le but de corriger le pH, engendrent un ralentissement de la dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ .



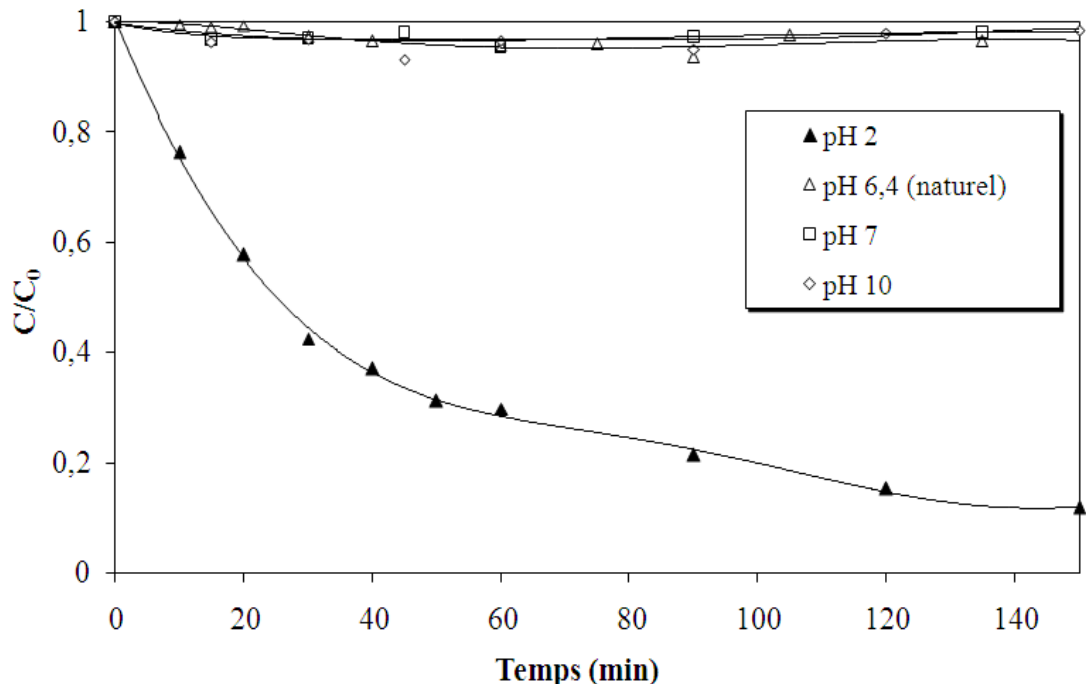
**Figure V.8.** Effet du pH sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ . (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH (naturel)} = 2,1-10$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1 \text{ mM}$ ).



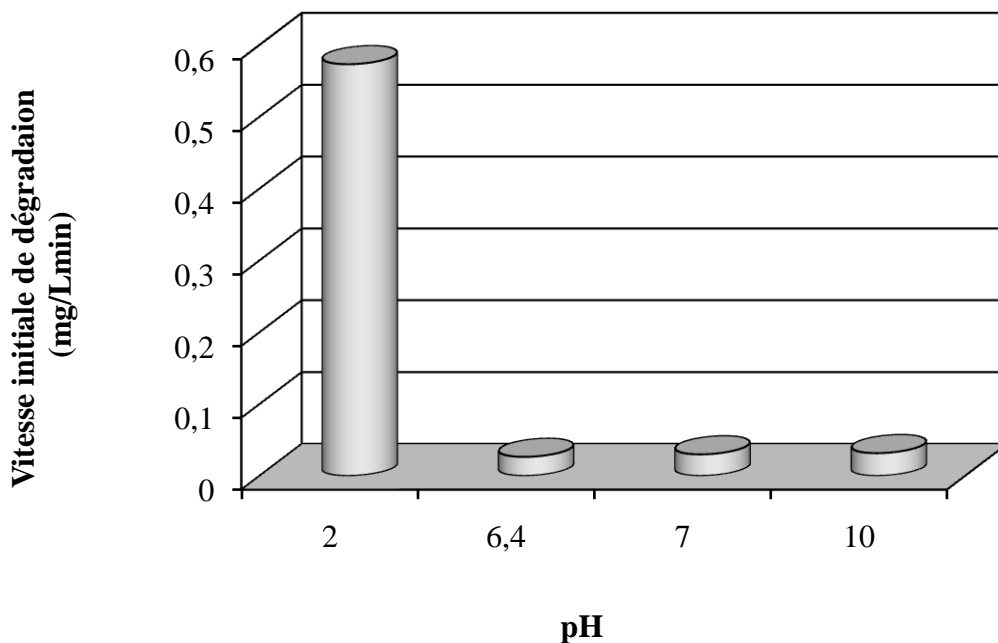
**Figure V.9.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation du colorant par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  en fonction du pH. (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH (naturel)} = 2,1-10$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1 \text{ mM}$ ).

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du colorant à différents pH par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ , des expériences de décomposition de l'AB25 par le périodate de sodium à une concentration de 1 mM ont été conduites à des pH de 2, 6,4, 7 et 10 en l'absence de l'irradiation ultraviolette (périodate de sodium (1 mM) + solution d'AB25 (30 mg/L)). Le réacteur employé est enveloppé par du papier aluminium pour éviter l'activation des ions périodates par la lumière du jour. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures V.10 et V.11. Les expériences de destruction du colorant réalisées en l'absence de l'irradiation ultraviolette montrent que les ions périodates ont un très faible pouvoir d'oxydation à pH 6,4, 7 et 10. Par contre, à pH 2, la destruction du colorant par les ions périodates est rapide. Un rendement d'élimination de l'AB25 de l'ordre de 89% est obtenu à pH 2 après 150 min de traitement. Il semble que les ions périodates ont un pouvoir oxydant élevé à pH 2 en l'absence de l'irradiation ultraviolette.

Les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 par les ions periodates seuls sont de 0,026, 0,030 et 0,032 mg/L min pour des valeurs de pH de 6,4, 7 et 10 respectivement. Cependant, l'AB25 est dégradé à pH 2 par sa réaction directe avec l'ion periodate seul en l'absence de l'irradiation UV à vitesse initiale de dégradation de 0,57 mg/L min. Les vitesses initiales de dégradation de l'AB25 par les ions periodates photoactivés sont de l'ordre de 4,25, 6,35, 5,02 et 3,29 mg/L min pour des valeurs du pH de 2, 6,4, 7 et 10 respectivement.



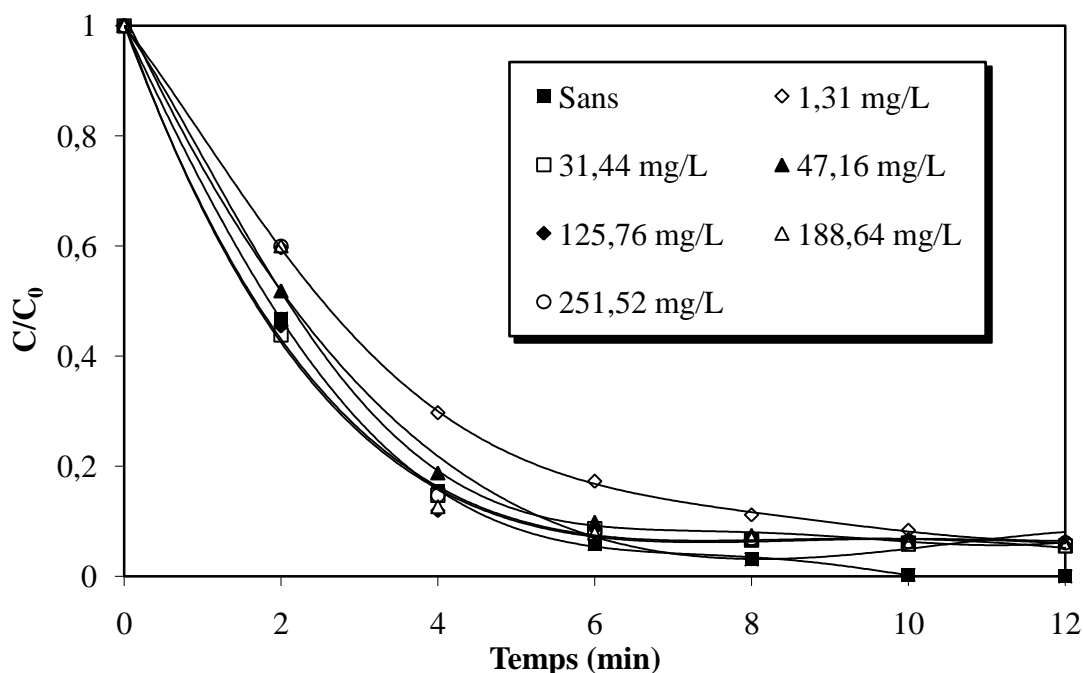
**Figure V.10.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 à différentes valeurs de pH par les ions périodates en l'absence de l'irradiation ultraviolette. (Conditions :  $V_{AB25} = 300$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L, pH (naturel)=2,1-10,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1$  mM).



**Figure V.11.** Vitesse initiale de dégradation de l'AB25 en fonction du pH en l'absence de l'irradiation ultraviolette. (Conditions :  $V_{AB25} = 300$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L, pH (naturel)=2,1-10,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1$  mM)

## V.2.5. EFFET DU TERT-BUTANOL

Afin de confirmer que le mécanisme de dégradation de l'AB25 est dû à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles générés par l'irradiation ultraviolette en présence des ions périodates, la dégradation photochimique de l'AB25 en présence de tert-butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles, est examinée. Une série d'expériences a été entreprise en variant la concentration du tert-butanol de 1,3 à 251 mg/L. Les expériences ont été effectuées à pH naturel (6,4) en utilisant une concentration initiale en colorant de 30 mg/L, une concentration en périodate de sodium de 1 mM et une température de 20°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.12. D'après cette figure, il apparaît que la dégradation du colorant n'a pas été significativement affectée par l'addition de tert-butanol, même à une concentration élevée. Ceci démontre l'importance des espèces réactives autres que  $\bullet\text{OH}$  dans la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ . Des résultats similaires ont été obtenus par Chia et al. [27], qui ont trouvé que la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol n'a connu qu'un léger déclin en présence de tert-butanol connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ). Par conséquent, la dégradation de l'AB25 par les ions périodate photoactivé n'est pas dominée par les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ .

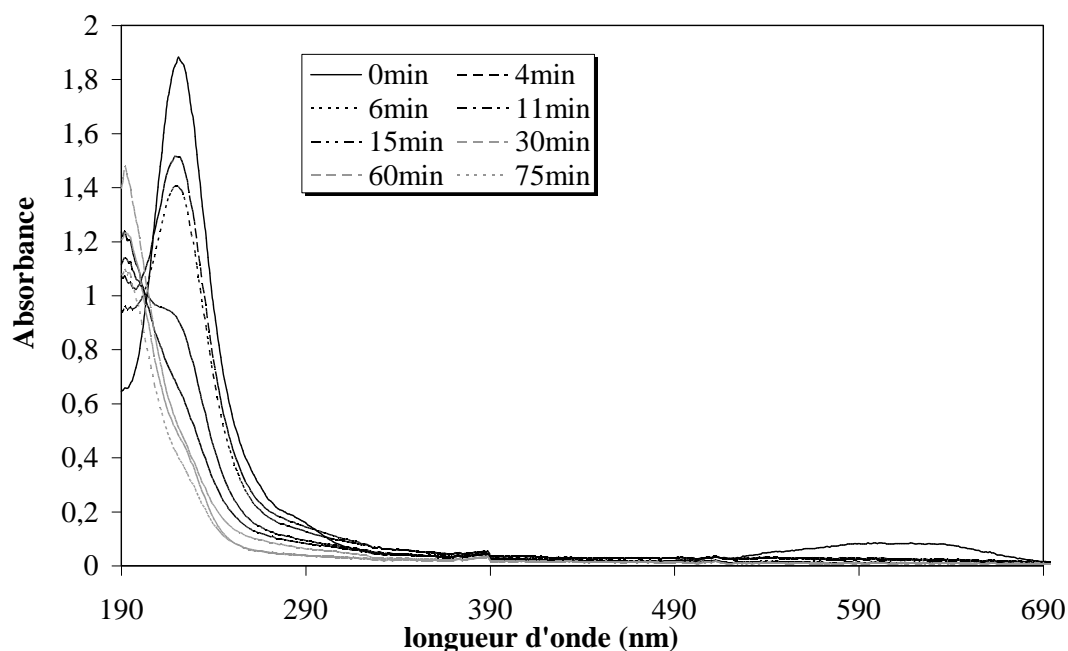


**Figure V.12.** Cinétiques de dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  en présence de différentes concentrations de tert-butanol (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300$  mL,  $C_0 = 30$  mg/L, pH (naturel) = 6,4,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ions périodates}} = 1$  mM)

## V. 2.6. EVOLUTION DU SPECTRE DU MELANGE REACTIONNEL

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour étudier l'évolution du spectre d'absorption du mélange réactionnel composé de 30 mg/L de colorant et 1 mM de périodate de sodium soumis à l'irradiation ultraviolette.

La Figure V.13 montre l'évolution de la forme du spectre en fonction du temps de dégradation. L'absorbance à 602 nm qui est la longueur d'onde caractéristique du colorant diminue avec le temps d'irradiation jusqu'à atteindre une valeur nulle. Ceci montre qu'un enlèvement du colorant en phase aqueuse est obtenu par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$ . L'absorption à 221 nm est la longueur d'onde caractéristique des ions périodates dans l'eau à pH naturel. Elle diminue avec le temps d'irradiation montrant que les espèces produites par photodécomposition des ions périodates sont responsables de la destruction rapide du colorant.

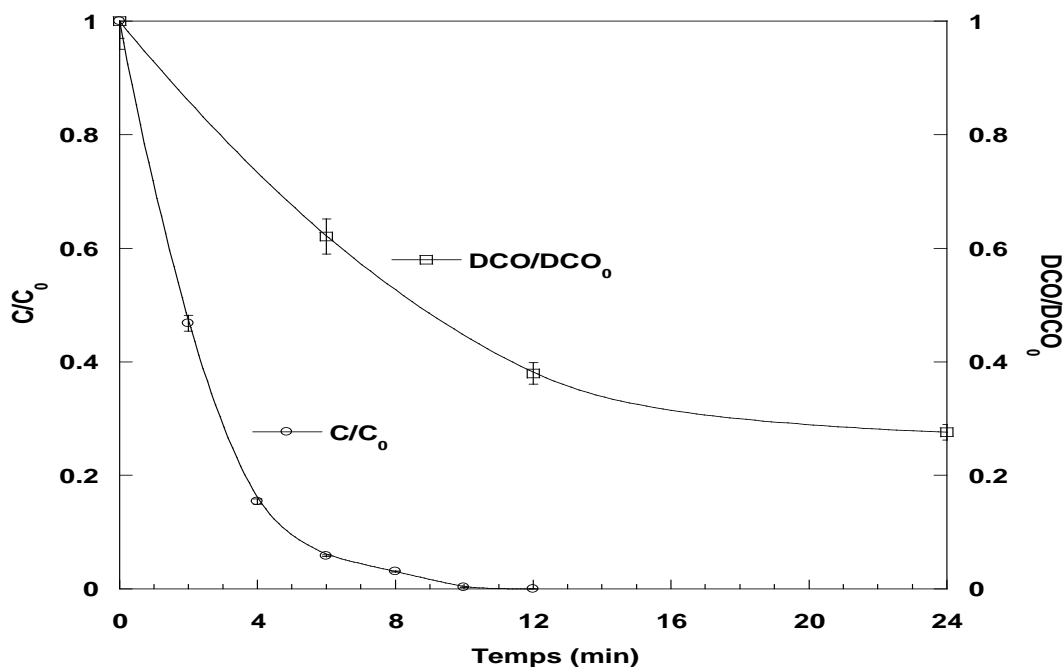


**Figure V.13.** Variation du spectre du mélange réactionnel formé de 30 mg/L de colorant et 1 mM de périodate de sodium (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH (naturel)} = 6,4$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ )

## V.2.7. ABATTEMENT DE LA DCO

Afin de pouvoir vérifier si l'oxydation de la molécule de départ est complète (l'Acid Blue 25), il s'avère nécessaire d'effectuer des mesures de la DCO au cours du traitement photochimique en présence d'ions périodate. La mesure de la DCO au cours du traitement est donc réalisée. La Figure V.13 illustre l'évolution de la DCO durant le traitement par les ions périodates photoactivés d'une solution aqueuse de 30 mg/L d'AB25 en présence de 1 Mm de périodate. D'après cette Figure, on peut observer que la solution aqueuse d'AB25 est dégradée après 12 min d'irradiation. Des rendements d'oxydation relativement élevée de l'ordre de 62,1 et

72,4% sont atteints après 12 et 24 min d'irradiation ultraviolette respectivement. D'après ces résultats, on constate que l'application de la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  même si elle élimine complètement l'AB25 après 24 minutes, ne conduit pas à une oxydation complète de la charge organique contenue dans la solution.



**Figure V.14.** Evolution de la DCO d'une solution d'AB25 sous irradiation ultraviolette en présence de 1 mM de périodate (Conditions :  $V_{\text{AB25}} = 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH (naturel)} = 6,4$ ,  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ )

## CONCLUSION

Le travail expérimental effectué affirme l'efficacité du traitement par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  pour l'élimination des molécules d'AB25 en solutions aqueuses.

La cinétique de dégradation du colorant est significativement améliorée par la technique UV/ $\text{IO}_4^-$  comparativement à la destruction par l'irradiation ultraviolette seule. Cette amélioration significative de la dégradation du colorant est due à la formation des espèces radicalaires ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^\bullet$  et  $\text{IO}_4^\bullet$ ) et non radicalaires ( $\text{O}_3$ ,  $\text{IO}_4^-$  et  $\text{IO}_3^-$ ), issues de la photodécomposition des ions périodates, qui participent activement à la dégradation de l'AB25. La vitesse de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration des ions périodates jusqu'à 1 mM. Pour des concentrations plus élevées en périodates ( $>1 \text{ mM}$ ), la vitesse de décomposition du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration des ions périodates. La vitesse initiale de dégradation de l'AB25 augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant de 5 à 50 mg/L. La dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale en colorant. La dégradation du colorant est significativement affectée par la variation du pH initial

de la solution. La dégradation la plus rapide est obtenue à pH naturel (6,4). La dégradation du colorant n'est pas significativement affectée par l'addition de tert-butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), même à une concentration élevée. Par conséquent, la dégradation de l'AB25 par les ions périodates photoactivés n'est pas dominée par les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H. J. José, R. F. P. M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 149, (2002) 147–154.
- [2] M. Saquib, M. Muneer, TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments*, 56, (2003) 37–49.
- [3] O. Hamdaoui, Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. *Desalination*, 271, (2011) 279–286.
- [4] D. F. Ollis, *Solar-assisted Photocatalysis for Water Purification : Issues, Data Questions in Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, 1991. p 593.
- [5] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis B : Environmental*, 3, (1994) 335-350.
- [6] L. K. Weavers, L. Hua, M. R. Hoffman, Degradation of Triethanolamine and Chemical Oxygen Demand Reduction in Wastewater by Photoactivated Periodate. *Water Environment Research*, 69, (1997) 1112–1119.
- [7] Y. Wang, C. Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Water Research*, 33, (1999) 2031–2036.
- [8] W. Sadik, G. Shama, UV-Induced Decolourization of an Azo Dye by Homogeneous Advanced Oxidation Processes. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 80, (2002) 310–314.
- [9] E. L. Jackson, Periodic acid oxidation, in: Roger. Adams (Ed.), *Organic Reactions*, vol. 2, Wiley, New York, NY, 1944, p. 341 (Chapter 8).
- [10] K. Sehested, U. K. Kläning, Photolysis of Periodate and Periodic Acid in Aqueous Solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 74, (1978) 2818–2838.
- [11] U. K. Kläning, K. Sehested, T. Wolff, Laser Flash Photolysis and Pulse Radiolysis of Iodate and Periodate in Aqueous Solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 77, (1981) 1707–1718.
- [12] I. Wagner, H. Strehlow, B. Bunsenges, Flash photolysis in aqueous periodate solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 86, (1982) 297-301.
- [13] G. V. Buxton, R. M. Sellers, Radiation-induced redox reactions of iodine species in aqueous solution. Formation and characterisation of I(II), I(IV), I(VI) and I(VIII), the

- stability of hypiodous acid and the chemistry of the interconversion of iodide and iodate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 81, (1985) 449–471
- [14] S. P. Mezyk, A. J. Elliot, Pulse-radiolysis of iodate in aqueous-solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90, (1994) 831-836.
- [15] B. Gözmen, M. Turabik, A. Hesenov, Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO<sub>2</sub>/periodate system. *Journal of Hazardous Materials*, 164, (2009) 1487–1495.
- [16] C. H. Yu, C. H. Wu, T. H. Ho, P. K. A. Hong, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems : A comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578–583.
- [17] M. C. Wu, C. H. Wu, Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems. *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, 104, (2011) 281–290.
- [18] W. A. Sadik, Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 191, (2007) 132–137.
- [19] W. A. Sadik, A. W. Nashed, UV-induced decolourization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 137, (2008) 525–528.
- [20] C. H. Wu, C. Y. Kuo, P. K. A. Hong, Effects of operational parameters on decolorisation of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub> system. *Water Science and Technology*, 63, (2011) 1032–1036.
- [21] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14, (1986) 300–302.
- [22] J. Rabani, M. S. Matheson, Pulse Radiolytic Determination of pK<sub>a</sub> for Hydroxyl Ionic Dissociation in Water. *Journal of the American Chemical Society*, 86, (1964) 3175–3176.
- [23] O. Amichai, A. Treinin, Chemical reactivity of O(3P) atoms in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 3, (1969) 611-613.
- [24] M. H. Cao, B. B. Wang, H. S. Yu, L. L. Wang, S. H. Yuan, J. Chen, Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 179, (2010) 1143–1146.
- [25] C. Lee, J. Yoon. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 165, (2004) 35–41.
- [26] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, B. Lesigne, Pulsed radiolysis and flash photolysis of iodates in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 76, (1972) 302–307.

- [27] L. H. Chia, X. Tang, L. K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution. *Environmental Science and Technology*, 38, (2004) 6875–6880.

# CHAPITRE VI

## DEGRADATION D'UN COLORANT ANTHRAQUINONIQUE, ACID BLUE 25, PAR PLASMA NON THERMIQUE UTILISANT UNE DECHARGE LUMINESCENTE A COURANT CONTINU GENEREE AU-DESSUS DE L'EAU

### RESUME

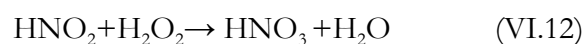
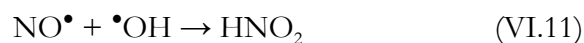
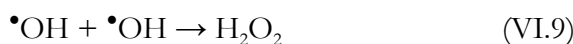
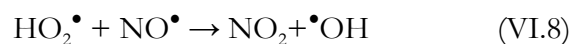
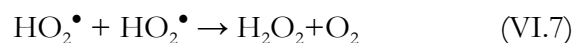
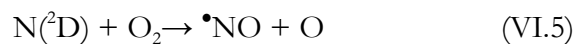
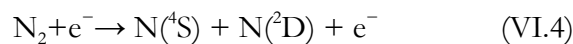
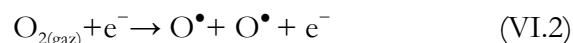
La nécessité de trouver des technologies nouvelles, efficaces et économiques permettant de réduire la pollution des eaux devient impérative. Parmi celles-ci, les techniques basées sur des décharges électriques qui sont classées parmi les procédés d'oxydation avancés, ont fait leurs preuves au laboratoire pour la destruction de composés organiques usuels et d'un grand nombre de composés récalcitrants. Dans ce travail, un plasma non thermique utilisant une décharge lumineuse à courant continu générée au-dessus de l'eau est utilisé pour la destruction d'un colorant anthraquinonique modèle : Acid Blue 25 (AB25). Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, l'intensité de courant, le pH et l'ajout de sels sur la dégradation du colorant sont étudiés. La production de  $H_2O_2$  à différentes intensités de courant et conductivité est aussi examinée. Les cinétiques de dégradation plasmachimique de l'AB25 dans l'eau distillée, l'eau naturelle et l'eau de mer sont comparées. La dégradation de l'AB25 dans l'eau naturelle est faible en raison de la présence de piègeurs des radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ) tels que  $HCO_3^-$ . Une analyse CLHP-SM des solutions d'AB25 traitées nous a permis l'identification des sous-produits de dégradation permettant ainsi l'étude du mécanisme réactionnel de dégradation du colorant.

**Mots clés :** Traitement des eaux, Acid Blue 25, Plasma non thermique, Décharge lumineuse.

## INTRODUCTION

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [1, 2]. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants. Ces contaminants échappent pour la plupart aux traitements classiques des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Communauté européenne) [3-6]. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent une solution efficace. Ces derniers sont tous basés sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [7].

Les POA incluent divers procédés notamment les procédés plasma. En effet, les plasmas non thermiques, appelé aussi plasma « froid », présentent une nouvelle méthode alternative, écologique et peu coûteuse pour le traitement des polluants. Ils permettent des traitements à température ambiante et pression atmosphérique. Le plasma non thermique conduit à divers effets physiques et chimiques, tels que la pyrolyse, la photolyse, la cavitation électrohydraulique et notamment la formation de molécules oxydantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , etc.) et des radicaux ( $\text{H}\bullet$ ,  $\text{O}\bullet$ ,  $\text{OH}\bullet$ ) [8-10]. Cette technologie est utilisée pour le traitement des eaux usées et suscite un intérêt particulier en raison de leur efficacité d'élimination des polluants organiques sans produire une pollution secondaire [10, 11]. L'utilisation de plasma pour le traitement de l'eau peut générer des espèces oxydantes actives dans l'eau ou au-dessus de la surface de l'eau, ce qui provoque une réduction des contaminants biologiques, organiques et inorganiques [12-15]. Parmi les techniques permettant de générer de tel plasma, la décharge luminescente est considérée comme étant une technologie d'oxydation avancée prometteuse et un moyen alternatif pour la dégradation des polluants organiques en solutions aqueuses. Cette technique produit un plasma non thermique à pression atmosphérique. L'efficacité du traitement par ce procédé est due à la formation d'espèces chimiques, de molécules neutres ainsi que des molécules qui se trouvent dans des états excités  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}\bullet$ ,  $\text{O}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ ,  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Les réactions dominantes qui ont lieu à l'interface plasma/liquide sont listées comme suit :



Peu de travaux ont été consacrés à l'application d'une décharge lumineuse à courant continu générée au-dessus de l'eau pour dégrader les polluants organiques dissous dans l'eau [16, 17]. Récemment, quelques rapports sur l'étude des voies de la décomposition des colorants par une décharge pulsée générée au-dessus de l'eau ont été publiés [18-20]. Certains auteurs ont tenté une identification de quelques intermédiaires de dégradation du bleu de méthylène [18], du rouge de méthyle [19] et du vert de malachite [20], mais le mécanisme complet de l'oxydation n'a pas été clarifié.

L'objectif de cette étude est la dégradation d'un colorant anthraquinonique modèle, l'AB25, en solution aqueuse par plasma non thermique utilisant une décharge lumineuse générée au-dessus de l'eau. L'AB25 est choisi en raison de ses larges applications connues (laine, nylon, soie, papier, encre, etc.) et il sert souvent comme un composé modèle pour l'enlèvement des colorants anthraquinoniques en phases aqueuses. L'effet des différents paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, l'intensité du courant et le pH de la solution sur la dégradation plasmachimique de l'AB25 est évalué. Aussi, l'influence de l'ajout de divers additifs tels que les sels ( $\text{NaCl}$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) et l'éthanol est examinée. La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à différentes intensités de courant et conductivités est aussi examinée. Les cinétiques de la dégradation plasmachimique de l'AB25 dans l'eau distillée, l'eau naturelle et l'eau de mer sont comparées. Une analyse CLHP-SM des solutions d'AB25 traitées est effectuée pour identifier les sous-produits de dégradation du colorant.

## VI.1. MATERIEL ET METHODES

### VI.1.1. REACTIFS

Dans cette étude, toutes les solutions sont préparées en utilisant de l'eau pure et les différents réactifs sont employés sans purification préalable :

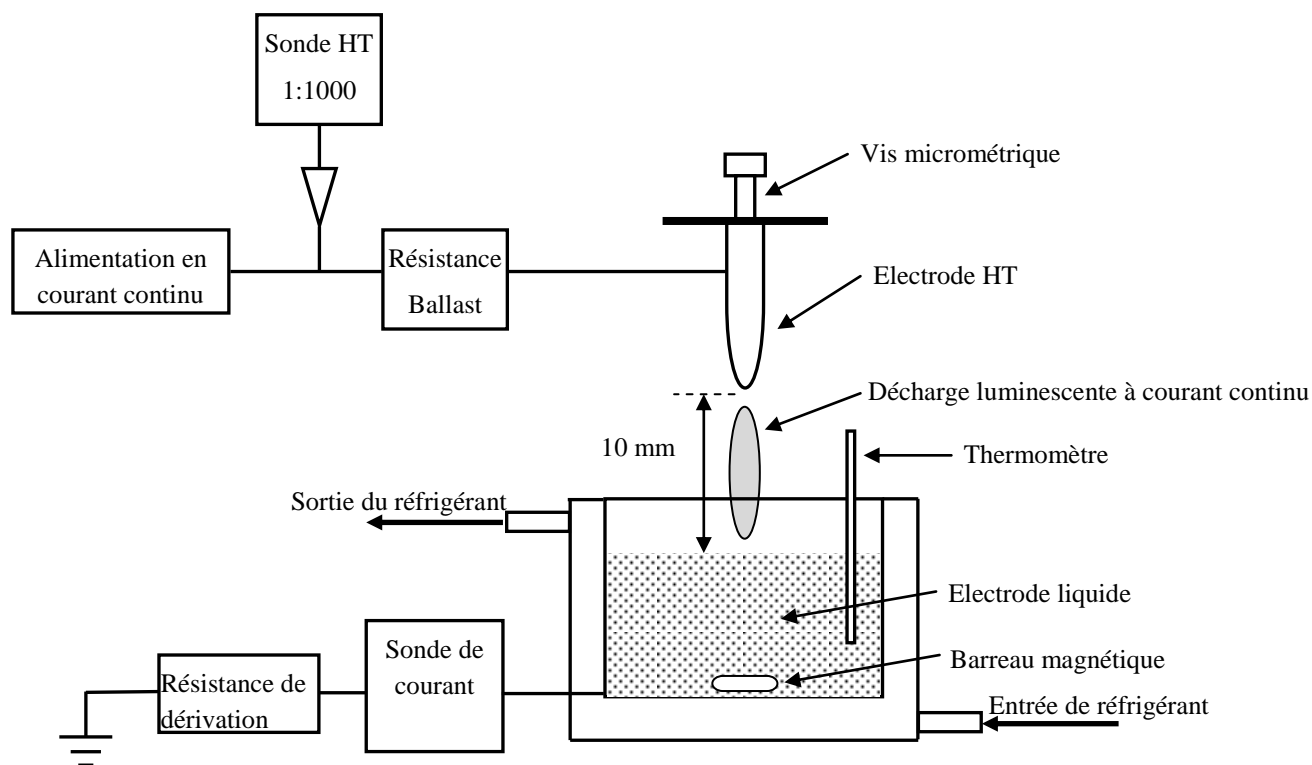
- Dihydrogenophosphate de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 257,96 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Ammonium métavanadate (pureté 99,99% ; formule moléculaire :  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ; poids moléculaire : 116,98 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Les autres réactifs employés dans ce travail sont présentés au Chapitre II.

### VI.1.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté sur la Figure VI.1. Il est constitué d'une alimentation de haute tension connectée à une résistance de charge (ballast) (30000 Ohm) dans le réacteur. L'alimentation peut fournir une tension de 15 kV pour les deux polarités avec une intensité de courant comprise entre 0 et 100 mA. La tension appliquée  $U_{app}$  (V) est mesuré par une sonde DC (une sonde à courant continu) HP 34111A tandis que l'intensité de courant de la décharge  $I_{dis}$  (A) est mesurée par une chute de tension sur une résistance de shunt de 100 Ohm. La puissance  $P$  (W) de la décharge utilisée dans ce travail est mesurée par l'équation suivante :

$$P = I_{dis} \times (U_{app} - I_{dis} \times R_{ballast}) \quad (\text{VI.13})$$

Le réacteur utilisé est composé d'une double enveloppe cylindrique en verre permettant le refroidissement du milieu réactionnel afin de maintenir la température constante. Une électrode conique en acier inoxydable avec un bout arrondi et poli ayant un angle au sommet de 40° approximativement (électrode de la décharge) est fixée à une vis micrométrique. Elle est placée au-dessus de la surface du liquide à une distance de 10 mm pour toutes les expériences. Il est possible d'ajuster la distance entre l'électrode et la surface de l'eau par une vis micrométrique avec une précision de 0,1 mm. L'alimentation est utilisée en mode de régulation de courant avec une intensité constante. Le pH final de la solution est mesuré après chaque traitement avec un pH-mètre (720 WTW). L'ozone dans la phase gazeuse est mesuré avec un moniteur d'ozone (Envitec modèle 450) à 5 mm de distance au-dessus de l'eau et à 5 mm de distance par rapport au centre de la décharge. Le principe de détection de l'ozone est basé sur l'absorption de la lumière à 253 nm dans la cellule d'absorption de l'instrument. La limite de détection est de 2 ppm avec une erreur de mesure  $\leq 5\%$ . La solution d'AB25 est agitée magnétiquement.



**Figure VI.1.** Schéma du réacteur à décharge lumineuse générée au-dessus de l'eau utilisée pour la décomposition de l'AB25.

Dans cette étude, toutes les expériences sont effectuées en triple et les valeurs moyennes sont présentées.

### VI.1.3. METHODES ANALYTIQUES

Les prises d'échantillons pour l'analyse du colorant en solution sont réalisées par pipetage d'une aliquote de solution pendant des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration des espèces au cours du traitement est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Ocean Optics spectrometer S2000). La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont 1 nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées.

L'analyse par chromatographie liquide à haute performance couplé à la spectroscopie de masse est effectuée pour identifier les sous-produits de la dégradation de l'AB25.

#### VI.1.3.1. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène. Elle présente un champ d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser

qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne, et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention (donc la durée d'analyse).

Les sous-produits de décomposition de l'AB25 sont déterminés par chromatographie en phase liquide à haute performance. Nous avons utilisé le système CLHP Agilent 1290 + DAD (Détecteur UV à barrette de diodes) + TOFMS (Time-of-Flight Mass Spectrometry) avec une colonne C18 (15 cm x 2 mm/1,7 µm) et une précolonne C18.

La composition de la phase mobile a été préparée comme suit :

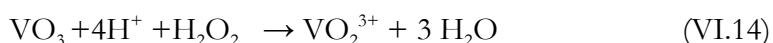
A : 98% eau/ 2% acétonitrile (ACN) + 0.1 % acide formique

B : 100% acétonitrile (ACN) + 0.1% acide formique.

Pour toutes les analyses, le débit de l'éluant employé est de 250 µL/min.

#### VI.1.4. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE

Le produit principal de la décharge générée au-dessus du liquide est le peroxyde d'hydrogène. Les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont déterminées en utilisant la méthode spectrophotométrique en utilisant l'ammonium métavanadate [21]. Au cours de la réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le métavanadate d'ammonium en milieu acide, le cation peroxovanadium rouge-orangé est formé selon la réaction (VI.14) :



Le produit de la réaction (VI.13) a une absorption maximum à 450 nm qui peut être utilisée pour la détermination de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suivant l'équation (VI.15) :

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = -\log_{10} \left( \frac{I_{\text{échantillon}}}{I_{\text{test}}} \right) \left( \frac{V_2}{V_1 \times 283} \right) \quad (\text{mol/L}) \quad (\text{VI.15})$$

Avec  $I_{\text{échantillon}}$  et  $I_{\text{test}}$  sont les intensités de la lumière à une longueur d'onde de 450 nm traversant la solution d'ammonium métavanadate avec ou sans l'addition de l'échantillon traité par plasma respectivement.  $V_1$  est le volume de l'aliquote utilisée pour l'analyse (mL), tandis que le  $V_2$  est le volume final de l'aliquote  $V_1$  après dilution.

### VI.1.5. CALCUL DU RENDEMENT ENERGETIQUE ( $G_{50}$ )

Le meilleur moyen qui peut être utilisé afin d'estimer l'efficacité énergétique de la dégradation de l'AB25 est d'utiliser ce qu'on appelle la valeur  $G_{50}$  [22]. Le rendement énergétique ( $G_{50}$ ) exprime la quantité de polluant converti divisée par l'énergie requise à la conversion de 50% du polluant. Il peut être calculé selon l'équation (VI.16) :

$$G_{50} = \frac{1,8 \times 10^6 \times C_0 \times V_0 \times M}{P \times t_{50}} \quad (\text{VI.16})$$

où  $C_0$  est la concentration initiale du polluant,  $V_0$  est le volume de la solution traitée,  $M$  est la masse molaire du polluant,  $P$  est la puissance fournie et  $t_{50}$  est le temps requis en secondes pour une conversion de 50%. Le  $G_{50}$  est exprimée en grammes par kilowatt-heure (g/kWh). L'avantage de  $G_{50}$  est la possibilité de faire une comparaison directe entre les différents types de décharges.

## VI.2. RESULTATS ET DISCUSSION

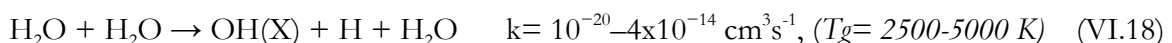
### VI.2.1. GENERATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE SOUS L'ACTION D'UNE DECHARGE LUMINESCENTE

La vitesse de destruction plasmachimique des composés organiques dans l'eau est directement liée à la production de  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le milieu liquide et dans certains systèmes à la production de  $\text{O}_3$  dans la phase gazeuse. Nous avons trouvé que la concentration de  $\text{O}_3$  est inférieur à la limite de détection de l'appareil de mesure en raison de la haute température du plasma.

Le peroxyde d'hydrogène peut être produit sous l'action du plasma [23]. Un mécanisme simplifié de la formation de peroxyde d'hydrogène sous l'action d'une décharge à courant continu comprend un certain nombre de réactions avec l'état fondamental de production des radicaux  $\text{OH}(\text{X})$ . Principalement, le radical  $\text{OH}(\text{X})$  est produit dans la phase gazeuse de la décharge en raison de la dissociation des molécules d'eau par impact électronique :



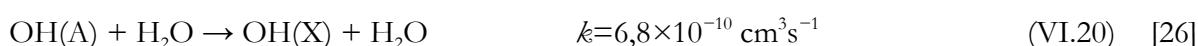
La dissociation thermique commence à jouer un rôle important dans le cas où la température du gaz est supérieure à 2500 K [25] :



En outre, la solvatation de  $\bullet\text{OH}$  en milieu liquide par dimérisation selon la réaction (VI.19) conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène en phase liquide.

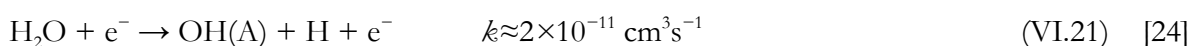


La concentration à l'état fondamental de  $\text{OH}(\text{X})$  est déterminée non seulement par la dissociation de la vapeur d'eau, mais aussi par la formation de l'état  $\text{OH}(\text{A})$  et la désexcitation de  $\text{OH}(\text{A})$  grâce à une trempe avec l'eau [26, 27] :

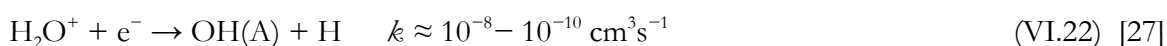


L'état excité  $\text{OH}(\text{A})$  est principalement produit par les réactions suivantes :

***Excitation électronique dissociative directe de l'eau :***



***Recombinaison dissociative des ions de l'eau :***



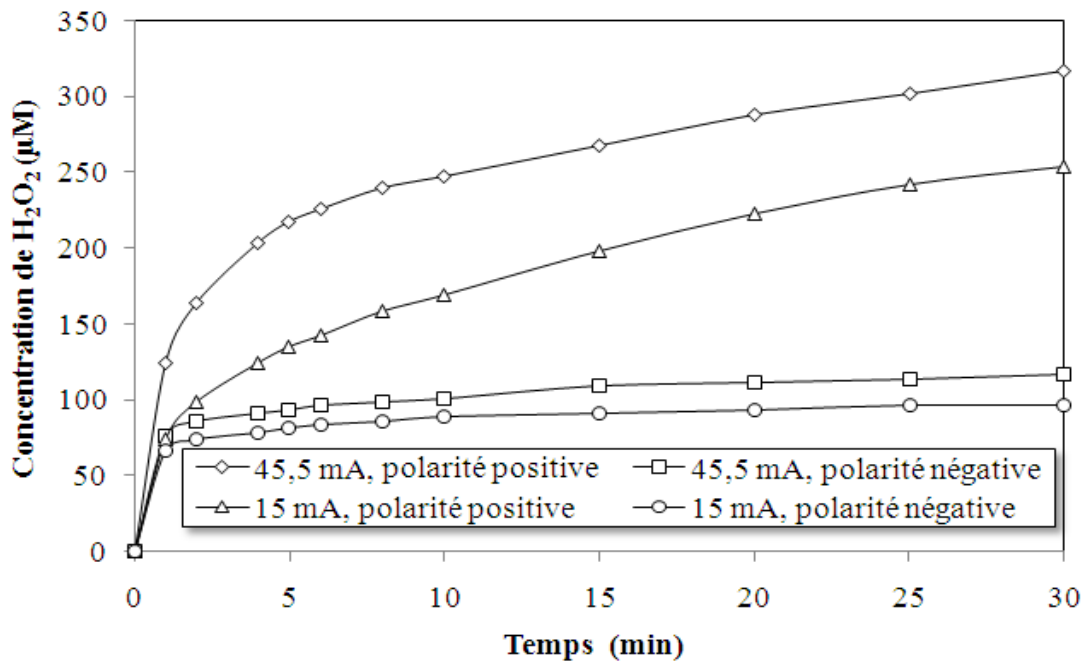
Evidemment, l'efficacité de la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dépend de la vitesse de production de  $\text{OH}(\text{X})$  en phase gazeuse ainsi que la transition des radicaux de la phase gazeuse vers la phase liquide. La durée de vie des radicaux  $\bullet\text{OH}(\text{X})$  est de l'ordre de microsecondes. Cela signifie que seuls les radicaux produits près de la surface du liquide peuvent être transférés à la phase liquide pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une voie supplémentaire pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la décharge lumineuse à courant continu est la formation de radicaux  $\bullet\text{OH}$  directement en milieu liquide par un bombardement des ions de l'eau. Les ions qui sont formés dans le plasma sont accélérés en raison de la chute de tension dans la zone cathodique. Dans ce travail, nous avons remarqué que la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus élevée en utilisant une polarité positive par rapport à l'emploi d'une polarité négative (Figure VI.2). En plus, le rendement de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant lors de l'utilisation des deux polarités (positive ou négative). Dans toutes les expériences où la tension est appliquée à une polarité positive, la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  suit une cinétique de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de l'ordre de 0,077 à 0,11  $\text{min}^{-1}$  en fonction de l'intensité du courant. Dans le cas où la tension est appliquée à une polarité négative, la cinétique de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus compliquée. Au début, la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est bien décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre, mais après 5 min, elle devient d'ordre zéro. Ce qui indique l'importance de la destruction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la cinétique. La constante de vitesse de la réaction s'est révélée être

dépendante de l'intensité du courant de la décharge (Tableau VI.1). L'effet de l'intensité sur la production de  $H_2O_2$  s'explique simplement par l'augmentation des radicaux  $OH(X)$  générés dans la phase gazeuse à des intensités élevées et de l'augmentation de la zone de contact entre le plasma et le liquide. Nous avons trouvé que le diamètre du spot sur la surface de l'électrode liquide varie linéairement en fonction du courant de décharge. La polarité de la tension appliquée a un effet pratiquement négligeable sur la taille du spot, ce qui est en accord avec les résultats de Verreycken et al [28]. Le diamètre du spot augmente de 1,1 mm à une intensité de 7 mA jusqu'à 3,4 mm à une intensité de 35 mA dans une solution de conductivité modérée ( $350 \mu S/cm$ ). La même tendance est observée pour une faible et haute conductivité de la solution. Selon le Tableau.VI.1, le rendement énergétique est presque 3 fois plus faible lorsqu'on applique une intensité de 45 mA par rapport à une faible intensité de 15 mA, alors que la production de  $H_2O_2$  par unité de zone du spot de la cathode est plus élevée à faible intensité (Tableau VI.1). Cette simple estimation permet de conclure de manière plus efficace, en terme de génération de  $H_2O_2$ , qu'il faut utiliser une intensité de courant élevée et une polarité positive.

**Tableau VI.1.** Résumé des données de la génération de  $H_2O_2$  par une décharge lumineuse à courant continue où l'électrode de haute tension est à polarité positive pour une conductivité de  $0,5 \mu S/cm$  et un pH de 7,02. L'erreur statistique pour les mesures de  $H_2O_2$  est estimée à 10%.

Courant (mA)	Puissance (W)	Constante de vitesse ( $min^{-1}$ )	diamètre de la tache cathodique (mm)	Rendement Énergétique $G_{H_2O_2}$ (g/kWh)	$G_{H_2O_2}$ /cathode zone du spot cathodique
15	21	0,077	1,84	0,16	0,06
45	59	0,11	4,24	0,43	0,03

La plus forte concentration de  $H_2O_2$  à polarité positive est liée à la formation d'un spot cathodique à la surface du liquide et l'énergie élevée des ions à l'interface plasma/liquide. Le spot cathodique est caractérisé par une très haute température allant jusqu'à 7000 K et une intensité élevée d'émission de  $\bullet OH$  [24, 27]. Dans le cas d'un spot anodique sur la surface du liquide (polarité négative), qui implique une chute de tension et une énergie des ions considérablement plus faible, ce qui engendre une diminution de la production de  $OH(X)$  (Figure VI.2).

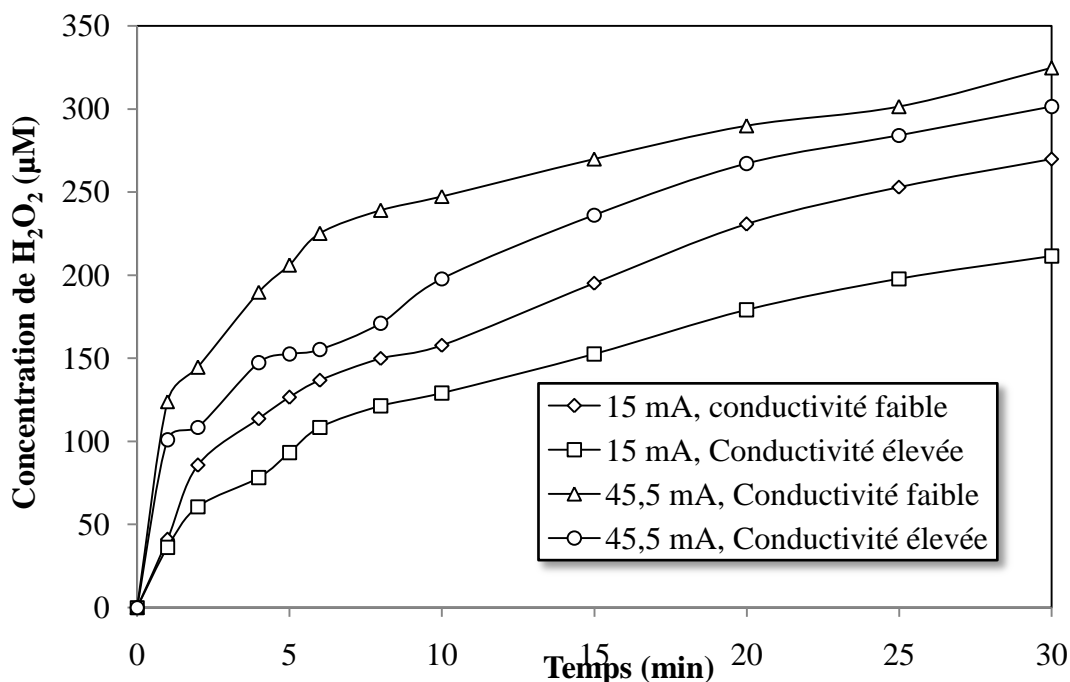


**Figure VI.2.** Quantité de  $H_2O_2$  formée à différent courant pour diverses polarités sous l'action du plasma (décharge lumineuse).

La Figure VI.3 montre l'effet de la conductivité de la solution sur la production de  $H_2O_2$ . Il est important de noter que la production de  $H_2O_2$  est également plus élevée à faible conductivité. Si la conductivité initiale est trop faible, il n'y a que peu de porteurs de charge dans le système, donc la résistance est très élevée, ce qui implique que la tension appliquée doit être suffisamment élevée pour initier la production d'une décharge lumineuse. Par exemple, l'effet de la conductivité s'explique d'une part par le fait qu'à faible conductivité initiale ( $0,5 \mu S/cm$ ), le phénomène de décharge apparaît lorsque la tension appliquée est de 1,33 kV. Toutefois, lorsque la conductivité initiale passe à  $10,5 mS/cm$ , la tension appliquée est de 750 V et par conséquent la chute de la cathode est également plus faible. Aussi, l'effet de la conductivité est expliqué par l'augmentation de la surface de contact entre le plasma et le liquide à faible conductivité de la solution. Le diamètre de la tache de contact (spot) à polarité positive de l'électrode HT est estimé à 4,5 mm pour une intensité de 20 mA et à faible conductivité ( $0,5 \mu S/cm$ ) et seulement 2,5 mm pour une conductivité de  $350 \mu S/cm$ . Le plus important est que la taille du spot sur la surface de l'électrode liquide dépend fortement de la conductivité de la solution. Verreycken et al. [28] ont obtenu un diamètre de spot d'anode d'environ 4,5 mm pour une conductivité du liquide égale à  $50 \mu S/cm$ , par contre, pour une conductivité de  $2 mS/cm$ , un diamètre de 2 mm est obtenu pour la même intensité de courant de décharge appliquée.

Le même effet est également observé pour le spot de la cathode. L'augmentation de la surface de contact entre le plasma et le liquide à faible conductivité améliore le transfert des

radicaux  $\bullet\text{OH}$  formés [28] dans l'interface plasma/liquide et donc conduit à une vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  plus élevée à faible conductivité (Figure VI.3).



**Figure VI.3.** Quantité de peroxyde d'hydrogène formé pour différentes intensités de courant à faible et haute conductivités et une polarité positive sous l'action du plasma (décharge lumineuse).

## VI.2.2. DEGRADATION DE L'AB25 PAR DECHARGE LUMINESCENTE

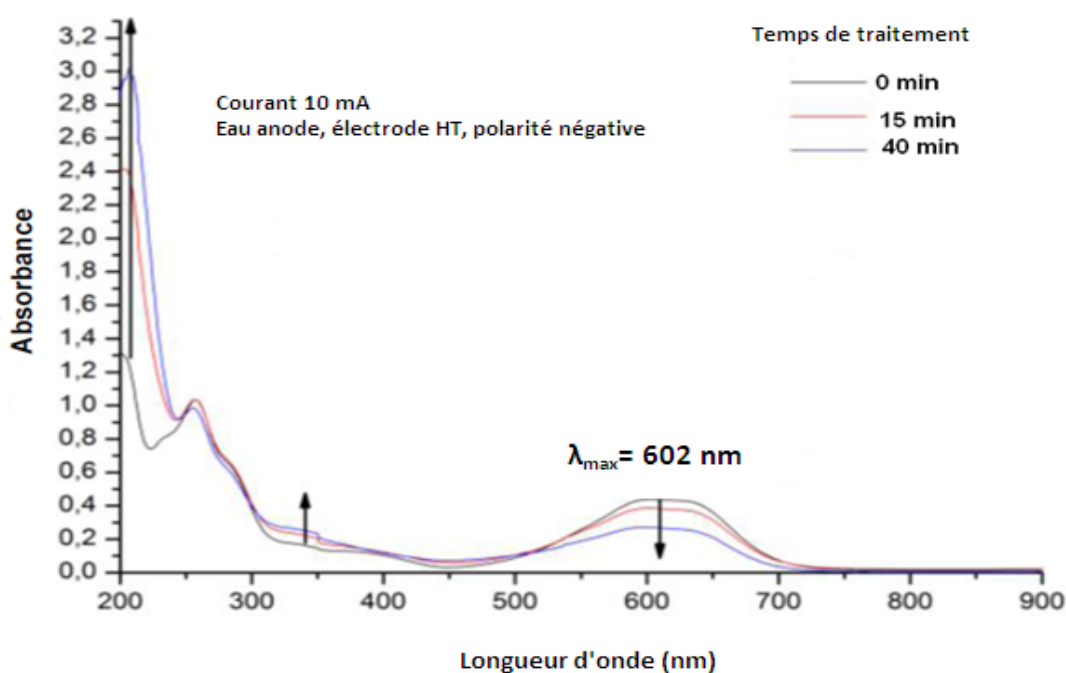
Au début de cette section, nous tenons à souligner que la présente étude est focalisée sur les processus chimiques qui se déroulent sous l'action d'une décharge lumineuse à courant continu. Le système utilisé n'est pas optimisé pour le rendement le plus élevé de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ni pour la destruction de l'AB25. Le but principal de ce travail est d'étudier comment la variation des paramètres de traitement influent sur la destruction du colorant.

La Figure VI.4 présente les changements dans le spectre UV-visible du colorant en fonction du temps de traitement. L'AB25 est traité à une intensité de courant de 10 mA, en présence d'une électrode HT et à une polarité négative. A partir de ces spectres, il apparaît qu'avant l'oxydation, le spectre d'absorption de l'AB25 dans l'eau est caractérisé par une bande principale dans la région visible, avec une absorption maximum à 602 nm, et par une autre bande dans la région de l'ultraviolet situé à 255 nm.

Après une période de traitement par décharge lumineuse, la bande d'absorption caractéristique dans la région visible diminue en intensité. Toute réaction qui conduit à la destruction du chromophore dans la molécule d'AB25 entraîne une décoloration de la solution

traîtée. Les espèces actives telles que  $O_3$ ,  $\bullet OH$ , etc., réagissent avec les liaisons chimiques dans les molécules de colorant pour former des espèces organiques de masse moléculaire plus faible. L'augmentation de l'absorption dans la région 200 à 230 nm est expliquée, tout d'abord, par l'accumulation rapide de  $HNO_3$  avec une bande d'absorption dans l'intervalle 200 à 220 nm [26], et également par la formation de sous-produits qui absorbent dans la même région.

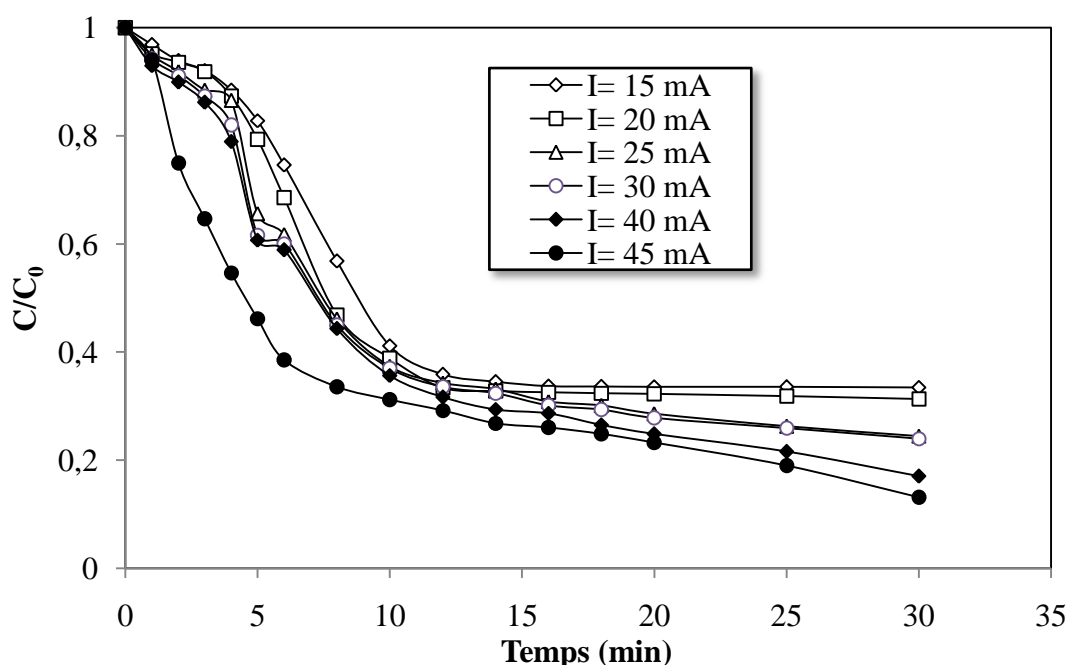
Pour la décharge lumineuse, la valeur la plus élevée de  $G_{50}$  est de 2,4 g/kWh. Elle est obtenue à une intensité de 45 mA et à une faible conductivité de 0,5  $\mu S/cm$ . Cette valeur est plus élevée que celle rapportée par Malik [22] pour la décomposition de l'éosine (0,029 g/kWh) et de l'Orange de Méthyle (0,024 g/kWh) par décharge lumineuse et inférieure à celle obtenue pour la destruction de la Rhodamine B (4,86 g/kWh). Ceci indique clairement que le rendement énergétique dépend de la nature et de la concentration du colorant. Les effets des paramètres opératoires tels que l'intensité du courant, la concentration initiale du colorant et le pH de la solution sur la dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse sont présentés dans les sections suivantes. De plus, l'influence des sels ( $NaCl$  et  $Na_2HPO_4$ ) sur la dégradation du colorant est également étudiée. La cinétique de dégradation de l'AB25 dans l'eau distillée est comparée à celles obtenues dans l'eau naturelle et l'eau de mer.



**Figure VI.4.** Changement dans les spectres d'absorption UV-Vis au cours de la dégradation plasmachimique de l'AB25 (conductivité de la solution 350  $\mu S/cm$ ,  $I= 10$  mA, Temps de traitement 15- 40 min, l'eau est l'anode)

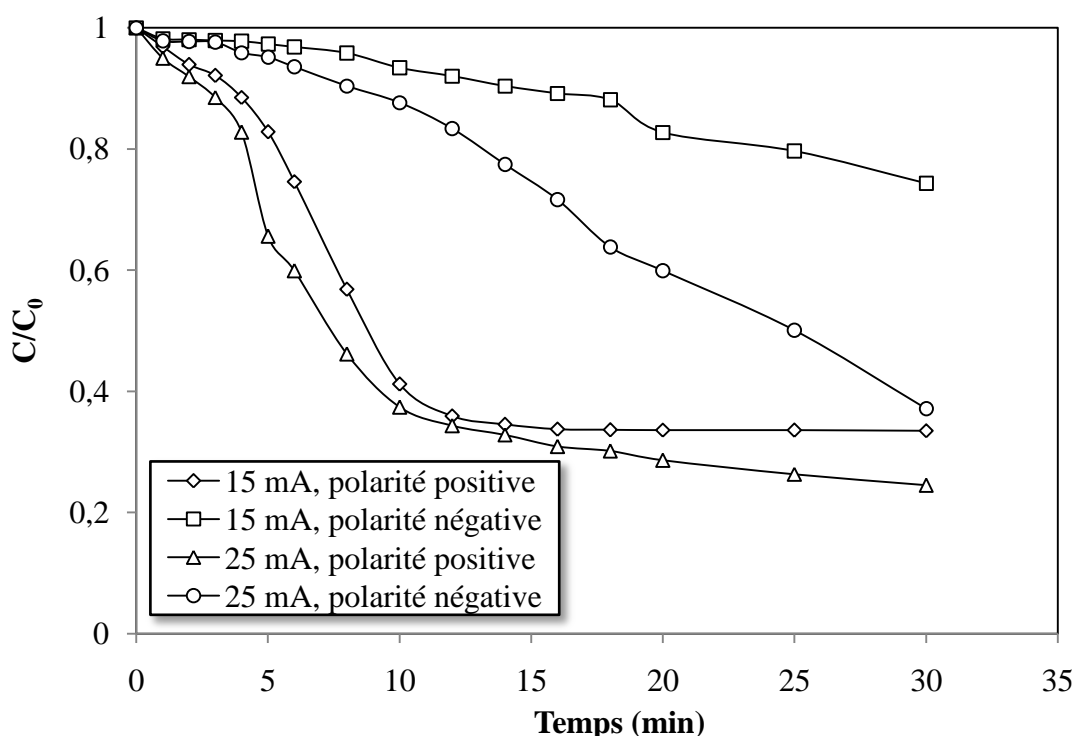
### VI.2.2.1. Influence de l'intensité de courant et de la polarité

La dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse est examinée à différentes intensités de courant variant de 15 à 45,5 mA. La conductivité initiale de la solution est fixée à 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.5.a. Au cours des expériences, le pH de la solution d'AB25 (30 mg/L) diminue de 6,5 à 3 après 30 minutes sous l'action du plasma (décharge lumineuse). La diminution du pH est liée à la formation des acides nitriques et nitreux dans la solution. La formation des acides et la décomposition du colorant peuvent jouer un rôle dans l'acidification de la phase liquide et l'augmentation de la conductivité. On a aussi constaté que l'augmentation de l'intensité de l'électrode de haute tension de polarité positive de 15, 25 à 45 mA, l'efficacité de dégradation de l'AB25, après 20 min de traitement, augmente de 66,5 à 87% respectivement. L'augmentation de la dégradation est en accord avec les résultats obtenus pour la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  présentés sur la Figure VI.2. La dégradation de l'AB25 à polarité positive ne suit pas une cinétique d'ordre zéro, ni de pseudo-premier ordre. Les courbes présentées sur les Figures 5 a),b) ne peuvent être décrites par une cinétique d'ordre 0, 1 ou 2 et seul le début du processus peut être présenté par un modèle de pseudo-premier ordre. D'autre part, à une polarité négative, la dégradation de l'AB25 suit une cinétique d'ordre zéro avec une constante de vitesse de réaction de 20  $\mu\text{mol}/\text{min}$  et 4,8  $\mu\text{mol}/\text{min}$ , selon l'intensité appliquée (25 et 15 mA respectivement).



**Figure VI.5.a.** Dégradation de l'AB25 ( $C_0=30$  mg/L) par décharge lumineuse à différents courants de polarité positive (l'eau est une cathode); conductivité initiale de la solution est fixée à 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH = 6,5.

La dégradation plasmachimique de l'AB25 (30 mg/L) est étudiée à différentes polarités. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5b). D'après cette Figure, on a constaté que la meilleure dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse est obtenue à une polarité positive et à une intensité élevée. L'effet observé s'explique par l'augmentation de la vitesse de production de  $H_2O_2$  dans la région cathodique de la décharge par rapport à la région anodique et l'augmentation de la température du spot cathodique. Ceci conduit à une destruction élevée de l'AB25 à une polarité positive lorsque les radicaux  $\bullet OH$  sont produits dans le spot cathodique situé à la surface du liquide.

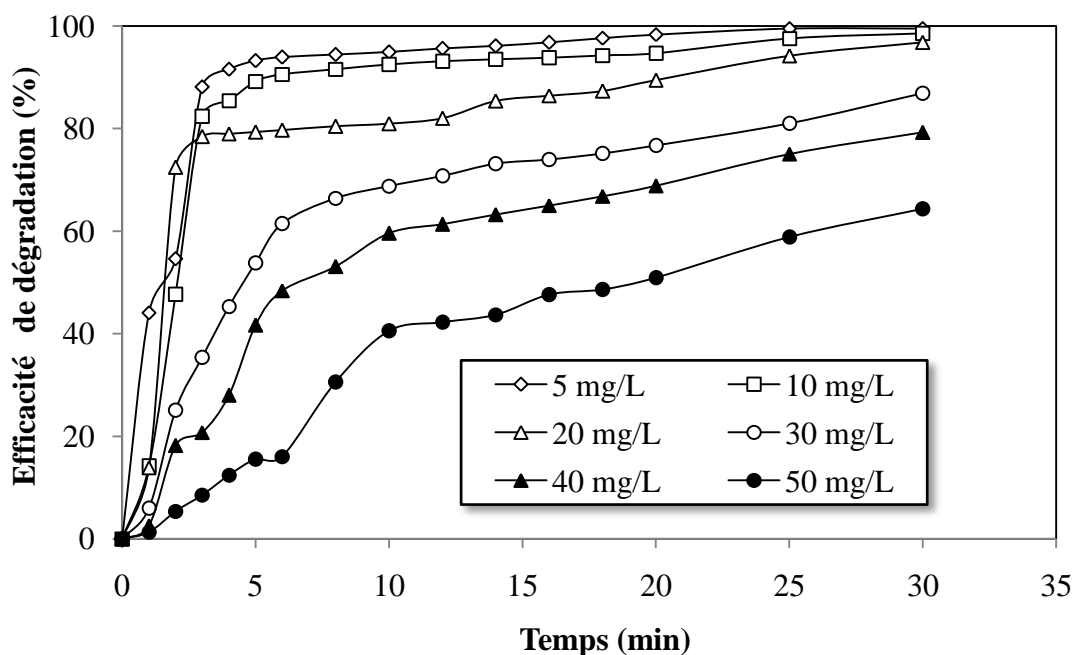


**Figure VI.5.b.** Dégradation de l'AB25 ( $C_0=30$  mg/L) par décharge lumineuse à différentes polarités. (Conductivité initiale de la solution est fixée à  $350 \mu S/cm$  et un  $pH = 6,5$ ).

#### VI.2.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant et du pH initial de la solution

La dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse est étudiée à différentes concentrations initiales en colorant variant de 5 à 50 mg/L pour une intensité de 45 mA (l'eau est la cathode). Le pH initial des solutions du colorant pour toute la gamme de concentration étudiée est de 6,5. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.6. Les résultats expérimentaux illustrés sur cette Figure montrent que l'efficacité de dégradation de l'AB25 diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Pour une concentration initiale de 5 mg/L, l'élimination complète du colorant est effectuée après 20 minutes tandis que les rendements d'élimination de l'AB25 sont de 94, 89, 77, 69 et 51% obtenus pour des concentrations initiales de 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L respectivement. L'influence de la

concentration du colorant sur l'efficacité de la destruction révèle que la cinétique de destruction ne peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre. L'effet observé de la concentration initiale en colorant est en accord avec les résultats obtenus par Wang [29] pour la décoloration d'un colorant organique induit par une décharge lumineuse de contact. Probablement, la plus grande quantité de colorant détruite à  $C_0 = 5-20$  mg/L peut être expliquée par le fait que la destruction du polluant a lieu à proximité du spot plasma à la surface du liquide où la densité des radicaux  $\bullet\text{OH}$  est très élevée. Dans ce cas, la cinétique de réaction dépendra de la diffusion du colorant à l'endroit de contact plasma/liquide et la constante de vitesse dépendra aussi de la concentration des polluants comme il est observé dans les travaux de Liu et al [30] et Gao et al [31]. Pour des concentrations plus élevées du colorant ( $C_0 = 30$  à  $40$  mg/L), le processus suit une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de réaction de  $0,018$  et  $0,015$   $\text{min}^{-1}$  respectivement.



**Figure VI.6.** Dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse à différentes concentrations initiales en colorant.

Le pH initial est un facteur très important dans le traitement des eaux usées. L'effet du pH initial de la solution est étudié par plusieurs chercheurs. Pour différents substrats, la valeur du pH présente des effets différents. Dans certains cas, la vitesse d'élimination de certains substrats n'est pas influencée par le pH [30, 31]. Cependant, de nombreux auteurs pensent que le pH de la solution joue un rôle important dans les processus d'oxydation.

L'effet du pH de la solution sur la dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse est étudié en faisant varier le pH initial de 2 à 10 et en gardant les paramètres du procédé constants.

Les valeurs initiales du pH ont été ajustées avec des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium. Il est important de noter que dans la plupart des expériences, le changement de pH initial de la solution engendre un changement dans la conductivité qui affecte également la destruction par le changement des propriétés du plasma. Ceci rend l'interprétation de l'effet de pH plus difficile. Cependant, la plupart des recherches considère que l'effet du pH est plus important que la variation de la conductivité pour des valeurs élevées et faibles du pH tandis que dans la plage de pH 5-8, l'effet de la conductivité sera plus important. L'influence du pH dans la gamme 2 à 10 sur la dégradation d'une solution aqueuse de 30 mg/L d'AB25 est présentée sur la Figure VI. 7. Les résultats de cette Figure indiquent que la vitesse de dégradation la plus rapide est obtenue à pH 2, tandis que la vitesse de dégradation diminue quand le pH augmente de 2 à 4. Une faible vitesse de dégradation est observée en milieu basique (pH 8 à 10). Les spectres d'absorption UV-visible de l'AB25 déterminés spectrophotométriquement indiquent que le changement du pH de la solution du colorant n'entraîne aucune modification de  $\lambda_{\max}$  dans un intervalle de pH allant de 2 à 10.

L'augmentation de la vitesse de dégradation en milieu très acide est probablement associée à la possibilité d'oxydation du colorant par le radical hydroxyle dans des conditions acides. La capacité d'oxydation du radical hydroxyle est plus forte en milieu acide en raison de son potentiel d'oxydation qui est de 2,70 V à pH 3 et seulement de 2,34 V à pH 9 [31, 32]. La vitesse de dégradation est plus faible en milieu basique (8-10). Ceci peut être expliqué par le fait que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont piégés par les ions hydroxydes à pH 10 [33] :

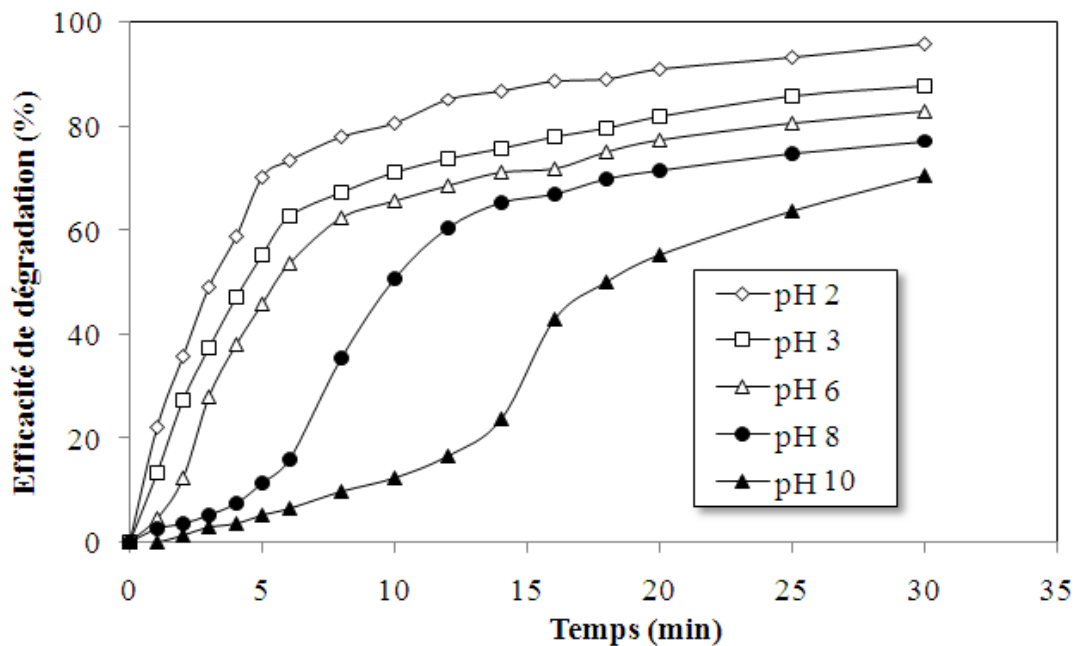
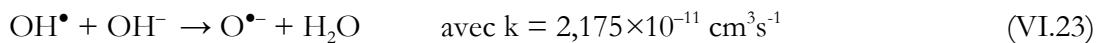


Figure VI.7. Dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse à différents pH

### VI.2.2.3. Effet des additifs (NaCl, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), des matrices naturelles et des piègeurs des radicaux hydroxyles •OH

La conductivité de la solution est un facteur important qui affecte l'efficacité de la dégradation par les procédés plasma [34]. L'influence de l'addition de sels sur la dégradation de l'AB25 par une décharge lumineuse à courant continu est examinée pour une concentration initiale en colorant de 30 mg/L, une intensité de 45 mA, une polarité positive et une électrode de HT (l'eau est la cathode). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure VI.8. D'après cette figure, l'efficacité de dégradation de l'AB25 diminue avec l'augmentation de la conductivité. Par exemple, l'efficacité de la dégradation d'une solution d'AB25 à une faible conductivité de 7,6  $\mu\text{S/cm}$  pendant 20 min est de 87%, par contre, pour une conductivité de 9 mS/cm, l'efficacité de dégradation est seulement de 77%. Les résultats sont en parfaite adéquation avec les résultats de la génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ils sont expliqués par la taille du spot cathode/anode en fonction de la conductivité de la solution. Il en résulte une augmentation de la dissipation d'énergie par chauffage de la phase gazeuse et une faible production des radicaux •OH intervenant dans la destruction de l'AB25.

L'influence de l'addition de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a une tendance similaire à celle de NaCl, à savoir une diminution de la dégradation de l'AB25 avec l'augmentation de la conductivité. Il n'y a pas de différence dans la cinétique de destruction de l'AB25 lorsque on ajoute NaCl ou bien NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

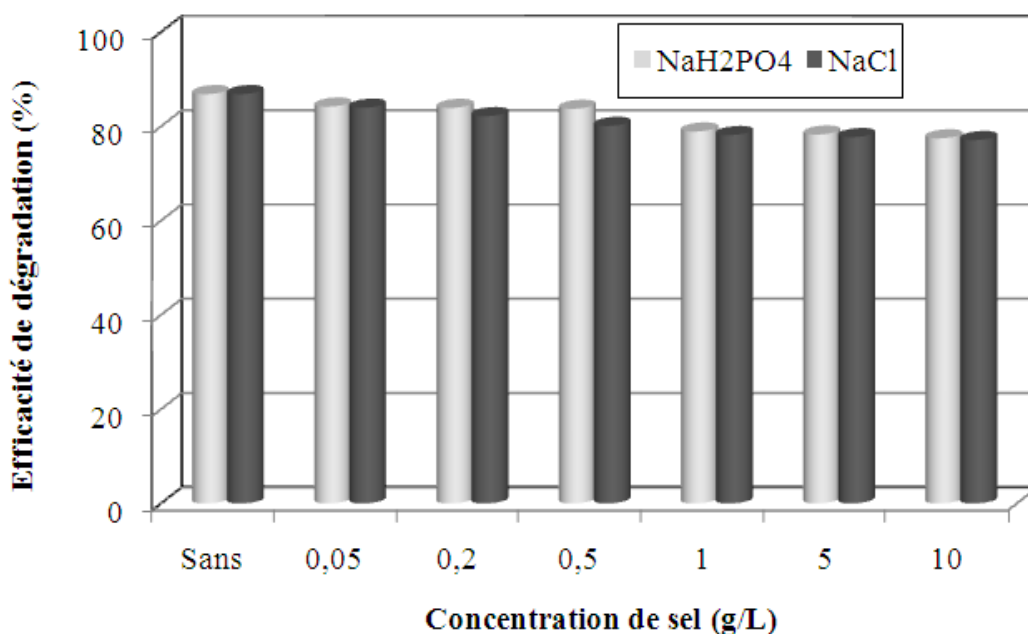
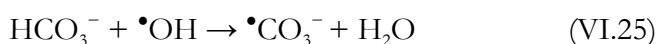
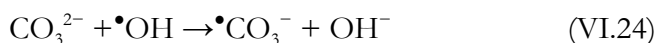


Figure VI.8. Dégradation de l'acide blue25 par décharge lumineuse à différentes concentrations en NaCl et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O

L'étude menée sur l'influence de l'ajout de sels sur l'élimination du colorant est complétée par des expériences de dégradation en utilisant des matrices naturelles complexes.

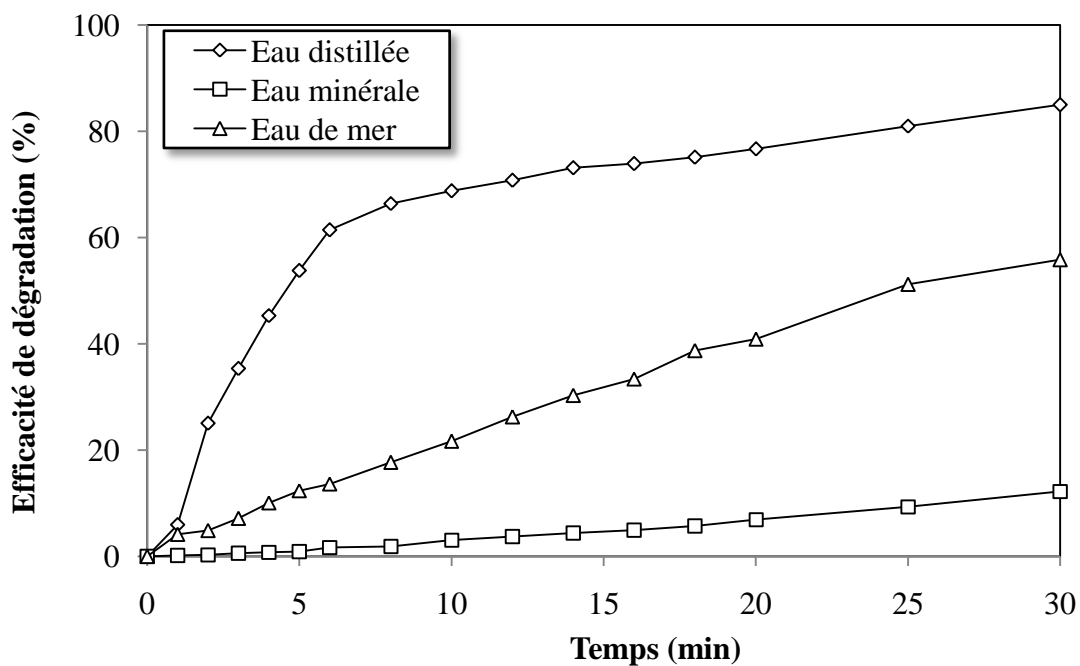
La dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse est étudiée dans l'eau de mer ainsi que dans une eau naturelle (30 mg/L). Les principales caractéristiques des eaux naturelles sont présentées dans le Tableau VI.2. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.9. Cette Figure montre que la dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse est plus efficace dans l'eau distillée que dans l'eau de mer et l'eau naturelle. La plus faible efficacité de décomposition de l'AB25 dans l'eau de mer et dans l'eau naturelle ne peut s'expliquer que par la conductivité élevée. La raison principale est que les ions carbonate et bicarbonate dans les eaux réelles consomment les radicaux hydroxyles disponibles par les réactions suivantes [33, 35] :



$\text{HCO}_3^-$  est connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles [30, 35]. Bien que  $\bullet\text{CO}_3^-$  soit un agent oxydant, il réagit plus lentement avec le substrat.

**Tableau VI.2.** Compositions de l'eau de mer et de l'eau minérale utilisées pour la dégradation de l'AB25.

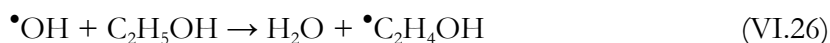
	Valeur du pH, conductivité	Concentration des anions	Concentration des cations
Eau minérale	pH 7,2 $\chi=0,9$ mS/cm	$\text{Cl}^- = 4$ mg/L	$\text{Ca}^{2+} = 104$ mg/L
		$\text{SO}_4^{2-} = 52$ mg/L	$\text{Mg}^{2+} = 3,7$ mg/L
		$\text{HCO}_3^- = 280$ mg/L	$\text{Na}^+ = 3,7$ mg/L
Eau de mer	pH 7,6 $\chi=50$ mS/cm	$\text{Cl}^- = 18,98$ g/L	$\text{Ca}^{2+} = 0,4001$ g/L
		$\text{SO}_4^{2-} = 2,65$ g/L	$\text{Mg}^{2+} = 1,27$ g/L
		$\text{HCO}_3^- = 0,14$ g/L	$\text{Na}^+ = 10,55$ g/L
		$\text{Br}^- = 0,0646$ g/L	$\text{K}^+ = 0,38009$ g/L
		$\text{F}^- = 0,0013$ g/L	$\text{Sr}^{2+} = 0,0135$ g/L



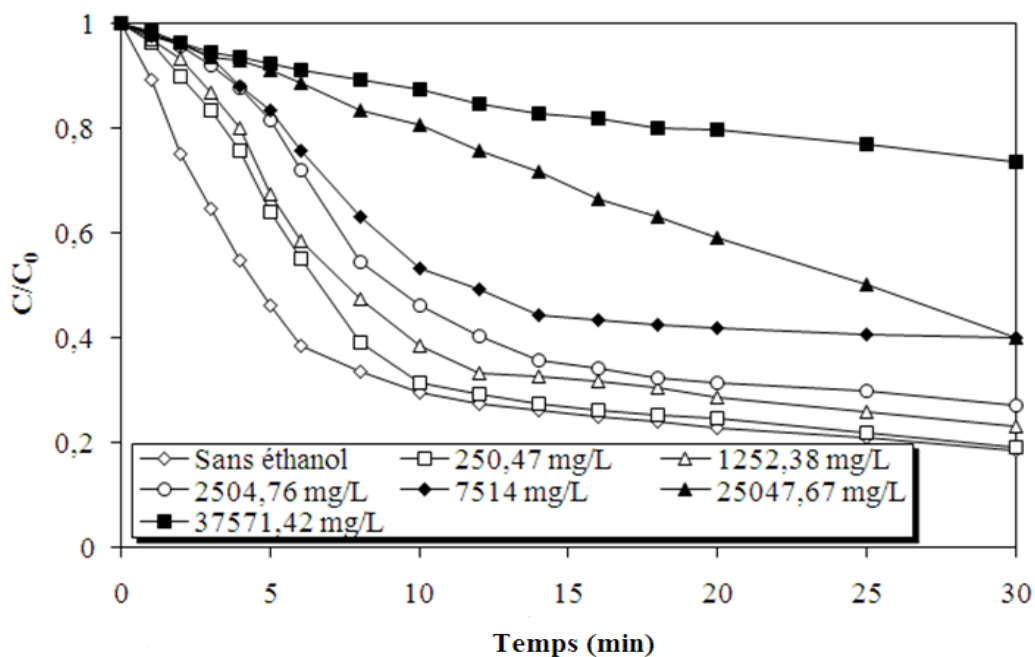
**Figure VI.9.** Cinétiques de dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse dans l'eau distillée, l'eau de mer et l'eau naturelle.

#### VI.2.2.4. Effet de l'éthanol

Habituellement, les eaux usées contiennent souvent diverses substances organiques et inorganiques. Les piègeurs de radicaux hydroxyles peuvent consommer les radicaux et diminuer le processus de dégradation. Toutes les matières organiques peuvent rivaliser avec le polluant cible pour les radicaux hydroxyles disponibles, et diminuent par conséquent la vitesse de dégradation du polluant cible. A titre d'exemples, le méthanol, l'éthanol et le n-butanol ont été rapportés comme piègeurs des radicaux hydroxyles [33, 36, 37]. Dans cette étude, la cinétique de dégradation de l'AB25 est étudiée en présence d'un piègeur de  $\bullet\text{OH}$ . L'éthanol est choisi en tant que composé modèle. Il est considéré comme un piègeur typique des radicaux hydroxyles par la réaction :



La destruction de l'AB25 par décharge lumineuse à différentes concentrations en éthanol allant de 0,25 à 37,5 g/L est présentée sur la Figure VI.10. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse de dégradation de l'AB25 diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration d'éthanol. Ceci indique que les radicaux hydroxyles sont les principales espèces de la dégradation de l'AB25. Comme l'éthanol entre en compétition avec l'AB25 pour consommer les radicaux hydroxyles, sa présence permet de réduire la concentration des radicaux hydroxyles et par conséquent ralentit la dégradation de l'AB25.



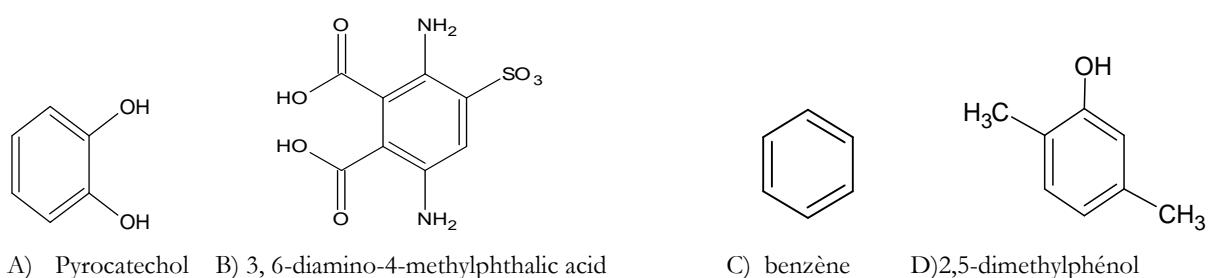
**Figure VI.10.** Dégradation de l'Acid Blue 25 par décharge lumineuse à différentes concentrations d'éthanol

### VI.2.3. DETERMINATION DES INTERMEDIARES ET MECANISME DE LA DESTRUCTION DU COLORANT PAR CLHP ET CLHP-MS

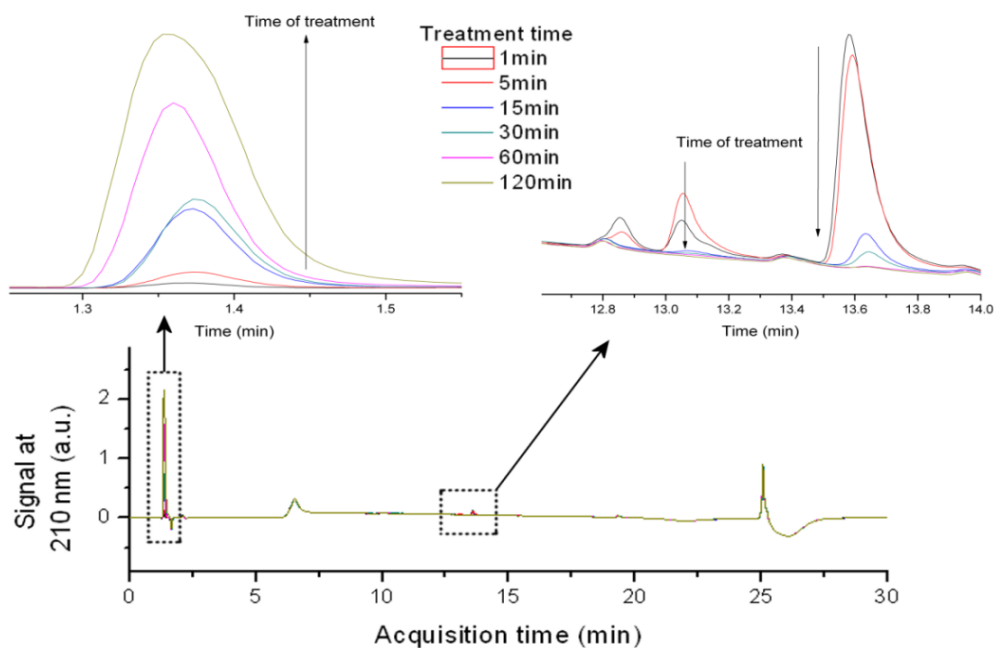
Les changements qui se déroulent dans la solution d'AB25 sous l'action de la décharge lumineuse sont étudiés par CLHP-MS. Le chromatogramme montre des changements dans 8 pics avec des temps de rétention de 1,36, 10,25, 10,75, 11,7, 12,25, 12,86, 13,06 et 13,6 min. Les pics à 13,06 et 13,60 min correspondent au composé initial (AB25). Afin de déterminer les sous-produits de la destruction, le signal de CLHP à 210 et 254 nm a été mesuré. Les deux chromatogrammes sont présentés sur les Figures VI.11 et VI.12.

Il est connu que les fragments aromatiques des produits organiques de la destruction du colorant donneront les plus fortes contributions au signal d'absorption à 254 nm [37], tandis que l'absorption à 210 nm est fortement corrélée à la présence de cétones et des aldéhydes insaturés tels que RCOOR, R-COOH et RCONH<sub>2</sub> dus à la transition électronique  $n \rightarrow \pi^*$  [38]. Les données de CLHP à 210 et 254 nm montrent un rendement de dégradation du colorant de 70% (temps de rétention de 13,4 à 13,6 min) en moins de 15 minutes et la hauteur du pic est inversement corrélée à la durée du traitement. En même temps, les pics à 12,85 et 13,1 min (enregistrée à la fois à 210 et 254 nm) dépendent différemment du temps de traitement. Une accumulation des produits intermédiaires est observée après 5 minutes et ces sous produits commencent à se décomposer par plasma et disparaissent après 20 minutes. Les pics les plus intenses sont enregistrés à un temps de rétention de 1-1,5 min et correspondent à une faible masse moléculaire

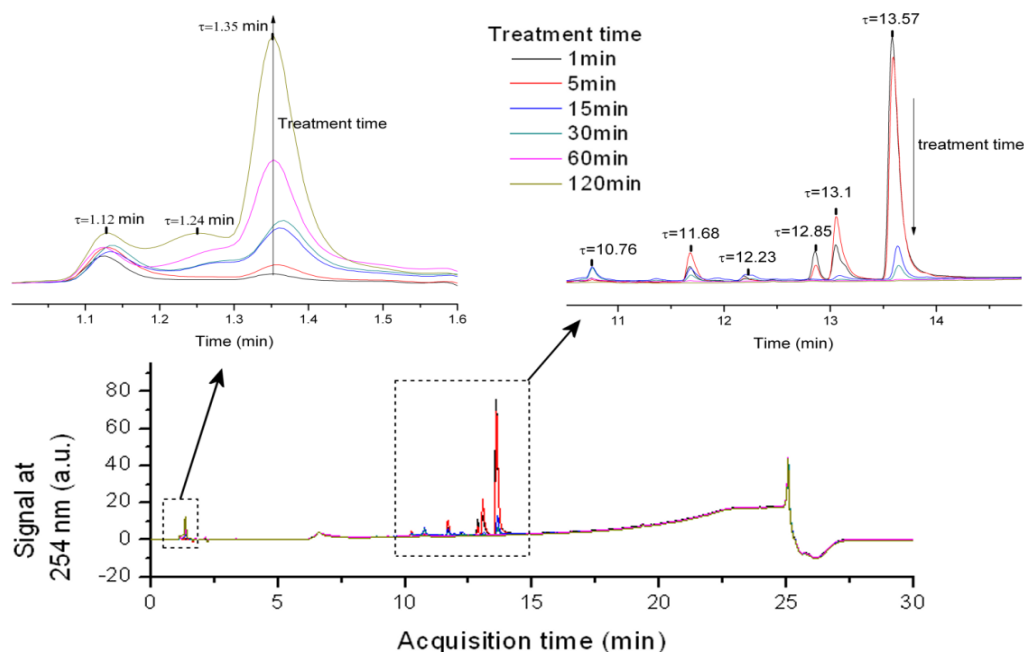
des sous-produits. Les colorants anthraquinoniques comme l'AB25 sont basés sur le 9,10-anthraquinone, qui subit l'introduction des groupements donneurs d'électrons puissants tels que des groupements amino ou hydroxyle dans une ou plusieurs des quatre positions alpha. Ils montrent une très haute résistance à l'oxydation chimique due à leur structure anthraquinone aromatique, qui est très stabilisée par résonance [39]. En se basant sur les différentes études sur la dégradation des colorants par des procédés avancés [18, 19, 40], les liaisons les plus susceptibles d'être attaqués sont les liaisons amino, sulfonique et vinylsulfonyl, loin des liaisons dans les cycles anthraquinones, et enfin les liaisons dans les cycles naphtaquinone. Les principaux produits de faible masse moléculaire sont considérés comme étant des structures aromatiques et des aldéhydes avec des cétones [40, 41] :



La présence de trois pics à 254 nm sur la Figure VI.12 avec un temps d'acquisition de 1,12, 1,24 et 1,36 min respectivement est corrélée avec des produits intermédiaires A, C et D, tandis que le composé B devrait apparaître à des temps plus long de 10 à 11 min.

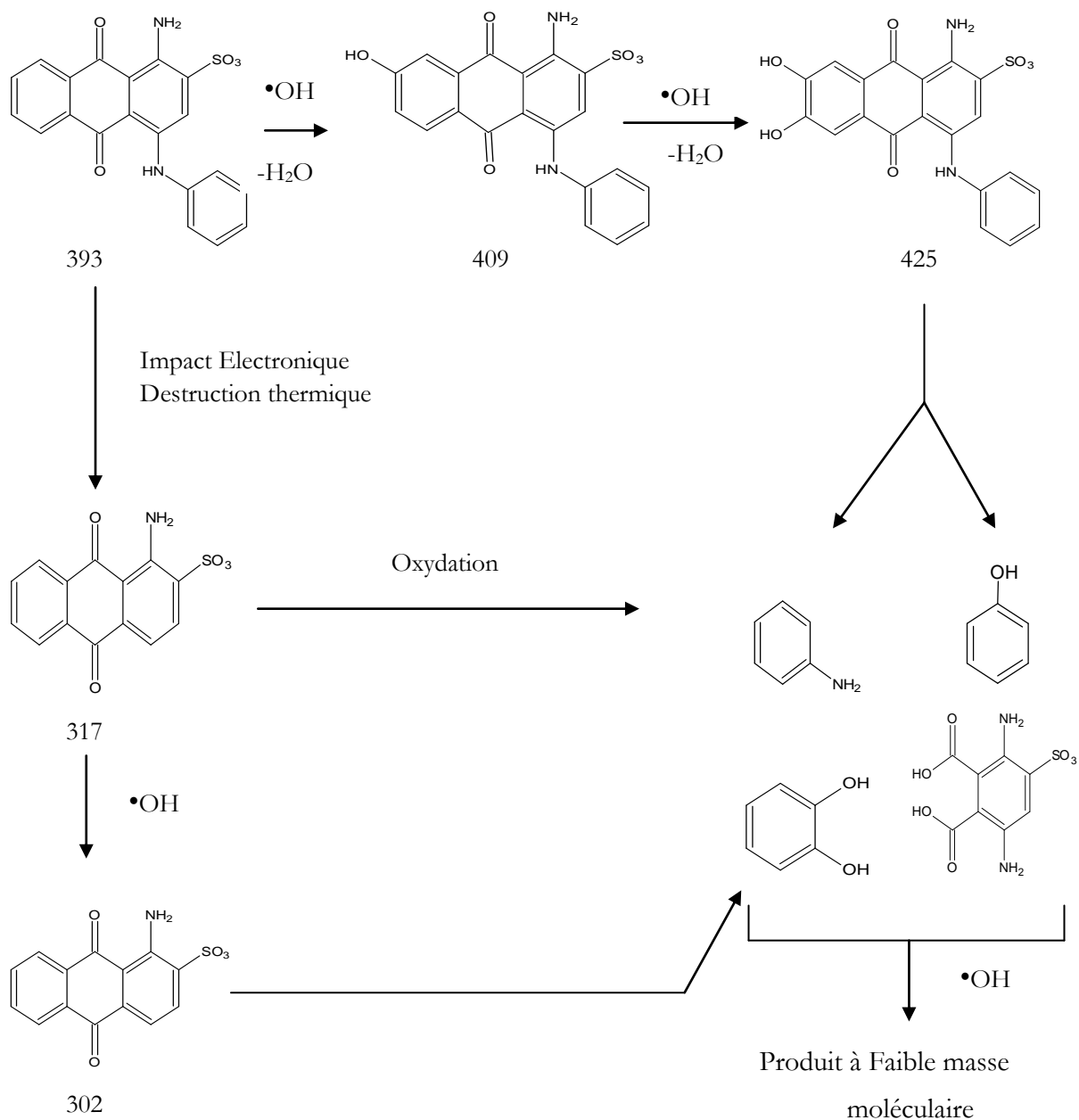


**Figure VI.11.** Pics de CLHP à 210 nm pour les échantillons traités par décharge lumineuse pendant 1 à 120 minutes.



**Figure VI.12.** Pics de CLHP à 254 nm pour des échantillons traités par décharge lumineuse pour 1-120 minutes.

Les structures chimiques de plusieurs sous-produits provenant de la dégradation de l'AB25 sont présentées sur la Figure VI.13. Il est important de noter que l'AB25 est un colorant de Sigma Aldrich avec une pureté de 45% et le reste est un mélange de stabilisants et des impuretés dues à la production du colorant, etc. Ceci rend l'interprétation de tous les pics dans le spectre de masse difficile. Les spectres du composé initial montrent 3 pics avec  $m/q$  de 393,06, 394,06 et 395,06, provenant de l'AB25 et quelques petits pics considérés comme des impuretés, notamment les pics avec  $m/q$  de 865,96, 839,48, 648,94, 213,16 et 200,96. L'apparition de nouveaux pics au cours du traitement par décharge lumineuse est due à l'oxydation de l'AB25 par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  et à la destruction thermique. Sur la base de l'identification des produits intermédiaires avec  $m/q$  de 301, 302, 317, 409 et 425, nous avons trouvé plusieurs ressemblances entre l'oxydation par plasma non thermique et la dégradation photocatalytique des colorants azoïques [39, 42, 43]. Lors de la première étape, il y a une rupture de la liaison entre le composé aromatique et la structure naphthoquinonique, avec la formation d'un intermédiaire avec  $m/q = 317$  et une réaction sur le groupe  $-\text{NH}\bullet$  avec la formation d'un sous-produit avec  $m/q = 302$ . Le pic le plus intense appartient à un sous-produit avec  $m/q = 302$ , tandis qu'il y a d'autres intermédiaires avec un pic d'intensité plus faible, c'est-à-dire  $m/q = 409$  et 425. Le parcours de formation de deux intermédiaires a été suggéré par Bouzaida et al. [42] où une attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur la structure naphthoquinonique a été proposée. La transformation finale de l'AB25 est présentée sur la Figure VI.13 :



**Figure VI.13.** Mécanisme de dégradation du colorant

Sur le spectre de masse des sous-produits on remarque certains pics à plus faible intensité avec  $m/q = 285,32, 213,6, 200,9$  et  $366,96$ , mais une interprétation de ces derniers est impossible. Il faut noter que la technique CLHP-SM montre également deux pics à  $m/q$  de  $532,9$  et  $698,9$ , qui sont supérieurs à  $m/q$  du composé initial. La formation des deux intermédiaires est possible uniquement par couplage des molécules du colorant. Ce résultat est similaire à celui obtenu au cours de la dégradation biologique de l'Acid Blue 62 [41].

## CONCLUSION

Ce travail a montré que le traitement par décharge lumineuse générée au-dessus de l'eau (plasma non thermique) est très performant pour la dégradation de l'AB25, un colorant anthraquinonique, en solutions aqueuses. La destruction du colorant est en corrélation avec la production de  $H_2O_2$  en milieu liquide. L'effet des paramètres opératoires sur la dégradation de l'AB25 a été étudié. Les résultats obtenus ont montré que la dégradation dépend de la concentration initiale de colorant, du pH et de la conductivité de la solution.

La valeur la plus élevée de  $G_{50}$  est de 2,4 g/kWh et elle est obtenue pour une intensité de 45 mA et à faible conductivité. Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que dans le cas d'une polarité positive, la production de  $H_2O_2$  est plus élevée par rapport à l'utilisation d'une polarité négative. Aussi, le rendement de production de  $H_2O_2$  augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant dans les deux cas de polarité.

La dégradation de l'AB25 est fortement dépendante de la concentration initiale du colorant. Pour une concentration initiale de 5 mg/L, l'élimination complète du colorant est effectuée après 20 min tandis que des rendements d'élimination de 94, 89, 77, 69 et 51% sont obtenus pour des concentrations initiales de 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L respectivement.

Une meilleure vitesse de dégradation est obtenue à pH 2 et elle diminue quand le pH passe de 2 à 4. Une faible vitesse de dégradation est observée en milieu basique (8-10). L'addition de sels diminue la dégradation de l'AB25 du fait de l'augmentation de la conductivité. La dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse à courant continu a été également étudiée dans l'eau naturelle et l'eau de mer. Les résultats obtenus montrent que la dégradation de l'AB25 par plasma froid est plus efficace dans l'eau distillée par rapport à l'eau naturelle et l'eau de mer. Ceci est dû à la présence de piègeurs de radicaux hydroxyles dans l'eau de mer et l'eau naturelle. La dégradation du colorant est inhibée, mais pas complètement, par l'addition d'éthanol. Une analyse par CLHP-SM des solutions de colorant traitées par plasma non thermique a permis l'identification des sous-produits de dégradation ainsi que l'étude du mécanisme réactionnel de dégradation du colorant.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] USEPA, Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis. U.S.Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C, 1997.
- [2] T. Yonar, G. K. Yonar, K. Kestioglu, N. Azbar, Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color Technology*, 121, (2005) 258-264.
- [3] M. R. Servos, D. T. Bennie, B. K. Burnison, A. Jurkovic, R. Mcinnis, T. Neheli, A. Schnell, S. A. Smyth, T. A. Ternes. Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 336, (2005) 155-170.
- [4] S. A. Snyder, P. Wersterhoff, Y. Yoon , D. L. Sedlak. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implication for water industry. *Environmental Engineering Science*, 20, (2003) 449-469.
- [5] S. A. Snyder, S. A. Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. Decarolis, J. Oppenheimer, E. C. Wert, Y. Yoon. Role of membrane and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, (2003) 156-181.
- [6] I. M. Verstraeten, T. Heberer, J. R. Vogel, T. Speth, S. Zuehlke, U. Duennbier, Occurrence of endocrine-disrupting and other wastewater compounds during water treatment with case studies from Lincol, Nebraska and Berlin, Germany. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, ASCE, 7, (2003). 253-263.
- [7] S. Parsons. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, (2004) 356 p.
- [8] Š .Punka , V. Babický, M. Čplupek, P. Lukeš, M. Šimek, J. Schmidt, M. Černák, Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Science and Technology*, 8, (1999) 258-265
- [9] A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge. *Journal of Hazardous Materials*, 41, (1995) 3–30.
- [10] B. R. Locke, M. Sato, Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, (2006) 882–905.
- [11] M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Research*, 45, (2011) 3407–3416.
- [12] M. Dors, J. Mizeraczyk, Y. S. Mok, Phenol Oxidation in Aqueous Solution by Gas Phase Corona Discharge. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 9, (2006) 139-143

- [13] P. M. K. Reddy, S. k. Mahammadunnisa, Ch. Subrahmanyam, Catalytic non thermal plasma reactor for mineralization of endosulfan in aqueous medium : A green approach for the treatment of pesticide contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, 238, (2014), 157-163.
- [14] M. Magureanu, D. Piroi, N. M. Bogdan, V. Parvulescu, Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge : Optimization of the operating parameters. *Journal of Applied Physics*, 104, (2008) 103306.
- [15] P. M. K. Reddy, B. R. Raju, J. Karuppiah, E. L. Reddy; Ch. Subrahmanyam, Degradation and Mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*, 217, (2013), 41-47.
- [16] B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, J. S. Chang, Electrohydraulic discharge and non-thermal plasma for water treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, (2006) 882-905.
- [17] L. Wang, Y. Liu, Enhancement of Phenol Degradation by Electron Acceptors in Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 32, (2012) 715-722.
- [18] M. Magureanu, N. B. Mandache, V. I. Parvulescu, Degradation of organic dyes in water by electrical discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 27, (2007), 589-598.
- [19] M. Magureanu, N. B. Mandache, V. David, V. Parvulescu, Pulsed dielectric barrier discharge generated at the gas-liquid interface for degradation of the organic dye methyl red in aqueous solution, Published in : Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM), 12<sup>th</sup> international Conference , (2010), 1323 – 1328.
- [20] P. M. K. Reddy, B. R. Raju,; Ch. Subrahmanyam, Degradation of malachite green by dielectric barrier discharge plasma. *Water Science and Technology*, 67, (2013) 1097- 1104.
- [21] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, W.C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66, (2005) 86-91.
- [22] M. A. Malik, Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30, (2010) 21–31.
- [23] O. V. Polyakov, A. M. Badalyan, L. F. Bakhturova, The Yields of Radical Products in Water Decomposition under Discharges with Electrolytic Electrodes. *High Energy Chemistry*, 37, (2003) 322–327.
- [24] P. Bruggeman, D. Schram, M. A. Gonzalez, R. Rego, M. G. Kong, C. Leys, “Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy,” *Plasma Sources Science and Technology*, 18, (2009) 025- 017.

- [25] P. Bruggeman, D. C. Schram, On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 19, (2010) 045-025 .
- [26] I. J. Wysong, J. B. Jeffries, D. R. Crosley, "Quenching of A<sub>2</sub>-Sigma + OH at 300 K by several colliders," *Journal of Chemical Physics*, 92, (1990) 5218–5222.
- [27] P. Bruggeman, F. Iza, P. Guns, D. Lauwers, M. G. Kong, Y. A. Gonzalvo, C. Leys, D. C. Schram, "Electronic quenching of OH(A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A–X) emission". *Plasma Sources Science and Technology*, 19, (2010) 015-016 .
- [28] T. Verreycken, P. Bruggeman, C. Leys, Anode pattern formation in atmospheric pressure air glow discharges with water anode. *Journal of Applied Physics*, 105, (2009) 083312.
- [29] L. Wang, Aqueous organic dye discoloration induced by contact glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 171, (2009) 577-581.
- [30] Y. Liu, X. Jiang, Plasma-induced degradation of chlorobenzene in aqueous solution. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 28 (2008) 15–24.
- [31] J. Gao, Z. Hu, X. Wang, J. Hou,; X. Lu, J. Kang, *Thin Solid Films* 2013, 90, 154-158.
- [32] Y. Liu, X. Jiang, Phenol Degradation by a Nonpulsed Diaphragm Glow Discharge in an Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*, 39, (2005) 8512–8517 .
- [33] M. Sahni, Analysis of Chemical Reactions in Pulsed Streamer Discharges : An Experimental Study. Ph.D. Thesis, Florida State University (2006).
- [34] H. J. Wang, J. Li, X. Quan, Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water. *Journal of Electrostatics*, 64, (2006 ) 416–421.
- [35] L. Wang, X. Jiang, Y. Liu, Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 154, (2008) 1106-1114.
- [36] L. Yongjun, W. Degao, S. Bing, Z. Xiaomei, Aqueous 4-nitrophenol decomposition and hydrogen peroxide formation induced by contact glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 181, (2010) 1010-1015.
- [37] J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii, K. Mopper, Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 37, (2003) 4702-4708. *Spectroscopy of organic compounds*, 6th edition.
- [38] P. S. Kalsi, *Spectroscopy of Organic Compounds*, 6<sup>th</sup> edition, New Age international publishers, (2004).

- [39] R. Camarillo, J. Rincón, Photocatalytic Discoloration of Dyes : Relation between Effect of Operating Parameters and Dye Structure. *Journal of Chemical Engineering and Technology*, 34, (2011) 1675–1684
- [40] Z. Stara, F. Krcma, M. Nejezchleb, J. D. Skalny, Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal. *Desalination*, 239, (2009)283-294.
- [41] S. Vanhulle, E. Enaud, M. Trovaslet, L. Billottet, L. Kneipe, J. L. H Jiwan, A. M. Corbisier, J. Marchand-Brynaert, Coupling occurs before breakdown during biotransformation of Acid Blue 62 by white rot fungi. *Chemosphere*, 70, (2008) 1097–1107.
- [42] I. Bouzaida, C. Ferronato, J. M. Chovelon, M. E. Rammah, J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25) : a kinetic approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 168, (2004) 23–30.
- [43] Chih-MingMa, Gui-Bing Hong, Hua-Wei Chen, Nguyen-Thi Hang, and Yung-Shuen Shen Photooxidation Contribution Study on the Decomposition of Azo Dyes in Aqueous Solutions by VUV-Based AOPs. *International Journal of Photoenergy*, (2011) 156456

## CONCLUSIONS

Ce travail est consacré à l'étude de la dégradation d'un colorant anthraquinonique modèle, Acid Blue 25 (AB25), en phase aqueuse par diverses techniques d'oxydation avancées utilisant des ultrasons de haute fréquence (1700 kHz), des irradiations ultraviolettes et des décharges luminescentes à courant continu.

La présente étude a montré que l'AB25 peut être dégradé en solution aqueuse par l'irradiation ultrasonore de haute fréquence (1700 kHz). La production d'espèces oxydantes par les ondes ultrasonores a été déterminée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et le rendement de production de  $H_2O_2$ . Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes lors de la sonolyse à 1700 kHz et reflètent les effets sonochimiques de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence. La vitesse de dégradation de l'AB25 dépend de la concentration initiale en colorant, du pH et de la température de la solution. Les sels ajoutés à la solution du colorant poussent les molécules d'AB25 de la solution vers l'interface des bulles de cavitation et augmentent ainsi la vitesse de dégradation. La dégradation sonochimique du colorant dans les eaux distillée et naturelle montre qu'elle est plus efficace dans l'eau naturelle par rapport à l'eau distillée. L'ajout de Fe(II) améliore significativement la vitesse initiale de dégradation du polluant. La vitesse de dégradation obtenue en présence de 10 mg/L de Fe(II) est 2,1 fois plus élevée que celle calculée en l'absence de fer. L'ajout de  $H_2O_2$  au système augmente sensiblement l'efficacité de la dégradation. La concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le perfectionnement de la dégradation par le procédé combiné. La vitesse de dégradation du colorant pour une concentration de  $H_2O_2$  de 386 mg/L est 2,4 fois plus élevée que celle obtenue en l'absence de  $H_2O_2$ . L'amélioration de la dégradation par la combinaison de l'irradiation ultrasonore avec  $H_2O_2$  montre que le mécanisme de dégradation du colorant est contrôlé par l'attaque par les radicaux libres. Les résultats de ce travail montrent que les procédés ultrasons/ $H_2O_2$  et ultrasons/Fe(II) sont efficaces pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses par l'irradiation ultrasonore de haute fréquence.

La dégradation sonochimique de l'AB25 en phase aqueuse en utilisant des ultrasons à 1700 kHz augmente significativement en présence de  $CCl_4$ . Les effets des paramètres opératoires sur la dégradation de l'AB25 sont examinés. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation est considérablement dépendante de la concentration de  $CCl_4$ , de la température et du pH de la solution. Il paraît que l'acide hypochloreux (HClO) est le réactif intermédiaire clé pour la dégradation de l'AB25 en présence de  $CCl_4$ . Les dosimétries sonochimiques corroborent bien l'amélioration des effets sonochimiques en présence de  $CCl_4$ . La meilleure vitesse de dégradation de l'AB25 en solution aqueuse est obtenue à 1700 kHz comparativement à 22,5 kHz.

La dégradation du colorant en présence de  $\text{CCl}_4$  est inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol. L'utilisation des ondes ultrasonores de haute fréquence (1700KHz) en présence de  $\text{CCl}_4$  montre leur intérêt pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants anthraquinoniques. Le procédé sonochimique en présence de  $\text{CCl}_4$  génère des espèces oxydantes dans l'eau qui sont très bénéfiques pour l'oxydation des polluants hydrophiles et non-volatiles, comme les colorants, car ils sont moins susceptibles à l'attaque des radicaux libres en raison de la faible stabilité des radicaux libres générés.

Les procédés photolytiques (irradiation UV seule, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et UV/Fe(II)) sont très performants pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses. Les expériences de l'irradiation UV seule montrent que la vitesse de dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant, mais la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale d'AB25. Une meilleure dégradation est obtenue à pH très acide (1,4). La vitesse de dégradation augmente par le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  comparativement à l'irradiation UV seule. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation augmente avec la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  jusqu'à une certaine limite à partir de laquelle le peroxyde d'hydrogène diminue la dégradation en piégeant les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . La vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale du polluant. Une meilleure dégradation est obtenue pour un pH de 1,4. Les effets de divers sels sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été examinés. La vitesse de dégradation diminue significativement en présence de NaCl et  $\text{CaCl}_2$ . La légère diminution de la dégradation en présence de  $\text{NaHCO}_3$  est due à la formation des radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . La vitesse de dégradation est améliorée de façon nette par photocatalyse homogène en présence de Fe(II) sous irradiation UV par rapport à l'irradiation UV seule. La meilleure concentration de Fe(II) conduisant à une dégradation rapide par le procédé photocatalytique homogène est de 30 mg/L. Les résultats obtenus révèlent que les procédés d'oxydation avancés testés UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et UV/Fe(II) sont très efficaces pour la dégradation de l'AB25 en solutions aqueuses. L'ajout de tert-butanol diminue la vitesse de destruction de l'AB25. La dégradation a été efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ . Il paraît que les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) générés *in situ* joue un rôle déterminant dans la dégradation photolytique du colorant. L'inhibition partielle de la destruction est également due à l'absorbance des irradiations ultraviolettes par le tert-butanol dans le milieu réactionnel engendrant une diminution de la vitesse de dégradation du colorant. Les sous-produits de dégradation de l'AB25 sont également dégradés par photolyse du fait de la diminution de l'absorbance à 254 nm, même après la dégradation complète du colorant. Après 240 min d'irradiation ultraviolette, l'absorbance à 254 nm est presque nulle, ce qui indique vraisemblablement une minéralisation de la solution d'AB25.

Une nouvelle technique d'oxydation avancée utilisant les ions périodates photoactivés est examinée dans ce travail. Cette étude démontre que la technique UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> est un procédé d'oxydation avancé très efficace pour le traitement des eaux contaminées par l'Acid Blue 25. La cinétique de dégradation du colorant est significativement améliorée par la technique UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> comparativement à la destruction par l'irradiation ultraviolette seule. Cette amélioration significative de la dégradation du colorant est due à la formation des espèces radicalaires (<sup>•</sup>OH, IO<sub>3</sub><sup>•</sup> et IO<sub>4</sub><sup>•</sup>) et non radicalaires (O<sub>3</sub>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup>), issues de la photodécomposition des ions périodates, qui participent activement à la dégradation de l'AB25. La vitesse de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration des ions périodates jusqu'à 1 mM. Pour des concentrations plus élevées en périodates (> 1 mM), la vitesse de décomposition du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration des ions périodates. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'à faible concentration des ions périodates, la photolyse des périodates augmente la formation des radicaux hydroxyles (<sup>•</sup>OH) qui réagissent avec l'AB25, engendrant une augmentation de la vitesse initiale de dégradation. Par contre, pour des concentrations élevées en IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, la diminution de la vitesse initiale de dégradation avec l'augmentation de la concentration des ions périodates est due à la réaction compétitive de l'excès d'ions périodates avec les radicaux <sup>•</sup>OH. L'enlèvement du colorant par le procédé UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> diminue lorsque la concentration d'AB25 augmente, mais la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale du colorant. Etant donné que la vitesse de production des espèces oxydantes produites par photodécomposition est constante pour une concentration initiale en ions périodates de 1 mM, l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation de la probabilité d'attaque par les entités oxydantes, ce qui engendre une augmentation de la vitesse de décomposition du colorant. L'effet du pH sur la dégradation de l'AB25 par la technique UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> est examiné pour des valeurs de pH de 2,1, 6,4, 7 et 10. La dégradation la plus rapide est obtenue à pH naturel (6,4). La cinétique de dégradation à pH 10 est inférieure à celles obtenues aux autres pH. Les principales espèces de périodate de sodium à pH 2,1, 6,4 et 7 sont les ions IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, alors que c'est la forme dimérisée (H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>) qui est l'entité dominante à pH 10. Il semble que les ions issus de l'ajout d'acide sulfurique (H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ou de soude caustique (Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>), dans le but de corriger le pH, engendrent un ralentissement de la dégradation de l'AB25 par la technique UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. L'effet du tert-butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles (<sup>•</sup>OH), sur la dégradation du colorant par le procédé UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> n'est pas très clair. Il est difficile de se prononcer sur le rôle des radicaux hydroxyles dans la dégradation du colorant par la technique UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La DCO de la solution aqueuse d'AB25 n'est pas complètement éliminée par le procédé UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

En continuité aux travaux réalisés au cours de cette thèse et dans le but de tester l'efficacité d'autres procédés d'oxydation avancés pour la dégradation de l'AB25, nous suggérons

L'utilisation d'une décharge lumineuse à courant continu générée au-dessus de l'eau. Dans cette partie, on a constaté que la destruction du colorant est en corrélation avec la production de  $H_2O_2$  dans un milieu liquide. L'effet des paramètres opératoires sur la dégradation de l'AB25 est étudié. Les résultats obtenus ont montré que la dégradation est influencée par la concentration du colorant, le pH de la solution et la conductivité. Dans la décharge lumineuse, la valeur la plus élevée de  $G_{50}$  est de 2,4 g/kWh et elle a été obtenue pour une intensité de courant de 45 mA à faible conductivité. On a trouvé que dans le cas de polarité positive, la production de  $H_2O_2$  est plus élevée que dans le cas de polarité négative. De plus, le rendement de production de  $H_2O_2$  augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant pour les deux polarités. La dégradation de l'AB25 est fortement dépendante de la concentration initiale du colorant. Pour une concentration initiale de 5 mg/L, l'élimination complète du colorant est effectuée après 20 min, tandis que des rendements d'élimination de l'AB25 de 94, 89, 77, 69 et 51% sont obtenus pour des concentrations initiales de 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L respectivement. La vitesse de dégradation la plus élevée a été obtenue à pH 2, tandis que la vitesse de dégradation diminue quand le pH augmente de 2 à 4. Une faible vitesse de dégradation est observée en milieu basique (8-10). L'addition de sels diminue la dégradation de l'AB25 du fait de l'augmentation de la conductivité. La dégradation de l'AB25 par décharge lumineuse à courant continu a été étudiée dans l'eau naturelle et l'eau de mer. Les résultats obtenus montrent que la dégradation de l'AB25 par plasma froid est plus efficace dans l'eau distillée comparativement à l'eau de mer et l'eau naturelle. Ceci est dû à la présence de piègeurs de radicaux hydroxyles dans l'eau de mer et l'eau naturelle. La dégradation du colorant est inhibée, mais pas complètement, par l'addition d'éthanol. L'analyse par CLHP-SM des solutions d'AB25 traitées a permis l'identification des sous-produits de dégradation permettant ainsi l'étude du mécanisme réactionnel de dégradation du colorant.

Ce travail a examiné la dégradation d'un seul colorant anthraquinonique modèle (Acid Blue 25) par divers procédés d'oxydation avancés utilisant des ultrasons de haute fréquence (1700 kHz), des irradiations ultraviolettes et des décharges lumineuses à courant continu, mais ces méthodes pourraient être utilisées pour la dégradation d'autres colorants acides anthraquinoniques tels que l'Acid Blue 40, 41, 51, 53, 129 et 230 qui ont une structure chimique similaire à celle de l'Acid Blue 25.

Cette étude a généré un certain nombre de données de dégradation de l'Acid Blue 25 en phase aqueuse par divers procédés d'oxydation avancés. Elle a également montré que les procédés étudiés sont des méthodes très prometteuses et peuvent être des techniques alternatives aux méthodes classiques. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines :

- Identification des produits de dégradation par les procédés sonochimiques et photochimiques,
- Approfondir les mécanismes de dégradation par les diverses techniques,
- Etude des possibilités de minéralisation complète du colorant,
- Etude de la biodégradabilité et la toxicité des produits de dégradation,
- Optimisation de la concentration de  $\text{CCl}_4$  dans l'objectif d'éviter des quantités résiduelles de  $\text{CCl}_4$  dans l'effluent traité,
- Coupler les décharges lumineuses avec d'autres procédés d'oxydation avancés dans l'objectif d'améliorer le traitement,
- Evaluation des coûts de traitement.