



**HAL**  
open science

# Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton

Intissar Gasmi

► **To cite this version:**

Intissar Gasmi. Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton. Autre. Ecole Centrale de Lyon; Université Badji Mokhtar-Annaba, 2022. Français. NNT : 2022ECDL0015 . tel-03986015

**HAL Id: tel-03986015**

**<https://theses.hal.science/tel-03986015>**

Submitted on 13 Feb 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE  
**CENTRALE** LYON

N°d'ordre NNT : **2022ECDL0015**

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
**Opérée au sein de l'École centrale de Lyon**

**En cotutelle internationale avec Université Badji Mokhtar – Annaba,  
Algérie.**

**Ecole Doctorale 160**  
Electronique, l'Electrotechnique, l'Automatique

**Spécialité de doctorat** : Physico-chimie

**Discipline** : Génie des procédés

Soutenue publiquement le 28/11/2022, par :

**Intissar GASMI**

---

**Contrôle paramétrique et intensification de la  
dégradation des polluants émergents en phase aqueuse  
par sonochimie, galvano-Fenton et sono-galvano-Fenton**

---

Devant le jury composé de :

GONDRAN, Chantal	Maître de Conférences HDR	Univ. Grenoble Alpes	<b>Présidente</b>
EL BERICHI, Fatima- Zohra	Professeur	Univ. Guelma	<b>Rapporteure</b>
KORRI-YOUSSOUFI, Hafsa	Directeur de Recherche CNRS	Univ. Paris-Saclay	<b>Rapporteure</b>
MEROUANI, Slimane	Professeur	Univ. Constantine 3	<b>Examineur</b>
HAMDAOUI, Oualid	Professeur	Univ. Annaba	<b>Directeur de thèse</b>
BURET, Francois	Professeur	Ecole Centrale de Lyon	<b>Co-Directeur de thèse</b>
HADDOUR, Naoufel	Maître de Conférences	Ecole Centrale de Lyon	<b>Invité</b>

# **Contrôle paramétrique et intensification de la dégradation des polluants émergents en phase aqueuse par Sonochimie, Galvano-Fenton et Sono-Galvano-Fenton.**

*Thèse de doctorat*

*Présentée par : **Intissar GASMI***

*Licence en Raffinage et Pétrochimie*

*Master en Génie des Procédés*

***Année 2022***

## ملخص

يهدف عمل هذه الأطروحة إلى دراسة تفكيك الملوثات في الماء عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة، وتتمثل في طريقة سونو كيميائية وعملية Galvano-Fenton وإمكانية الجمع بينهما .

اختير فوروسيميد (FSM) وهو جزيء دواء، كملوث نموذجي لدراسة تحليله بواسطة مفاعل صوتي يعمل على 3 ترددات (585 و 860 و 1140 كيلو هرتز) تحت قوة صوت متغيرة. تم تحديد خصائص هذا المفاعل الصوتي بالطريقة المسعرية المترية الناقلية الكهربائية واكسدة حمض الأسكوربيك. تم تحقيق أقصى إنتاج لجذور • HO من خلال اعتماد تردد 585 كيلو هرتز وكثافة صوتية تبلغ  $3,4 \text{ cm}^{-2}$ . تم إثبات أن معدل تفكيك FSM يزداد بشكل كبير مع زيادة شدة الصوت في النطاق  $4.3-0.83 \text{ cm}^{-2}$ ، وينخفض مع الزيادة في التردد في النطاق 585-1140 kHz ووجد أن أفضل إزالة للملوث تم الحصول عليها في الظروف الحمضية pH.2 فيما يتعلق بالغاز المشبع، انخفض معدل تحلل FRS بترتيب  $\text{N}_2 < \text{air} < \text{Ar}$ . كشفت اختبارات المسح الجذري • HO مع كحول ثلاثي البيوتيل و2-بروبانول أن الجذور الهيدروكسيلية هي المسؤول الرئيسي عن عملية تفكيك الملوث بالإضافة إلى هذه النتائج، أشارت تحليلات COT إلى أنه بمعدل التدهور الكلي ل FSM بعد 60 دقيقة، تظل درجة التمعدن محدودة بترتيب 20 .

الملون (VM) vert de malachite تم اختياره كملوث نموذجي لدراسة عملية الأكسدة المتقدمة Galvano-Fenton (GF) الحاصلة على براءة اختراع، وهي عملية تسمح في وقت واحد بإنتاج الطاقة الكهربائية. كشفت دراسة معلمات التصميم المختلفة ل GF أنه باستخدام النحاس، كمعدن منخفض التكلفة، تحصلنا على أفضل أداء للمعالجة وإنتاج الطاقة قدرة  $220 \text{ W.cm}^{-2}$  وذلك عن طريق زيادة مساحة الكاثود من 6 إلى 36 سم<sup>2</sup>. أجريت دراسة اعدادية لتحسين ظروف تفكك VM بواسطة عملية GF وقد تم إثبات أنه يتم الوصول إلى الحد الأقصى من تفكك VM في درجة حموضة من 2 إلى 3، درجة حرارة 25 درجة مئوية، وتركيز  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 mM بعد 30 دقيقة. لغرض الكشف عن آلية تكوين واستهلاك الجذور الحرة تم دعم واستكمال الدراسة التجريبية بنمذجة عددية، في غياب اوفي وجود صبغة. البرتقالي 7 (AO7). تم الحصول على أقوى ارتباط مع النتائج التجريبية عند 93.5% مع السيناريو الذي ينص على آلية تفاعل أيونات الكبريتات وكذلك تكوين معقدات الحديد. من أجل تحسين تطوير تقنية معالجة هجينة جديدة، كان من المناسب تنفيذ مزيج من العمليتين اللتين تمكننا، من ناحية، باستخدام الطاقة الكهربائية المتولدة أثناء الاقتران الجلفاني CG، ومن ناحية أخرى، لجعل العملية الهجينة مستقلة جزئياً أو حتى كلياً من دون إضافة أي مفاعل، وذلك من خلال الإنتاج الموضعي ل  $\text{H}_2\text{O}_2$  بواسطة الموجات فوق صوتية. كشفت النتائج الأولية عن آليات عمل الموجات فوق الصوتية في العملية الهجينة، وتم تطوير تكوينات مختلفة اعتماداً على التأثير المقصود.

**الكلمات المفتاحية:** الملوثات الدقيقة، سونوكيمياء، تفكيك ، جالفانو فينتون، طاقة، مزيج.

## Résumé

Le présent travail de thèse vise à étudier la dégradation de micropolluants dans l'eau par des procédés d'oxydation avancés, à savoir la Sonochimie, Le procédé Galvano-Fenton et l'éventualité de leur combinaison.

Le furosémide (FSM), molécule médicamenteuse, a été choisi comme micropolluant modèle pour la dégradation sonochimique dans un sono-réacteur fonctionnant à 3 fréquences (585, 860 et 1140 kHz) sous puissance acoustique variable. Ce sono-réacteur a été caractérisé par des méthodes calorimétriques, pH-métriques, conductimétriques et par dosimétrie à l'acide ascorbique. Une production maximale de radicaux HO• a été obtenue en adoptant une fréquence de 585 kHz et une intensité acoustique de 4,3 W.cm<sup>-2</sup>. L'influence de plusieurs paramètres de fonctionnement sur la dégradation sonochimique du FSM introduit à une concentration de 10 mg/L a été examinée. Les résultats obtenus ont démontré que la vitesse de dégradation du FSM augmente significativement avec l'augmentation de l'intensité acoustique dans l'intervalle 0,83 - 4,3 W.cm<sup>-2</sup>, et diminue avec l'accroissement de la fréquence dans la plage 585 - 1140 kHz. Il a été également constaté qu'une dégradation plus significative est obtenue dans des conditions acides à pH 2. En termes de gaz saturant, la vitesse initiale de dégradation du FSM diminue dans l'ordre Ar > air > N<sub>2</sub>. Les essais de piégeage des radicaux HO• à l'alcool tert-butyle et le propanol-2 ont révélé que le radical HO• est le principal responsable de la dégradation des FSM. En complément de ces résultats, les analyses COT ont indiqué qu'en dépit de la dégradation totale du FSM au bout de 60 min de sonication, le degré de minéralisation reste limité à un ordre de 20%.

Par ailleurs, le vert de Malachite (VM) a été choisi comme micropolluant modèle pour l'étude du procédé d'oxydation avancé breveté Galvano-Fenton (GF), un procédé permettant simultanément la production d'énergie électrique. L'étude des différents paramètres de conception de GF a révélé que l'utilisation du cuivre, comme matériau jouant le rôle de la cathode dans le couplage galvanique, fournit les meilleures performances de traitement et de production d'énergie. Cette dernière peut atteindre le seuil de 220 mW.m<sup>-2</sup> en augmentant la surface de la cathode de 6 à 36 cm<sup>2</sup>. Une étude paramétrique a été menée en vue d'optimiser les conditions de dégradation du VM par le procédé GF. Il a été ainsi démontré qu'une dégradation maximale est atteinte pour un pH de 2 à 3, une température de 25 °C, et une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 3 mM. Sous ces conditions, une dégradation totale du VM a été atteinte au bout de 30 minutes, pour une concentration initiale de 10 mg.L<sup>-1</sup>. L'étude expérimentale a été complétée par une modélisation numérique permettant de révéler le mécanisme de formation et de consommation des radicaux libres, et de génération et régénération *in situ* du catalyseur Fe<sup>2+</sup>, en l'absence de substrat organique et en présence d'un colorant azoïque modèle, à savoir l'acide orange 7 (AO7). La plus forte corrélation avec les résultats expérimentaux, à hauteur 93,5%, a été obtenue avec le scénario stipulant un mécanisme réactionnel qui compte la réactivité des ions sulfates ainsi que la formation de complexes de fer.

Afin d'améliorer le développement d'une nouvelle technique de traitement hybride, il était opportun de réaliser une combinaison des deux procédés qui permettra, d'une part, d'utiliser l'énergie électrique générée lors du couplage galvanique et, d'autre part, de rendre le procédé hybride partiellement, voire complètement autonome en réactif, par la production *in situ* du réactif H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la voie sonochimique. Les résultats préliminaires ont révélé les mécanismes d'action des ultrasons dans le procédé hybride, différentes configurations ont été mises au point en fonction de l'effet visé.

**Mots clés** : Micropolluants, Sonochimie, Dégradation, Galvano-Fenton, Energie, Combinaison.

## **Abstract**

The aim of the present thesis is to study the degradation of micropollutants in water by advanced oxidation processes, namely Sonochemistry, Galvano-Fenton process and the possibility of their combination.

furosemide (FSM), a drug molecule, was chosen as a model micropollutant for the sonochemical degradation in a sono-reactor operating at 3 frequencies (585, 860 and 1140 kHz) under variable acoustic power. This sono-reactor was characterised by calorimetric, pH-metric, conductimetric and ascorbic acid dosimetric methods. Maximum production of HO• radicals was obtained by adopting a frequency of 585 kHz and an acoustic intensity of 4.3 W.cm<sup>-2</sup>. The influence of several operating parameters on the sonochemical degradation of FSM introduced at a concentration of 10 mg/L was examined. The results showed that the degradation rate of the FSM increased significantly with increasing sound intensity in the range 0.83-4.3 W.cm<sup>-2</sup>, and decreased with increasing frequency in the range 585 -1140 kHz. It was also found that a more significant degradation is obtained under acidic conditions at pH 2. In terms of saturating gas, the degradation rate of FSM decreases in the order Ar > air > N<sub>2</sub>. HO• radical scavenging tests with tert-butyl alcohol and 2-propanol revealed that the HO• radical is the main actor in the degradation of FSM. In addition to these results, TOC analyses indicated that in spite of the total degradation of the FSM after 60 min of sonication, the degree of mineralisation remains limited to the order of 25%.

Furthermore, Malachite Green (MG) was chosen as a model micropollutant for the study of the patented Galvano-Fenton (GF) advanced oxidation process, a process that allows the production of electrical energy simultaneously. The study of the different GF design parameters revealed that the use of copper, as a low-cost material acting as the cathode in the galvanic coupling, provides the best treatment performance and energy production. The latter can reach the threshold of 220 mW.m<sup>-2</sup> by increasing the cathode area from 6 to 36 cm<sup>2</sup>. A parametric study was carried out to optimise the conditions for VM degradation by the GF process. It was shown that maximum degradation is achieved at a pH of 2 to 3, a temperature of 25 °C, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 3 mM. Under these conditions, complete degradation of the MG was achieved after 30 minutes at an initial concentration of 10 mg/L. Numerical modelling was carried out to complement the experimental study and to reveal the mechanism of free radical formation and consumption, and in situ generation and regeneration of the Fe<sup>2+</sup> catalyst, in the absence of an organic substrate and in the presence of a model azo dye, namely acid orange 7 (AO7). The strongest correlation with the experimental results, up to 93.5%, was obtained with the scenario stipulating a reaction mechanism that includes the reactivity of sulphate ions as well as the formation of iron complexes.

With the aim of developing a new hybrid treatment technique, it was opportune to carry out a combination of both previous processes that will allow, on the one hand, to use the electrical energy generated during the galvanic coupling and, on the other hand, to make the hybrid process partially or even completely reagent autonomous, through the in-situ production of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagent by the sonochemical route. Preliminary results have revealed the mechanisms of action of ultrasound in the hybrid process, and different configurations have been developed depending on the desired effect.

**Keywords:** Micropollutants, Sonochemistry, Degradation, Galvano-Fenton, Energy, Combination.

## ***Dédicaces***

*A toutes les personnes qui me sont précieuses ...*

*.....À eux, je dédie cet humble travail.*

***Intissar***

## ***Publications et communications liées à cette thèse***

### **Publications**

[1] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, Kinetic pathways of iron electrode transformations in Galvano-Fenton process: A mechanistic investigation of in-situ catalyst formation and regeneration, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 116 (2020) 1–11. DOI : 10.1016/j.jtice.2020.10.026.

[2] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, The Galvano-Fenton process : Experimental insights and numerical mechanistic investigation applied to the degradation of acid orange 7, *Electrochim. Acta.* 373 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137897>

[3] I. Gasmi, N. Haddour, O. Hamdaoui, K. Kerboua, A. Alghyamah, F. Buret, A novel energy from waste approach for electrical energy production by galvano–fenton process, *Molecules.* 26 (2021). DOI : 10.3390/molecules26134013.

### **Communications :**

I. Gasmi, O. Hamdaoui, Caractérisation du sono-réacteur multifréquences, 5<sup>ème</sup> journées du jeune chercheur, 23-24 Avril 2018, Université 3 Constantine, ALGERIE.

I. Gasmi, O. Hamdaoui, Optimisation du procédé Galvano-Fenton, Journée scientifique ESTI, 19 Décembre 2019, ESTI Annaba, ALGERIE.

I. Gasmi, O. Hamdaoui, Dégradation sonochimique du FUROSEMIDE, 7<sup>th</sup> Maghreb Conference on Desalination and Water Treatment, 22, 25 Décembre 2019, Hammamet, TUNIS.

I. Gasmi, O. Hamdaoui, N. Haddour, F. Buret, Degradation of emergent pollutant Malachite green By Galvano-Fenton Process, International Workshop on Advanced Electrochemical Oxidation for Water Reuse, 15, 17 Septembre 2020, Nancy, France.



## **Table des matières**

<b>LISTE DES FIGURES</b>	IX
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	XIV
<b>NOMENCLATURE</b>	XVI
INTRODUCTION GENERALE	2
<b>I. Revue Bibliographique</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>7</b>
I.1 Micropolluants dans les eaux : des résidus toxiques à dégrader	8
I.1.1 Présentation	8
I.2 Origine, présence et devenir des micropolluants dans l'environnement	10
I.3 Ecotoxicité des micropolluants étudiés/ sélectionnés	14
I.3.1 Furosémide	14
I.3.2 Vert de malachite	15
I.3.3 Acide orange 7	16
I.4 Procédés d'oxydation Avancés : Technologie de remédiation	17
I.4.1 POA pour le traitement des eaux	18
I.4.2 Les POA conventionnels et leurs limitations	20
I.4.2.1 Procédés d'oxydation chimique	20
I.4.2.2 Procédés d'oxydation électrochimiques	21
I.4.2.3 Procédés d'oxydation photochimiques	22
I.4.2.4 Les procédés d'oxydation sonochimique	22
I.5 Action des ultrasons sur une eau contaminée par des micropolluants	24
I.5.1 Notions théoriques sur les ultrasons	24
I.5.2 Dynamique de la bulle de cavitation acoustique	25
I.5.2.1 Cavitation stable	26
I.5.2.2 Cavitation transitoire	27
I.5.3 Facteurs affectant la cavitation acoustique	28
I.5.3.1 Fréquence ultrasonore	28

I.5.3.2	Intensité acoustique	28
I.5.3.3	Puissance acoustique	28
I.5.3.4	Température	28
I.5.3.5	Présence des gaz dissous	29
I.5.3.6	Propriété du milieu liquide	29
I.5.3.7	Géométrie du réacteur	29
I.5.4	Zones réactionnelles liées à la dégradation sonochimique	30
I.6	Contexte de l'étude	32

## **CONCLUSION** 35

## **II. Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau.** 37

### **INTRODUCTION** 37

II.1	Matériel et Méthodes	38
II.1.1	Réactifs	38
II.1.2	Appareillages et méthodes	38
II.1.2.1	Caractérisation du sono-réacteur	38
II.1.2.2	Dosage iodométrique du peroxyde d'hydrogène	39
II.1.2.3	Quantification du FSM pendant la Dégradation sonochimique	40
II.2	Résultats et discussion	40
II.2.1	Caractérisation du sono-réacteur	40
II.2.1.1	Méthode calorimétrique	40
II.2.1.2	Méthode conductimétrique	42
a)	Effet de la puissance acoustique	43
b)	Effet de la fréquence	44
II.2.1.3	Méthode pH-métrique	45
a)	Effet de la puissance acoustique	45
b)	Effet de la fréquence	46
II.2.1.4	Dosimétrie à l'acide ascorbique	47
a)	Effet de la puissance acoustique	47
b)	Effet de la fréquence	49
II.2.2	Sonolyse du furosémide	50

II.2.2.1	Evolution du spectre UV-vis durant la sonolyse	50
II.2.2.2	Effet de la puissance acoustique	52
II.2.2.3	Effet de la fréquence	54
II.2.2.4	Effet de la concentration initiale	56
II.2.2.5	Effet du pH de la solution	59
II.2.2.6	Effet des gaz de saturation	61
II.2.2.7	Effet des piègeurs des radicaux hydroxyles	63
a)	Piégeage au 2-propanol	63
b)	Piégeage au Tert-butanol	65
II.2.2.8	Abattement du carbone organique total au cours du traitement ultrasonore de la solution du FSM.	67
	<b>CONCLUSION</b>	68
	<b>III. Dégradation des micropolluant par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique</b>	71
	<b>INTRODUCTION</b>	71
	III.1 Matériel et Méthodes	72
	III.1.1 Réactifs	72
	III.1.2 Appareillages et méthode	72
III.1.2.1	Suivi de la dégradation du colorant	74
III.1.2.2	Détermination de la concentration des ions de fer	75
III.1.2.3	Caractérisation électrochimique de la corrosion galvanique	76
III.1.2.4	Caractérisation de la production d'énergie électrique	76
III.1.2.5	Approche numérique	77
	III.2 Résultats et discussion	85
	III.2.1 Effet de la nature de la cathode sur les performances de la GF	85
	III.2.2 Etude mécanistique, expérimentale et numérique de la génération et la régénération du catalyseur	88
III.2.2.1	En absence du substrat organique	88
III.2.2.2	En présence du substrat organique	97
	III.2.3 Optimisation du procédé Galvano-Fenton	106

III.2.3.1	Etude comparative de la dégradation du VM par Fenton classique et par deux configurations de GF.	106
III.2.3.2	Effet de rapport de surfaces Anode/Cathode sur les performances de la GF.	112
III.2.3.3	Effet de pH de la solution sur la dégradation du VM	116
III.2.3.4	Effet de la température de la solution sur la dégradation du VM.	118
III.2.3.5	Effet de la concentration d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur les performances de la GF	120
III.2.3.6	Effet de la concentration initiale du VM sur les performances de la GF	122
	<b>CONCLUSION</b>	<b>124</b>
	<b>IV. Etudes préliminaires de la synergie de dégradation lors du traitement sono-hybride US/GF</b>	<b>127</b>
	INTRODUCTION	127
	IV.1 Matériel et méthode	128
	IV.1.1 Réactifs	128
	IV.1.2 Matériels	128
	IV.2 Résultat et discussion	130
	IV.2.1 Effet mécanique des ondes acoustiques	130
	IV.2.2 Production sonochimique du peroxyde d'hydrogène <i>in situ</i>	132
	IV.2.3 Acidification par voie sonochimique	135
	IV.3 Perspective de couplage en série à flux continu	140
	CONCLUSION GÉNÉRALE	142
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	145

## ***Liste des figures***

<b>Fig I. 1</b> : Classification des contaminants organiques émergents et molécules illustratives.	9
<b>Fig I. 2</b> : Les voies principales de contamination de l'eau par les micropolluants organiques.	12
<b>Fig I. 3</b> : Dénomination des ondes sonores en fonction de la fréquence.	25
<b>Fig I. 4</b> : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique.	26
<b>Fig I. 5</b> : Zones réactionnelles liées à une bulle unique de cavitation acoustique	32
<b>Fig I. 6</b> : Représentation schématique du mécanisme de production d'énergie électrique avec le procédé Galvano-Fenton.	34
<b>Fig II. 1</b> : Schéma du sono-réacteur Meinhardt Ultrascheltechnik.	39
<b>Fig II. 2</b> : Détermination de la puissance acoustique à 585 kHz pour un volume de 300mL et trois amplitudes.	41
<b>Fig II. 3</b> : Effet de la puissance acoustique sur la variation de la conductivité électrique de l'eau ultrapure en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).	43
<b>Fig II. 4</b> : Effet de la fréquence sur la variation de la conductivité électrique de l'eau ultrapure en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, T = 25±2 °C).	45
<b>Fig II. 5</b> : Effet de la puissance acoustique sur l'évolution de la concentration des ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).	46
<b>Fig II. 6</b> : Effet de la puissance acoustique sur l'évolution de la concentration des ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).	47
<b>Fig II. 7</b> : Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie d'AA en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).	49
<b>Fig II. 8</b> : Effet de la fréquence sur la consommation de l'acide ascorbique (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).	49
<b>Fig II. 9</b> : Evolution du spectre UV-Visible du FSM durant le traitement ultrasonore (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale du FSM : 10 mg.L <sup>-1</sup> , température : ±25°C, pH ~ 5.12, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm <sup>-2</sup> ).	51
<b>Fig II. 10</b> : Cinétique de dégradation du FSM et la formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en présence et en absence du FSM (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale du FM : 10 mg.L <sup>-1</sup> , température : ±25°C, pH ~ 5.12, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4.3 W.cm <sup>-2</sup> ).	52

- Fig II. 11** : Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique du FSM (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, fréquence : 585 kHz, température : 25°C, pH : 5,2 (naturel)). 53
- Fig II. 12** : Effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique du FSM (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25°C, pH : 5,2 (naturel), intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>). 55
- Fig II. 13** : Cinétique de dégradation du FSM à différentes concentrations initiales de substrat (Conditions : volume : 300 mL, concentrations initiales de FSM 0.5-20 mg.L<sup>-1</sup>, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel)). 57
- Fig II. 14** : Effet de la concentration initiale du FSM sur la vitesse initiale de dégradation sonolytique (conditions : V = 300 mL, f = 585 kHz, PA = 94,8 W, T = 25±2 °C, pH ~ 5,12). 58
- Fig II. 15** : Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique du FSM (Conditions : volume : 300mL, concentration initiale : 10 mg/L, température : 25 °C, pH :2-10, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :4,3 W/cm<sup>2</sup>). 60
- Fig II. 16**: Effet de différents gaz dissous sur la dégradation sonochimique du FSM (a) et taux de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence et en absence de FSM (b) (Conditions : volume : 300mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>). 63
- Fig II. 17** : Effet du 2-propanol sur la dégradation sonochimique du FSM (Conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>). 64
- Fig II. 18** : Effet du tert-butanol sur la dégradation sonochimique du FSM (Conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>). 66
- Fig II. 19** : Elimination des FSM et du carbone organique total pendant le traitement par ultrasons (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>). 67
- Fig III. 1** : Représentation schématique du mécanisme de production d'énergie électrique avec le procédé Galvano-Fenton. 73

- Fig III. 2** : Effet du matériau cathodique sur : (a) la dégradation du VM au cours du procédé GF, (b) Courbes de puissance du procédé GF obtenues avec différents matériaux cathodiques (Conditions :  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[\text{VM}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ). 87
- Fig III. 3** : Représentation du Potentiel de corrosion et courant de corrosion d'une électrode de fer couplée à différentes cathodes. 88
- Fig III. 4** : Evolution de la concentration molaire en Fe(III) en fonction du temps obtenue expérimentalement (points) et par simulation avec quatre scénarios pour le schéma réactionnel (lignes continues), dans le cas d'une absence de régénération cathodique de  $\text{Fe}^{2+}$  (a) et d'une régénération cathodique de  $\text{Fe}^{2+}$  avec la moitié du courant cathodique (b) (les couleurs sont disponibles en ligne). 91
- Fig III. 5** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 1er scénario. L'axe des concentrations est en échelle logarithmique. 92
- Fig III. 6** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 2ème scénario. Les courbes de Fe(II) et  $\text{Fe}^{2+}$  sont superposées en raison de la faible concentration en  $\text{FeSO}_4$ . L'axe des concentrations est en échelle logarithmique. 93
- Fig III. 7** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 3ème scénario. L'axe des concentrations est en échelle logarithmique. 95
- Fig III. 8** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 4ème scénario. Les courbes de Fe(II) et  $\text{Fe}^{2+}$  sont superposées en raison de la faible concentration en  $\text{FeSO}_4$ . L'axe des concentrations est en échelle logarithmique. 96
- Fig III. 9** : Diagramme schématique des voies cinétiques de production et de régénération du catalyseur à ions ferreux dans le procédé Galvano-Fenton. 97
- Fig III. 10** : Cinétique de formation des radicaux libres dans la solution d'électrolyte en absence d'AO7 selon les deux schémas de modélisation chimique : ignorant la formation de complexes et la réactivité des sulfates (a) et considérant la formation de complexes et la réactivité des sulfates (b). 99
- Fig III. 11** : Mécanisme présumé de l'oxydation avancée de l'AO7. 100
- Fig III. 12** : Mesures expérimentales de la cinétique de consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de dégradation de l'AO7 (a) et de la vitesse de dégradation de l'AO7 (b) en utilisant le procédé Galvano-Fenton.

Conditions expérimentales :  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[VM] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $A/C = 1/1$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 102

**Fig III. 13** : Cinétique de formation des radicaux libres dans la solution d'électrolyte en présence d'AO7 selon les deux schémas de modélisation chimique : en ignorant la formation des complexes et la réactivité des sulfates (a) et en considérant la formation des complexes et la réactivité des sulfates (b). 104

**Fig III. 14** : Détermination des ions fer dissous pour différents temps d'immersion. 107

**Fig III. 15** : Comparaison des performances des techniques CF, GF-A (ligne bleue) et le procédé GF-B (ligne verte) en termes de dégradation du VM pour des concentrations initiales de: (a)  $2,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  /1 min d'immersion, (b)  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ /5 min d'immersion, (c)  $11,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  /10 min d'immersion, (d)  $17,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  /20 min d'immersion. 109

**Fig III. 16** : Courbes de puissance du procédé GF obtenues sous GF-A (ligne verte) et GF-B (bleu ligne) Conditions :  $V = 100\text{mL}$ ,  $[VM] = 10\text{mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ). 111

**Fig III. 17** : Effet du rapport de surface Cu/Fe sur la dégradation du colorant VM pendant le procédé GF (Conditions :  $V = 100\text{mL}$ ,  $[VM] = 10\text{mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ). 113

**Fig III. 18** : Courbes de puissance du couple Fe/Cu obtenues avec différents rapports de surface Cu/Fe (A) avec réaction de Fenton (configuration GF-A). (B) sans réaction fenton (configuration GF-B). 114

**Fig III. 19** : Effet de la résistance externe sur la cinétique de dégradation du VM. Conditions de réaction :  $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 3$  et  $\text{Température} = 25^\circ\text{C}$ . 115

**Fig III. 20** : Effet de la température de la solution sur (a) la cinétique de dégradation du VM, (b) courbes de puissances obtenues différentes températures par le procédé GF-A (Conditions :  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[VM] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $A/C = 1/6$ ,  $T = 10\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 120

**Fig III. 21** : Effet de la concentration d' $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la dégradation du colorant VM pendant le procédé de GF-A (Conditions :  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[VM] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5\text{-}50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $A/C = 1/6$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). 121

**Fig III. 22** : Effet de la concentration initiale du colorant VM pendant le procédé GF-A, (Conditions :  $V = 100\text{mL}$ ,  $[VM] = 10\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $A/C = 1/6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  ). 122

**Fig IV. 1** : Schéma représentatif des deux configurations du couplage hybride : (A) connexion en série notée GF-US, (B) connexion en parallèle notée US/GF. 129



<b>Fig IV. 2 :</b> Effet de la substitution de l'agitation mécanique sur le couplage hybride (Condition : V= 300mL ; [VM] =10 mg/L ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2mM ; 1A/6C ; pH 3 ; température : 25 ± 1 °C, fréquence : 600 kHz ; puissance : 120 W).	131
<b>Fig IV. 3 :</b> Évolution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pendant la sonolyse de l'eau pure (conditions : V = 300 mL, température : 25 ± 1 °C, fréquence : 600 kHz, puissance : 120 W).	133
<b>Fig IV. 4 :</b> Effet de la substitution du peroxyde d'hydrogène sur le couplage hybride en parallèle (US/CG) et en série (CG-US) sous les condition : V= 300 mL ; [VM] =10 mg.L <sup>-1</sup> ; 1A/6C ; pH 3 ; température : 25 ± 1 °C, fréquence : 600 kHz ; puissance : 120 W).	135
<b>Fig IV. 5 :</b> Diagramme Pourbaix du Fer.	137
<b>Fig IV. 6 :</b> Cinétique de dégradation du VM par le procédé hybride en série (GF-US) et en parallèle (US/GF) à pH naturel (Condition : V= 300mL ; [VM] =10 mg/L ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2 mM; 1A/6C ; pH 4,8 ; température : 25 ± 1 °C, fréquence : 600 kHz ; puissance : 120 W).	139

### ***Liste des tableaux***

<b>Tableau I. 1 :</b> Effets des substances chimiques perturbateurs endocriniens en fonction de la fenêtre d'exposition et de l'âge de l'être humain [54].	13
<b>Tableau I. 2 :</b> Principales propriétés physicochimiques du FSM.	15
<b>Tableau I. 3 :</b> Principales propriétés physicochimiques du VM.	16
<b>Tableau I. 4 :</b> Principales propriétés physicochimiques du AO7.	17
<b>Tableau I. 5 :</b> Différentes voies de production des radicaux hydroxyles par les POA.	18
<b>Tableau I.6 :</b> Liste des différents types de micropolluants dégradés par le procédé sonochimique.	23
<b>Tableau II. 1 :</b> Puissances acoustiques et intensités ultrasonores déterminées pour diverses fréquences et amplitudes.	42
<b>Tableau II. 2 :</b> Vitesses initiales de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dans l'eau distillée et de dégradation du FM durant le traitement ultrasonore à différentes fréquences.	54
<b>Tableau II. 3 :</b> Vitesse initiale de dégradation sonochimique du FSM à différents pH initiaux de la solution pour les mêmes conditions expérimentales de la figure II.15.	59

<b>Tableau III. 1 :</b> Paramètres de la cinétique de dégradation du VM avec les procédés CF, GF-A et GF-B.	75
<b>Tableau III. 2 :</b> Schéma réactionnel des réactions élémentaires intervenant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 1 [199]	79
<b>Tableau III. 3 :</b> Schéma réactionnel des réactions élémentaires se déroulant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 2 [199,200].	80
<b>Tableau III. 4 :</b> Schéma réactionnel des réactions élémentaires se produisant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 3 [199–201].	81
<b>Tableau III. 5 :</b> Schéma réactionnel des réactions élémentaires se produisant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 4 [199–201].	83

## Nomenclature

<b>A07</b>	<i>Acide Orange 7</i>
<b>COT</b>	<i>Carbone Organique Total</i>
<b>Cp</b>	<i>Capacité calorifique à pression constante</i>
<b>C<sub>0</sub></b>	<i>Concentration initiale</i>
<b>CG</b>	<i>Couplage Galvanique</i>
<b>DBO</b>	<i>Demande Biochimique en Oxygène</i>
<b>E<sub>0</sub></b>	<i>Potentiel Standard de rédox (V)</i>
<b>f</b>	<i>Coefficient de partage</i>
<b>F</b>	<i>Constante de Faraday</i>
<b>FSM</b>	<i>Furosémide</i>
<b>GF</b>	<i>Galvano-Fenton</i>
<b>I<sub>corr</sub></b>	<i>Courent de corrosion</i>
<b>k</b>	<i>Constante cinétique (s<sup>-1</sup> pour les réactions de premier ordre</i>
<b>m</b>	<i>masse de l'eau dans le réacteur (g)</i>
<b>n</b>	<i>Valence</i>
<b>N</b>	<i>Nombre de réaction dans l'électrolyte</i>
<b>P</b>	<i>Pression dans la bulle prise à sa taille maximale</i>
<b>P<sub>m</sub></b>	<i>Pression dans le liquide au moment de l'implosion.</i>
<b>P<sub>ac</sub></b>	<i>Puissance acoustique dissipée dans le réacteur</i>
<b>P<sub>élec</sub></b>	<i>Puissance électrique</i>

<b><math>PE_s</math></b>	<i>Perturbateur endocrinien</i>
<b><math>POA</math></b>	<i>Procédés d'Oxydation Avancés</i>
<b><math>R_{max}</math></b>	<i>Rayon maximal des bulles individuelles</i>
<b><math>R_{min}</math></b>	<i>Rayon minimal des bulles individuelles</i>
<b><math>R_{opt}</math></b>	<i>Résistance équivalente à la puissance max</i>
<b><math>r</math></b>	<i>Vitesse initiale de dégradation</i>
<b><math>T_o</math></b>	<i>Température de l'expérience</i>
<b><math>T</math></b>	<i>Température du milieu</i>
<b><math>t</math></b>	<i>Temps</i>
<b><math>US</math></b>	<i>Ultrasons</i>
<b><math>VM</math></b>	<i>Vert de malachite</i>
<b><math>ZVI</math></b>	<i>Fer zero-valent</i>
<b><math>\varnothing</math></b>	<i>Diamètre</i>
<b><math>\varepsilon</math></b>	<i>Coefficient d'extinction</i>
<b><math>\lambda</math></b>	<i>Longueur d'onde</i>
<b><math>\rho_L</math></b>	<i>Masse volumique du liquide</i>
<b><math>c</math></b>	<i>Vitesse du son</i>
<b><math>C_p</math></b>	<i>Capacité calorifique massique de l'eau (J/g K)</i>
<b><math>\lambda</math></b>	<i>Conductivité thermique</i>
<b><math>\gamma</math></b>	<i>Coefficient polytropique du mélange gazeux ou du mélange gaz-vapeur</i>

# *INTRODUCTION GENERALE*

## Introduction générale

# INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, le développement industriel croissant a entraîné l'apparition de nouveaux polluants réfractaires dans l'environnement, notamment dans l'eau [1]. Des composés anthropiques se retrouvent couramment dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées (STEP), les rivières, les sources d'eau souterraine ainsi que dans les milieux de distribution de l'eau potable municipale [2,3]. La plupart de ces milieux contaminés contiennent un large éventail de composés organiques [4,5]. Parmi ces polluants couramment détectés dans les eaux usées industrielles et urbaines, on compte des composés pharmaceutiques tels que les antibiotiques, et des additifs tels que les colorants synthétiques (textiles, alimentaires, etc.). Ces produits chimiques, connus sous le nom de micropolluants émergents, peuvent provoquer de graves déséquilibres en matière de santé humaine, et sont susceptibles d'affecter le système endocrinien de l'homme [6], avec la possibilité de causer l'apparition de tumeurs cancéreuses [7]. En outre, en raison de leurs propensions malignes inhérentes et nocives, ces toxines peuvent parfois causer des dommages irréversibles à la vie aquatique ainsi qu'à l'environnement à tous les niveaux de la chaîne de la flore et de la faune [8,9]. Les micropolluants, connus pour leur résistance aux traitements primaires et secondaires des eaux usées, ne peuvent être éliminés par les stations d'épuration classiques [10]. La plupart des procédés de traitement conventionnels des micropolluants impliquent une combinaison d'équipements et de produits chimiques coûteux, qui créent ensuite des problèmes secondaires, liés notamment à leur élimination. Par conséquent, la mise en œuvre des procédés de traitement des micropolluants dans les stations d'épuration reste limitée en raison des coûts d'investissement et d'exploitation associés [11]. De ce fait, la présence des micropolluants dans l'environnement est devenue une préoccupation pour la plupart des agences environnementales.

Afin de limiter l'apparition de ces différents types de contaminants résistants dans l'environnement, des stratégies et techniques de traitement efficaces et respectueuses de l'environnement ont été développées. Parmi les technologies prometteuses en matière de décontamination des eaux, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA) font l'objet d'un intérêt particulier, car ils présenteraient une efficacité d'élimination élevée et seraient capables d'atteindre une minéralisation complète des micropolluants dans les effluents traités [12]. Les POA, basés sur la génération d'espèces fortement oxydantes, principalement les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^{\bullet}$ , comptent diverses techniques telles que la sonolyse, la photolyse, la

## Introduction générale

photocatalyse et la réaction de Fenton. Le radical hydroxyle se présente comme étant l'oxydant ultime pour la remédiation des contaminants organiques dans les eaux usées. Grâce à son pouvoir d'oxydation très élevé ( $E^\circ = 2,73 \text{ V/ESH}$ ) [13], le radical hydroxyle peut dégrader efficacement les composés toxiques, récalcitrants et peu biodégradables.

Parmi les différents POA, la voie sonolytique a reçu une attention considérable [14]. Elle est basée sur l'effet mécanique de l'effondrement cavitationnel en conjonction avec l'effet chimique de la sonication connu sous le nom de sonochimie [15]. Sous l'influence d'un champ acoustique, des bulles sont générées à partir de noyaux de gaz existants dans les liquides [16]. Ces bulles oscillent de manière non linéaire, sous des conditions opératoires et acoustiques spécifiques, puis elles s'effondrent violemment pour générer des températures et des pressions élevées [17]. Les températures et pressions extrêmement élevées atteintes lors de l'effondrement des bulles de cavitation en solution aqueuse, conduisent à la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radicaux hydroxyles réactifs et autres oxydants, susceptibles de dégrader les polluants organiques en composés minéraux tel que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  [18].

Par ailleurs, des procédés d'oxydation avancés exploitent la réaction de Fenton pour produire les radicaux hydroxyles de manière simple et efficace pour la dégradation des polluants récalcitrants. Cette technique, connue depuis les années trente du siècle dernier [19,20], est basée sur la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux, produisant, principalement  $\text{HO}^\bullet$  comme espèces réactives capables d'oxyder une large gamme de polluants organiques [21]. Toutefois, les POA qui sont basées sur la réaction de Fenton présentent un certain nombre de limitations telles que l'emploi de quantités importantes de réactifs et la génération de quantités considérables de boues. Ces limitations peuvent être partiellement surmontées en générant  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les ions *in situ* [22] par le biais d'un courant électrique imposé conduisant aux procédés électro-Fenton [22] et électrocoagulation-électro-Fenton [23]. Le principal inconvénient de ces techniques reste le coût élevé de la mise en place du procédé, qui nécessite l'utilisation d'anodes fabriquées à partir de métaux précieux tels que le platine, ainsi que les coûts prohibitifs de l'énergie électrique consommée [24]. En vue de dépasser cet inconvénient de consommation d'énergie des procédés électro-Fenton et électrocoagulation-électro-Fenton, un nouveau procédé d'oxydation avancé baptisé Galvano-Fenton est proposé. Ce procédé, breveté par en 2014[25], est basé sur la combinaison d'une cellule galvanique et de la réaction de Fenton. Il repose sur l'utilisation d'électrodes à base de fer ou des déchets ferreux couplées à des électrodes à base de matériaux plus nobles tel que le cuivre. Leur association crée une cellule galvanique favorisant l'oxydation pour générer *in situ* le catalyseur

## Introduction générale

ferreux. En présence de  $H_2O_2$ , les ions ferreux catalysent la réaction de Fenton et génèrent des radicaux  $HO^\bullet$  tout en produisant de l'énergie électrique.

Dans le présent travail de recherche, deux procédés d'oxydation avancés sont étudiés en termes de performance de dégradation de micropolluants dans l'eau. Dans une première partie, est présentée l'étude paramétrique du procédé sonochimique appliquée à la dégradation du furosémide (FSM), un micropolluant récalcitrant d'origine pharmaceutique présent dans l'eau. La minéralisation de la molécule au cours du traitement sonochimique est examinée à travers la mesure de l'abattement. Dans une deuxième partie, les performances du procédé Galvano-Fenton (GF) sont étudiées en termes de production d'énergie électrique et de dégradation d'un colorant azoïque modèle, à savoir le vert de malachite. Cette étude expérimentale est associée à une investigation par voie de modélisation et simulation numériques appliquées à la dégradation d'un second colorant azoïque modèle, l'acide orange 7 (AO7). Dans la dernière partie est présentée une étude préliminaire de l'association des deux procédés en vue d'ouvrir des perspectives d'hybridation synergétique.

Ainsi, le manuscrit de thèse, est organisée en quatre chapitres. Le premier chapitre consiste en une revue bibliographique des micropolluants présents dans l'eau, leur classification et leurs effets sur l'homme et l'environnement. Les micropolluants couverts par l'étude, à savoir FSM, VM et AO7, sont particulièrement décrits. Le principe de fonctionnement des procédés d'oxydation avancés est ensuite explicité, en décrivant les mécanismes des deux procédés traités dans cette thèse, à savoir le procédé sonochimique et le procédé Galvano-Fenton.

Dans le deuxième chapitre est présentée l'étude expérimentale du procédé sonochimique visant à dégrader le furosémide dans l'eau. La caractérisation du sono-réacteur multifréquences employé dans l'étude est d'abord abordée, sur la base de la dosimétrie à l'acide ascorbique, du dosage du peroxyde d'hydrogène par la méthode iodométrique, et des mesures calorimétrique, conductimétrique, et pH-métrique. Une étude paramétrique de la performance de la technique sonochimique pour la dégradation du polluant modèle « furosémide » a été réalisée à travers l'investigation de l'effet des différents paramètres opératoires, tels que la concentration initiale du micropolluant, l'intensité acoustique, la fréquence, le pH initial de la solution, et les gaz de saturation.

Dans le troisième chapitre, le vert de malachite (VM), un colorant triphénylméthane, a été employé comme micropolluant organique modèle pour l'optimisation du procédé Galvano-Fenton et l'étude de sa performance en matière de dégradation du micropolluant et de



## Introduction générale

production simultanée d'énergie électrique. La minéralisation du VM par GF a été examinée par la mesure du carbone organique totale COT. Par ailleurs, la cinétique de dégradation d'un second micropolluant modèle, l'acide orange 7 (AO7), par le procédé Galvano-Fenton a été suivie expérimentalement et modélisée et simulée numériquement. Ceci afin d'explorer le mécanisme de production et de consommation des radicaux libres et de génération et régénération *in situ* du catalyseur  $Fe^{2+}$ .

Le quatrième et dernier chapitre consiste en une étude préliminaire de la combinaison des deux procédés ayant fait l'objet des chapitres 2 et 3. Le procédé hybride, Sono-Galvano-Fenton a été étudié en matière de dégradation du vert de malachite sous différentes déclinaisons, en optant pour une configuration en batch disposant les deux techniques en série et en parallèle. Les diverses configurations adoptées ont permis de révéler le mécanisme d'action mis en jeu lors de la combinaison, et par conséquent les perspectives d'hybridation synergétique des deux procédés permettant d'éliminer partiellement ou totalement l'ajout de réactif.

# CHAPITRE I

## *Revue Bibliographique*

## I. Revue Bibliographique

### Introduction

L'eau est un bien public qui fait partie du patrimoine de la nation, sa protection, sa mise en valeur et le développement de sa ressource utilisable constituent un intérêt général et une préoccupation majeure. Du fait de nos usages domestiques (utilisation de produits ménagers, solvants, médicaments, etc.), de l'agriculture, des transports, de l'industrie textile et de l'artisanat, on connaît une forme discrète de pollution de l'eau par divers composants indésirables [26]. Ces derniers sont présents à l'état de traces dans les milieux aquatiques, notamment dans les eaux souterraines et de surface, à des concentrations très faibles de l'ordre du microgramme, voire du nanogramme par litre [27]. Ces polluants organiques, connus pour être réfractaires, s'accumulent dans l'environnement et bouleversent les écosystèmes, causant des dommages aux organismes vivants, même à très faible dose [28]. Aujourd'hui, il n'est pas possible pour la plupart des stations d'épuration d'éliminer efficacement ces molécules polluantes des effluents traités et d'empêcher leur pénétration dans l'environnement [29]. Toutefois, le besoin de dépolluer l'eau de ces molécules récalcitrantes a conduit à l'apparition de nouveaux procédés appelés procédés d'oxydation avancés (AOP). Ces procédés sont considérés comme une solution de traitement écologique prometteuse en raison de leur très grande efficacité pour l'élimination des polluants organiques utilisés dans de nombreuses applications domestiques, industrielles et médicales [30].

Dans le présent chapitre, nous présentons la notion de micropolluants dans l'eau, leurs classifications et leurs niveaux de toxicité, en mettant l'accent sur les molécules couvertes par l'étude expérimentale présentée dans les chapitres suivants. Le chapitre aborde ensuite le rôle des procédés d'oxydation avancés dans le traitement et la remédiation des eaux contaminées par des composés récalcitrants. Dans le contexte de la recherche menée dans le cadre de cette thèse, les procédés d'oxydation avancés traités dans nos travaux expérimentaux, à savoir la sonochimie et la technologie innovante Galvano-Fenton, brevetée en 2014 [31], sont présentés de manière détaillée.

## **I.1 Micropolluants dans les eaux : des résidus toxiques à dégrader**

### **I.1.1 Présentation**

La crise que connaît aujourd'hui le monde en termes de qualité et de quantité de l'eau a créé un besoin important de gestion stratégique de cette ressource. En effet, l'inventaire des paramètres de contamination des milieux aquatiques est essentiel pour la caractérisation et le suivi de la qualité de l'eau. Celle-ci est évaluée par la mesure de plusieurs paramètres, principalement :

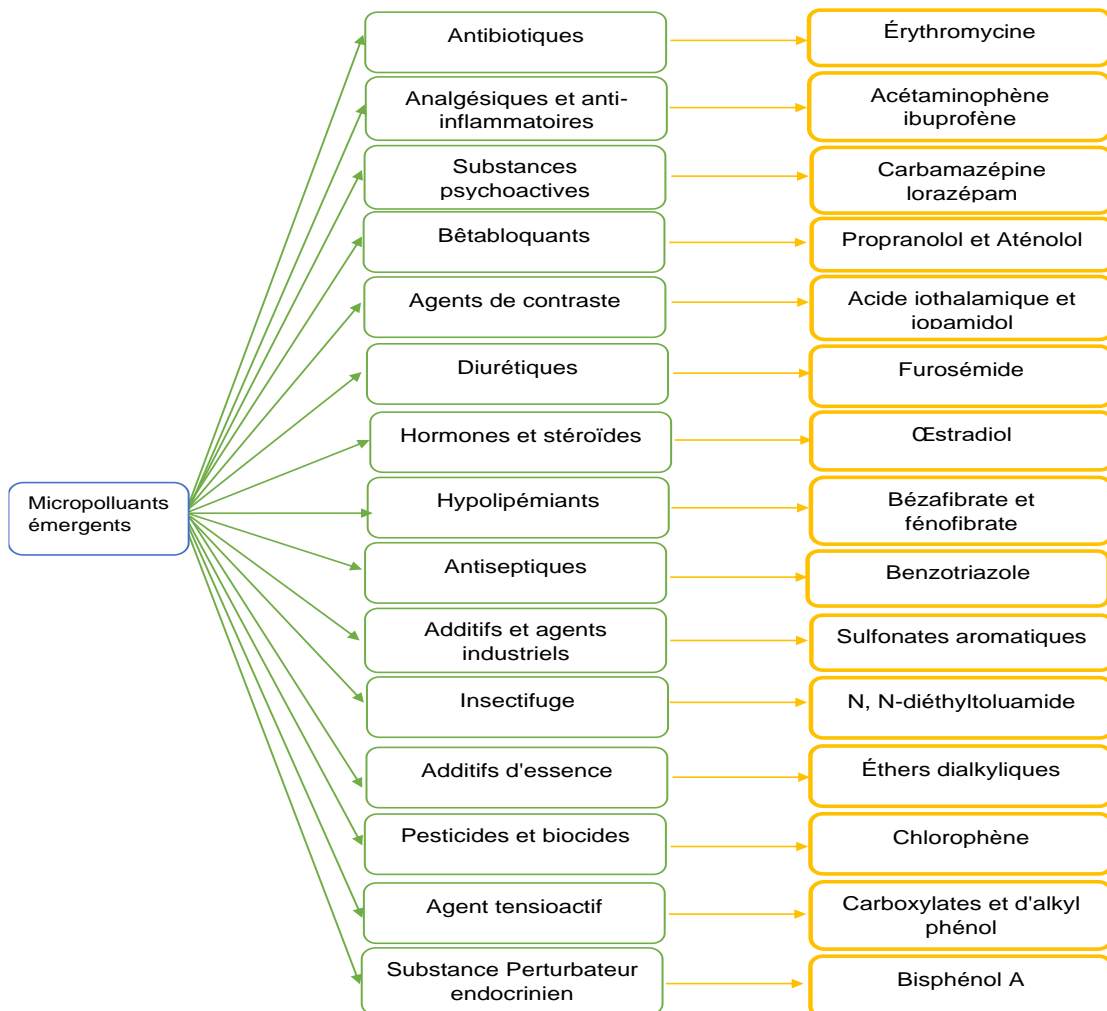
- La turbidité, qui est un paramètre indiquant la réduction de la clarté de l'eau résultant de la présence de matières en suspension (MES) qui représentent la fraction non dissoute de la pollution.
- La demande biochimique en oxygène (DBO), définissant la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique présente par la biomasse épuratrice.
- La demande chimique en oxygène (DCO), représentant la quantité de matière organique oxydable par voie chimique.
- L'azote, qui consomme l'oxygène nécessaire à la vie aquatique
- Le phosphore, qui provoque l'eutrophisation de l'eau.
- Les germes, virus, graisses, détergents et métaux lourds.
- La conductivité électrique de l'eau et son pH sont également pris en compte.

Au fur et à mesure du développement de ces techniques de détection et d'analyse dans le domaine du traitement des eaux, des chercheurs ont examiné les données écotoxicologiques et ont pu identifier de nouvelles substances organiques dites « émergentes », dont la persistance et la dangerosité dans l'environnement ne sont pas connues. Il s'agit de ce que l'on appelle les micropolluants organiques. Ils sont définis comme étant des substances qui, en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation même à de faibles concentrations dans l'eau (de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre), sont susceptibles de causer des dommages importants dans l'environnement aquatique et par conséquent sur la santé humaine [32,33].

Le nombre de recherches visant à évaluer qualitativement et quantitativement la présence de micropolluants émergents dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les effluents d'applications spécifiques a augmenté de manière exponentielle dans le monde entier [26,34]. Au nombre de ces polluants, couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques,

## Chapitre I : Revue Bibliographique

des organochlorés, des produits cosmétiques, des produits pharmaceutiques et de soins personnels, des additifs de couleur, des biocides et de nouveaux pesticides [35,36]. En effet, une étude récente de la qualité des eaux, réalisée sur plusieurs échantillons d'effluents de la STEP de l'agglomération parisienne [37], a démontré que sur un panel de 78 micropolluants récalcitrants recherchés, 55 ont été détectées dans tous les échantillons prélevés. Il s'agit notamment de substances analgésique, antibiotique, hormone, diurétique, pesticide, psychoactives et certaines autres substances telles que le bisphénol A. La figure I.1 présente une classification des contaminants organiques émergents et recense les différentes catégories de micropolluants récalcitrants les plus connus aujourd'hui [38].



**Fig I. 1** : Classification des contaminants organiques émergents et molécules illustratives.

## I.2 Origine, présence et devenir des micropolluants dans l'environnement

Les eaux usées arrivant dans les STEP subissent plusieurs traitements conventionnels : physique, chimique et biologique.

- Le traitement physique consiste en un criblage et un tamisage visant à éliminer les gros volumes de matières solides (bois, sable, etc.). Ensuite, pour éliminer les graisses, les huiles et autres liquides moins denses que l'eau, un traitement de dégraissage est réalisé.
- Les techniques chimiques, qui sont utilisées lors de la décantation, permettent d'éliminer les matières en suspension (MES). Lorsque ce traitement devient trop lent et ne parvient pas à éliminer la totalité des MES, un traitement par floculation / coagulation est utilisé. Ce dernier consiste à ajouter une substance chimique, par exemple, du sulfate ferrique  $Fe_2(SO_4)_3$ , pour que les matières en suspension s'agglomèrent puis décantent par gravité.
- Les procédés de traitement biologique consistent en une biotransformation (aérobie ou anaérobie) microbienne des composants organiques [39]. De nombreuses recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des polluants par voie biologique [40,41]. Bien que ces techniques soient adaptées aux polluants, elles ne sont pas toujours applicables aux effluents industriels en raison des concentrations élevées de polluants, de leur toxicité entraînant la mort des micro-organismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent de grandes quantités de boues biologiques à retraiter.

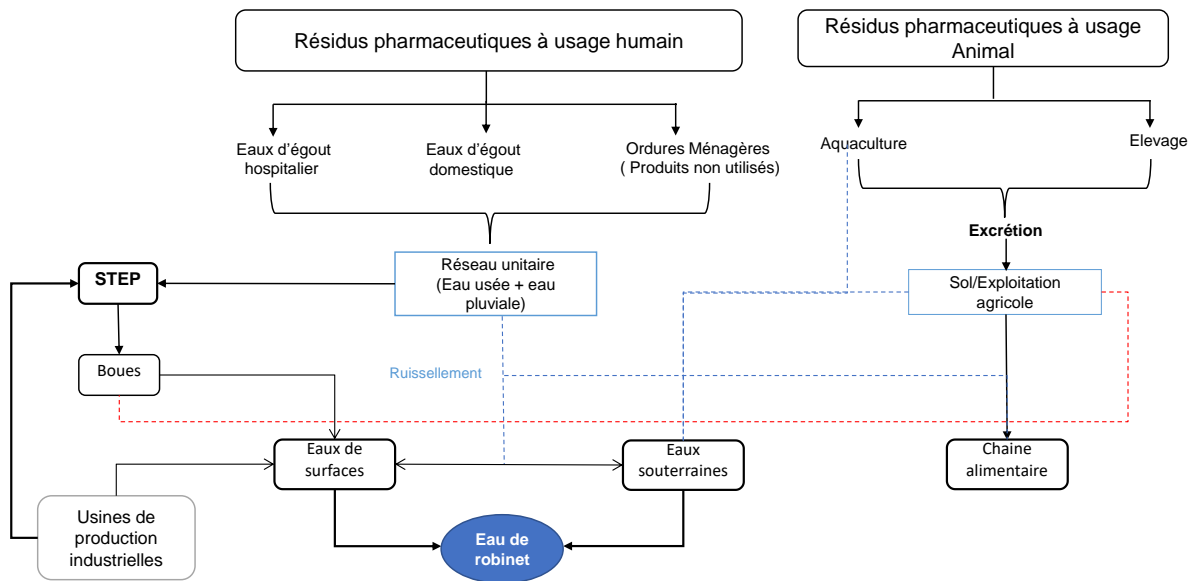
Hormis leur coût, il devient clair que les STEP ne sont pas en mesure d'éliminer seules les composés organiques dits émergents. Des études ont été menées par Alexander et al. [42], dans lesquelles les auteurs ont effectué une analyse de données relatives à l'élimination des polluants émergents par voie de coagulation-floculation primaire, notamment pour les résidus de produits pharmaceutiques et de soins personnels, les pesticides et les phtalates. Au terme de ces études, il a été démontré que bien que certaines molécules puissent être éliminées de manière significative, comme le bétaxolol, les parfums ou la warfarine atteignant une élimination de l'ordre de 80%, la plupart des molécules étudiées sont peu ou pas éliminées, à savoir les bronchodilatateurs, la majorité des bêta-bloquants et des anti-inflammatoires et certains antibiotiques dont le diclofénac, l'ibuprofène (moins de 50%), le sulfaméthoxazole (moins de 33%), la carbamazépine (moins de 30%) ou l'érythromycine (à 33%). Les hormones et les pesticides semblent être particulièrement résistants à ce traitement. Ces résultats sont assez cohérents avec les niveaux d'hydrophobie des molécules [43,44], celles-ci résistent à tous les

## Chapitre I : Revue Bibliographique

traitements primaires et secondaires, et pénètrent dans le milieu aquatique à des concentrations qui peuvent atteindre plusieurs centaines de microgrammes par litre. Par ailleurs, compte tenu de leur nature réfractaire à la biodégradation, et du fait que la plupart d'entre elles contiennent au moins un cycle aromatique et que certaines sont chlorées [45], les micropolluants organiques ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants de la faune et de la flore aquatiques, en particulier les produits pharmaceutiques destinés à être des substances biologiquement actives et des perturbateurs endocriniens. Dès lors, de nombreuses questions sont soulevées quant aux risques éventuels de la multiplicité des micropolluants sur la santé humaine et les milieux aquatiques [32]. Cette panoplie de micropolluants est de plus en plus préoccupante, tant du point de vue de la synergie des mélanges que de leur devenir après rejet dans les écosystèmes récepteurs [46,47].

Plusieurs études ont suggéré que le rejet des eaux usées dans le milieu récepteur est la principale source de contamination des milieux aquatiques par des résidus pharmaceutiques à usage humain. Ces rejets contiennent les molécules qui ont résisté au passage dans l'organisme, dans les réseaux de collecte et dans les stations d'épuration [48,49]. De plus, La contamination des sols par les décharges, l'épandage de boues et l'utilisation des eaux traitées des STEP pour l'irrigation peuvent entraîner la contamination des milieux aquatiques par le ruissellement et l'infiltration d'eau transportant des substances pharmaceutiques, agents colorés, pesticides et nitrates [50]. D'autres chercheurs ont observé que les concentrations de résidus de médicaments peuvent atteindre plusieurs centaines de microgrammes par litre dans les effluents et les eaux usées, et se retrouvent à des concentrations de quelques nanogrammes dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les eaux potables. La Figure.I.2 présente les différentes voies probables de contamination des eaux par les micropolluants organiques.

## Chapitre I : Revue Bibliographique



**Fig I. 2 :** Les voies principales de contamination de l'eau par les micropolluants organiques.

Compte tenu de la diversité des sources de contamination et de leur importance potentielle croissante, il reste très difficile d'établir un lien de causalité entre l'exposition à ces molécules et l'apparition de pathologies. Selon diverses études scientifiques [51,52], il est possible d'affirmer que ces substances organiques ont un impact sur le système endocrinien de l'homme. Ces substances organiques sont utilisées dans de nombreuses applications de la vie courante, et il est envisageable qu'elles soient à l'origine de pathologies apparues récemment. En effet, elles sont susceptibles d'agir sur différents organes et tissus : organes reproducteurs, thyroïde, glande mammaire, pancréas, cerveau, tissus adipeux, mais aussi intestin, os, foie, peau, système immunitaire, système cardiovasculaire, notamment par l'intermédiaire de récepteurs hormonaux. Leurs effets varient en fonction de l'âge des individus exposés [53]. Le Tableau I.1 résume les différents effets des perturbateurs endocriniens sur la santé de l'être humain [54].



**Tableau I. 1** : Effets des substances chimiques perturbateurs endocriniens en fonction de la fenêtre d'exposition et de l'âge de l'être humain [54].

<b>Système affecté</b>	<b>Période fœtale</b>	<b>Enfant</b>	<b>Age adulte</b>
Système reproducteur	Malformations au niveau de l'appareil reproducteur		Baisse de fertilité Cancers hormonaux
Système nerveux central	Atteinte du système nerveux centrale	Effets neurotoxiques Problèmes d'apprentissage Trouble du comportement	
Développement	Retard de croissance intra utérin		
Système respiratoire		Allergie respiratoires	
Système cardio-vasculaire			Maladies cardio-vasculaires
Système immunitaire			Troubles de l'immunité
Système métabolique			Perturbations du métabolisme (diabète de type II, obésité)

Des centaines de recherche scientifiques sont publiées chaque année sur la question de la contamination de l'environnement par des composés toxiques, en raison du nombre croissant de divers polluants organiques présents dans les cours d'eau, notamment les hormones féminines synthétiques. Des chercheurs en écotoxicologie ont établi un lien entre la présence de micropolluants dans les milieux aquatiques et l'apparition de troubles du développement ou de la reproduction chez les poissons et certains organismes [55], et tentent de comprendre le

potentiel synergique des mélanges de médicaments. Par exemple, Renner [56] a montré qu'un mélange d'ibuprofène, de fluoxétine et de ciprofloxacine possède une toxicité sur les plantes, le plancton et les poissons à des concentrations 100 à 200 fois plus faibles que celles des composés seuls. La toxicité chronique de ces substances pharmaceutiques est évaluée par des tests sur des organismes de laboratoires telles les algues, le zooplancton et autres invertébrés, et les poissons. Webb [57] a suggéré, en comparant différents niveaux trophiques, que les algues seraient plus sensibles aux médicaments sélectionnés. Il a également indiqué que les classes les plus toxiques sont les antidépresseurs, les antibiotiques et les antipsychotiques, avec des différences très importantes au sein d'une même classe [35,58].

Au regard des risques potentiels sur la santé humaine et l'environnement, il est désormais impératif de développer des technologies de traitement tertiaire de l'eau, permettant d'éliminer des effluents d'eaux usées ces composés organiques récalcitrants [59].

### **I.3 Ecotoxicité des micropolluants étudiés/ sélectionnés**

Le choix de composés organiques appropriés et typiques a été un point essentiel pour la préparation de ce travail de recherche. Les critères de sélection ont porté sur la solubilité de la molécule dans l'eau, son potentiel de présence dans les eaux usées, et sa résistance au traitement conventionnel.

Compte tenu de ces critères, le choix s'est porté sur un produit pharmaceutique, le furosémide (FSM), et deux colorants azoïques, le vert de malachite (VM) et l'acide Orange 7 (AO7). Ces micropolluants modèles sont très solubles dans l'eau, mais persistants et difficiles à dégrader en solution aqueuse.

#### **I.3.1 Furosémide**

Le furosémide (FSM) est un dérivé de l'acide sulfamoylanthranilique. C'est un médicament qui a été largement utilisé comme diurétique [24] pour ajuster le volume et/ou la composition des fluides corporels dans diverses situations, notamment l'hypertension, l'insuffisance cardiaque, l'insuffisance rénale, le syndrome néphritique et la cirrhose [60]. Le Tableau I.2 présente les propriétés physicochimiques du furosémide.

**Tableau I. 2** : Principales propriétés physicochimiques du FSM.

<b>Molécule</b>	Furosémide
<b>Numéro de CAS</b>	54-31-9
<b>Forme moléculaire</b>	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S
<b>Aspect physique</b>	Poudre cristalline inodore, blanche à légèrement jaune
<b>Solubilité (mg/L)</b>	>49,6 /73mg/L à 30°C
<b>Pression de vapeur (mmHg)</b>	3,1X10 <sup>-11</sup> à 25 °C
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	2,03
<b>pK<sub>a</sub></b>	3,8
<b>Absorbance (λ<sub>max</sub> )</b>	224, 277, 333 nm

Le FSM est l'un des quarante composés présentant le risque le plus élevé lorsque sa concentration dépasse 100 ng.L<sup>-1</sup> [61]. De plus, ce médicament est l'un des diurétiques les plus communément utilisés, mais aussi des plus récalcitrants et difficilement éliminés des rejets. Il se présente dans ces derniers sous forme non modifiée ou sous forme d'un conjugué glucuronate issu de la décomposition de la molécule originale [54,55].

### I.3.2 Vert de malachite

Le vert de malachite (VM) est un colorant cationique, soluble dans l'eau, disponible sous la forme d'une poudre cristalline verte [64] qui appartient à la classe des triphénylméthanés. Les principales caractéristiques physicochimiques du VM sont présentées dans le Tableau I. 3.

Ce colorant est utilisé dans :

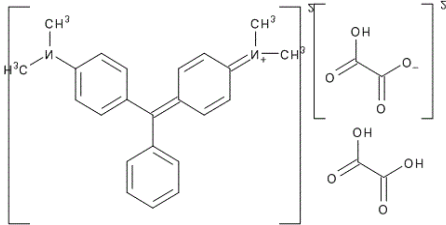
- L'industrie textile : la teinture du coton, du papier, du jute, de la soie, de la laine, des produits en cuir et des industries acryliques.
- L'agriculture : comme antiparasitaire, antibactérien et antifongique dans les industries de l'aquaculture et des écloséries commerciales.
- L'industrie alimentaire : utilisé comme colorant ou additifs alimentaires.
- L'industrie pharmaceutique : utilisé comme désinfectant médical et anthelminthique.

## Chapitre I : Revue Bibliographique

Étant persistant dans l'environnement, plusieurs recherches ont montré que l'utilisation intensive du colorant VM entraîne plusieurs types de risques sur la santé [65]., à savoir :

- L'atteinte du système nerveux, du cerveau, du foie, de la rate, des reins et du cœur en cas d'ingestion.
- Brûlures des yeux, respiration rapide, transpiration abondante et cancer dans diverses parties du corps.
- Toxicité aiguë pour un large éventail d'animaux aquatiques et terrestres, entraînant une réduction de la prise alimentaire, du taux de croissance et de la fertilité, et cytotoxicité pour les cellules des mammifères. Sa présence dans l'hydrosphère réduit la photosynthèse en faisant obstacle à la pénétration de la lumière et affecte négativement la vie aquatique.

**Tableau I. 3** : Principales propriétés physicochimiques du VM.

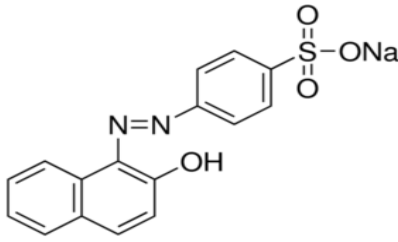
<b>Molécule</b>	Vert malachite oxalate (C.I.42000)
<b>Numéro de CAS</b>	2437-29-8
<b>Structure chimique</b>	
<b>Forme moléculaire</b>	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
<b>Solubilité (g/L)</b>	110 g/L à 25 °C
<b>Valeur de pH</b>	2,4 (eau : 10 g/L , 24 °C)
<b>Densité globale</b>	400 – 500 kg/m <sup>3</sup>
<b>pKa</b>	pKa <sub>1</sub> 1,3 pKa <sub>2</sub> environ 12,5
<b>Absorbance (<math>\lambda_{max}</math>)</b>	616 - 620 nm

### I.3.3 Acide orange 7

L'acide orange 7 (AO7), également connu sous le nom d'orange 2-naphtanol et d'orange II, est l'un des colorants azoïques les plus populaires utilisés dans des industries textiles,

pharmaceutiques et agroalimentaires telles que la teinture du cuir, la coloration du papier, les cosmétiques et les produits de soins personnels [66]. Comme la plupart des autres colorants azoïques, lorsque l'AO7 est rejeté en quantités considérables dans les eaux usées industrielles, il présente un réel danger sur la santé humaine, car il peut provoquer des irritations des yeux, de la peau et des muqueuses, ainsi que des lésions des voies respiratoires supérieures, de graves maux de tête, des nausées et des maladies d'origine hydrique [67]. Le Tableau I.4 regroupe les propriétés physicochimiques du colorant AO7.

**Tableau I. 4** : Principales propriétés physicochimiques du AO7.

<b>Molécule</b>	Acide Orange 7
<b>Numéro de CAS</b>	633-96-5
<b>Structure chimique</b>	
<b>Forme moléculaire</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
<b>Aspect physique</b>	Poudre orange
<b>Densité</b>	1,53 g/cm <sup>3</sup>
<b>pK<sub>a</sub></b>	pK <sub>1</sub> 11,4 pK <sub>2</sub> 1,0
<b>Absorbance (λ<sub>max</sub>)</b>	485 nm

#### I.4 Procédés d'oxydation Avancés : Technologie de remédiation

Étant donné que les procédés conventionnels généralement utilisés par les stations d'épuration des eaux usées ne permettent pas la dégradation des polluants récalcitrants, de nouvelles technologies plus efficaces sont apparues dans le domaine de traitement des eaux usées, telles que l'adsorption [68], l'osmose inverse [69], la nanofiltration [70] et les procédés d'oxydation avancés. Ces derniers constituent les seules méthodes jugées compétitives pour la dégradation

complète conduisant à la minéralisation de divers types de contaminants organiques en milieux aqueux [71].

#### I.4.1 POA pour le traitement des eaux

La première suggestion d'utiliser les procédés d'oxydation avancées pour le traitement de l'eau potable remonte à 1980 [72]. Par la suite, ils ont été largement étudiés en tant que procédés d'oxydation appliqués à diverses eaux usées [73]. Dans les trois dernières décennies, la communauté scientifique a accordé une grande attention à l'utilisation de procédés d'oxydation avancés pour éliminer les micropolluants organiques des eaux souterraines, des eaux de surface et des eaux usées industrielles [74]. Leur processus d'oxydation est basé sur la génération d'espèces fortement oxydantes, principalement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ). Le radical hydroxyle est une des espèces hautement réactives caractérisée par un potentiel d'oxydo-réduction en milieu acide est 2,73 (V/ENH). Non sélectif [13,75], il est capable de dégrader une large gamme de polluants organiques dans l'eau en petites molécules non-toxiques ou même des composés complètement minéralisés [12]. D'autres espèces, comme les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  ou  $\text{O}_2^\bullet$ , peuvent également être impliquées dans les réactions d'oxydation [76–78].

Les méthodes d'activation et de génération d'oxydants sont très différentes et peuvent utiliser plusieurs mécanismes pour la destruction des substances organiques [79,80]. Dans le cas où un POA est appliqué comme traitement tertiaire, les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$  sont générés *in situ* et réagissent aussi tôt avec les molécules organiques présentes dans le milieu, en raison de leur temps de demi vie très court, estimé à moins de 70 ns dans l'eau [81], et leur constante de vitesse d'oxydation des substrats organiques, comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-9} \text{ M}^{-1}.\text{sec}^{-1}$  [82,83]. Le Tableau I.5 regroupe les différents procédés d'oxydation avancés utilisant la production des  $\text{HO}^\bullet$ .

**Tableau I. 5** : Différentes voies de production des radicaux hydroxyles par les POA.

Procédé	Explication	Références
Fenton	Les $\text{HO}^\bullet$ sont produits à partir de la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$ catalysée par les sels ferreux ou ferrique.	[84]

## Chapitre I : Revue Bibliographique

<p>Péroxination O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p>	<p>Les HO* sont formés par réaction avec l’ozone et le peroxyde d’hydrogène. Ce procédé est plus efficace que l’ozonation grâce à la réactivité des HO*, il dépend de nombreux paramètres (pH, Température, réactions parasites consommant les radicaux, le type du polluant).</p>	<p>[85]</p>
<p>Photocatalyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></p>	<p>L’absorption de photon (<math>\lambda &lt; 330</math> nm) induit la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui se décompose pour former les radicaux HO*. L’avantage du procédé est que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est soluble dans l’eau en toute proportion.</p>	<p>[73]</p>
<p>Photolyse de l’ozone : UV/O<sub>3</sub></p>	<p>L’ozone absorbe les longueurs d’onde inférieures à 330 nm. Sa photolyse en solution aqueuse génère H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui initie sa décomposition en HO*, lesquels sont moins sélectifs que O<sub>3</sub>. Ainsi, l’irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO*. L’efficacité de ce procédé dépend de la quantité d’ozone utilisée et des longueurs d’onde d’irradiation appliquées.</p>	<p>[86]</p>
<p>Photocatalyse hétérogène</p>	<p>Une source lumineuse induit l’excitation d’un semi-conducteur ou photocatalyseur (ex :TiO<sub>2</sub>); Il y a alors photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices.</p>	<p>[87]</p>
<p>Photo- peroxanation O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV</p>	<p>L’irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l’ozone ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la lumière sont utilisés pour activer l’ozone dans des eaux à pH neutre ; le coefficient d’absorption molaire de l’ozone (254 nm, 3600 L.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) étant beaucoup plus élevé que celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (254 nm, 18,6 L.mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), ce système permet de réduire l’effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV.</p>	<p>[88]</p>

## Chapitre I : Revue Bibliographique

Photolyse de l'eau UV/H <sub>2</sub> O	L'eau absorbe la lumière ( $\lambda < 190$ nm) et l'air absorbe les photons en dessous de 200 nm ; l'ultraviolet du vide (UV/V) est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'onde utilisée pour la photolyse de l'eau (nécessité d'avoir le vide, ce qui permet de travailler dans cette région du spectre optique).	[89]
Photo-Fenton	L'irradiation permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction classique de Fenton; Ceci s'explique par le recyclage du Fe(III) et par une production de radicaux plus efficace grâce à la photoréduction du Fe (III).	[90]
Radiolyse	Des espèces HO <sup>*</sup> et H sont produites par un rayonnement de forte énergie exposé aux solutions à traiter; La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ou du phénomène d'ionisation.	[91]
Sonochimie	Les HO <sup>*</sup> sont produits dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f sup 20 kHz).	[92]
Sono-photo-catalyse	Ce système combine deux procédés : la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des HO <sup>*</sup> .	[93]

### I.4.2 Les POA conventionnels et leurs limitations

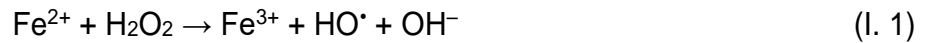
Certains POA ont déjà été établis et mis en œuvre à grande échelle pour le traitement de l'eau potable et les installations de réutilisation des eaux usées après traitement. En fonction du processus de génération des radicaux hydroxyles, les POA peuvent être classés en procédés chimiques, électrochimiques, photochimiques et sonochimiques.

#### *1.4.2.1 Procédés d'oxydation chimique*

Fenton, le procédé le plus connu parmi les POA conventionnels, est considéré comme l'un des procédés de traitement avancés les plus efficaces pour l'élimination de nombreux polluants organiques dangereux présents dans l'eau. Il consiste en particulier en une décomposition du



peroxyde d'hydrogène par des cations ferreux, en milieu acidifié selon la réaction suivante :



Le procédé de Fenton classique ne nécessite aucune énergie supplémentaire. C'est une méthode relativement économique, caractérisée par ses faibles coûts d'équipements. Toutefois, l'efficacité de la réaction Fenton reste conditionnée par l'injection continue de quantités importantes d'ions ferreux durant le traitement [94]. La réaction de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la production de boues formées par les hydroxydes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dans le cas de doses élevées de réactifs [14,94], ce qui freine l'efficacité du traitement.

### 1.4.2.2 Procédés d'oxydation électrochimiques

L'électro-fenton (EF) est l'un des procédés d'oxydation avancée les plus courants, basé sur la réaction chimique de Fenton, appliqué à la décontamination des eaux acides. Par rapport au traitement conventionnel par réactif de Fenton, les avantages de l'EF restent la génération *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la génération cathodique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  à partir du  $\text{Fe}^{3+}$  initialement ajouté, permettant d'accélérer la réaction de Fenton et de renforcer le processus de minéralisation [95–97]. Quelques études récentes ont été menées autour de ce procédé. Par exemple, Qiu et al. [98] ont conçu un système Electro-Fenton dans la perspective de la génération *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par réduction cathodique de l'oxygène dans des conditions acides. Ils ont procédé à la modélisation de leur procédé en utilisant une approche de schéma réactionnel plausible et de constantes de vitesse empiriques de second ordre. En comparant les résultats expérimentaux et numériques, ils ont démontré que le meilleur ajustement était obtenu en négligeant la réaction de surface du  $\text{Fe}(\text{II})$  avec les électrodes. D'autre part, Liu et al. [99] ont examiné le procédé Electro-Fenton dans le cas de la dégradation du phénol. Leur modèle empirique a abordé les effets de la densité de courant appliquée, des concentrations de  $\text{Fe}(\text{II})$  ajouté et de la quantité d'oxygène dissous sur la performance du procédé. Les auteurs ont démontré que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produite *in situ* augmente progressivement en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale dans la solution. Thirugnanasambandham et al. [100] ont également étudié expérimentalement l'Electro-Fenton avec l'objectif d'optimiser les conditions de fonctionnement, ils ont montré que la densité de courant de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$  était la valeur permettant de maximiser la performance du procédé. Bien que ce procédé apporte également plusieurs améliorations en termes de consommation de réactifs par rapport au Fenton simple, l'Electro-Fenton présente un inconvénient lié à sa nature même, à savoir une consommation notable d'énergie électrique

[61,62].

### *1.4.2.3 Procédés d'oxydation photochimiques*

Il existe d'autres variantes du procédé Fenton classique : le photo-fenton [102] et photo-électro fenton [103]. Ces procédés, basés sur la production *in situ* de réactifs de Fenton, ont une grande efficacité dans la destruction des polluants organiques. Actuellement, les principaux procédés de traitement AOP utilisés par des entreprises de traitement des eaux sont photochimiques. La société Enviolet (Allemagne), par exemple, propose un procédé de photo-Fenton pour la décomposition des substances nocives dans les effluents. La société TrojanUV (Londres, Ontario) utilise également un procédé de photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour traiter certains effluents. Ces procédés de traitement sont efficaces sur des effluents de faible turbidité. En effet, le facteur limitant de ces procédés est le faible rendement quantitatif de la formation du radical HO• qui diminue lorsque la turbidité de l'eau à traiter est élevée. Par ailleurs, le coût élevé de ces procédés est un facteur limitant pour le traitement de grands volumes d'effluents comme c'est le cas dans les stations d'épuration urbaines et industrielles. Une réduction des coûts de traitement de ces effluents serait possible en réduisant la consommation d'énergie des procédés de traitement et leurs coûts d'exploitation ainsi qu'en améliorant leur efficacité de traitement.

### *1.4.2.4 Les procédés d'oxydation sonochimique*

La dégradation sonochimique est basée sur l'attaque radicalaire et la décomposition thermique assimilée à la combustion ou la pyrolyse. En effet, depuis quelques années, il y a une augmentation drastique du nombre de recherche scientifique portant sur les procédés sonochimiques et leur emploi dans la dépollution et la décontamination des eaux contenant diverses familles de polluants organiques, notamment des colorants azoïques, des pesticides, des résidus pharmaceutiques et des perturbateurs endocriniens, considérés comme des micropolluants émergents [15]. Une série d'études expérimentales a été menée sur une variété de composés organiques présents dans l'eau, et ce, dans le but d'évaluer l'efficacité de l'application des ultrasons dans la dépollution des eaux résiduaires. La plupart des chercheurs dans ce domaine ont souligné que la sonolyse permettrait d'éliminer une grande variété de composés organiques en atteignant un taux de dégradation important [104]. Le Tableau I. 6 en rassemble quelques recherches.

**Tableau I.6** : Liste des différents types de micropolluants dégradés par le procédé sonochimique.

Catégorie	Polluant	Référence
Colorants azoïques	Naphtol bleu noir	[105]
	Orangé de Méthyle	[106]
	Acide Bleu 25	[107]
Résidus pharmaceutiques	Ranitidine	[108]
	Acétaminophène	[109]
	Lévodopa	[110]
Perturbateurs endocriniens	4-cumylphénol	[111]
	2-Phénoxyéthanol	[112]
	Bisphénol A	[62]
Pesticides	Atrazine	[113]
	Chlorophame	[114]
Polymères	Cellulose	[115]
	Polystyrène	[116]
Polluants chlorés	Tétrachlorure de carbone	[17]

Il est clair que la recherche scientifique expérimentale sur les ultrasons et leurs effets prometteurs dans des applications d'assainissement de l'eau a atteint un stade avancé. En effet, la faisabilité à l'échelle du laboratoire est largement démontrée, de même que les effets physico-chimiques des ultrasons sur la dégradation des polluants organiques, en particulier ceux qui sont récalcitrants, persistants ou émergents. Récemment, une étude a également évalué l'efficacité des traitements par ultrasons appliqués sur des effluents réels provenant d'un hôpital de Tumaco-Colombie [117]. Une diminution significative a été obtenue sur les concentrations de produits pharmaceutiques détectés dans ses eaux usées, notamment l'acétaminophène, diclofénac, carbamazépine, venlafaxine, loratadine, ciprofloxacine, norfloxacine, valsartan, irbesartan, sulfaméthoxazole, triméthoprime, clarithromycine, azithromycine, érythromycine et clindamycine.

## **I.5 Action des ultrasons sur une eau contaminée par des micropolluants**

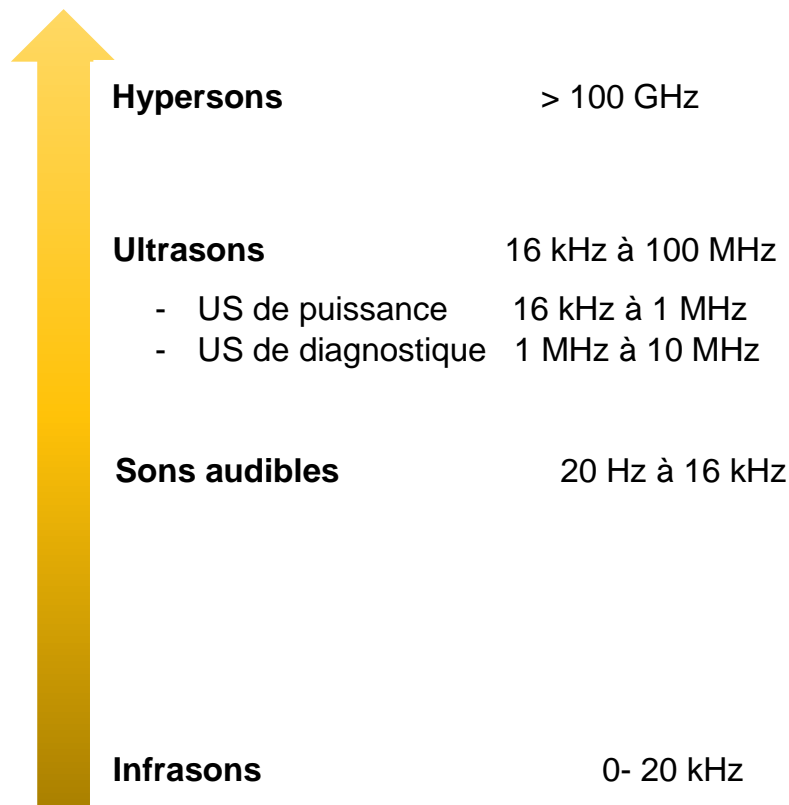
### **I.5.1 Notions théoriques sur les ultrasons**

Les ultrasons appartiennent à la catégorie des ondes inaudibles par l'être humain. Ce sont des ondes élastiques dont la fréquence est comprise entre 16 kHz, valeur qui correspond à la limite de l'audition humaine, et plusieurs centaines de mégahertz. Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence [118]. Les ultrasons de basses fréquences se situent entre 20 et 100 kHz [119], les ultrasons de hautes fréquences entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très hautes fréquences au-delà de cette limite. Il est également possible de distinguer les ultrasons de faible puissance (inférieure à 1 watt) et les ultrasons de puissance (supérieure à quelques dizaines de watts) [120]. La Figure I.3 représente la classification des ondes acoustiques en fonction de la fréquence.

Les applications des ultrasons sont nombreuses et dépendent de leur fréquence. Ainsi, deux grands domaines d'application apparaissent classiquement :

Les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance, sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics et dans les essais non destructifs car ils ne génèrent pas de changements physico-chimiques dans les milieux qu'ils traversent [121].

Les ultrasons de puissance et de puissance étendue [122], qui sont utilisés dans la dépollution des eaux. Le passage d'une onde ultrasonore dans l'eau conduit à la production simultanée d'effets physiques et chimiques qui contribuent conjointement à la dépollution des eaux. Les effets physiques peuvent varier de la turbulence mécanique créée par le passage des ultrasons dans l'eau, à savoir la vibration et le flux acoustique [123], aux conséquences physiques de la cavitation acoustique, à savoir les microjets et les ondes de choc qui contribueront à la rupture de la structure des macromolécules [124]. Tandis que les effets chimiques, connus sous le nom de sonochimie [125], ne sont point le résultat de l'interaction directe de l'onde avec la matière, mais proviennent plutôt de la cavitation acoustique.



**Fig I. 3** : Dénomination des ondes sonores en fonction de la fréquence.

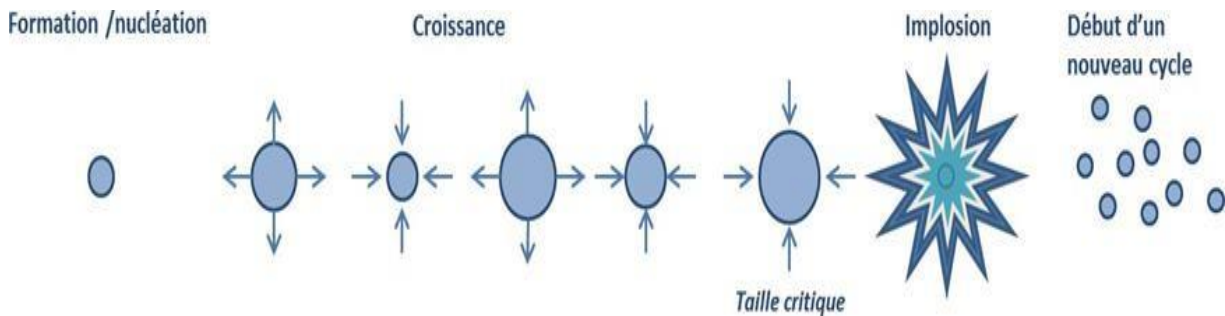
### **I.5.2 Dynamique de la bulle de cavitation acoustique**

La propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide donne naissance au phénomène de cavitation acoustique, qui est la formation, l'expansion puis l'effondrement des bulles de gaz dans le liquide [126] où les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions.

Durant les phases de compression, les molécules se rapprochent, alors que durant les phases de raréfaction, elles s'éloignent les unes des autres. Lorsque la pression dans le milieu est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, des bulles de cavitation se créent à partir des bulles de gaz déjà présentes dans le liquide, c'est la phase de nucléation. Lorsque la dépression est faible, les petites bulles peuvent se redissoudre alors que les plus grosses coalescent et disparaissent [127].

Durant la phase de croissance, pour de faibles intensités, la taille des cavités oscille en phase avec les cycles de compression et de raréfaction. La surface de la cavité produite est légèrement plus grande durant les cycles de raréfaction que celle formée lors de la

compression. Ainsi, la quantité de gaz diffusant vers l'intérieur de la bulle est plus importante que celle allant vers l'extérieur, ce phénomène s'appelle la diffusion rectifiée. Les bulles de cavitation croissent jusqu'à atteindre une taille dite critique, qui dépend de la fréquence ultrasonore. A ce moment-là, les bulles de cavitation entrent en résonance avec les ondes ultrasonores et implosent brutalement. Des conditions de pression et de température très importantes sont alors générées localement et conduisent à la dissociation de la vapeur d'eau et de l'oxygène produisant ainsi des espèces oxydantes tels que  $\text{HO}^*$ ,  $\text{O}^*$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui sont à l'origine d'effets physiques et chimiques dans le milieu [18,128]. De nouvelles bulles plus petites sont créées et croissent à leur tour ou alors sont dissoutes si leur volume est trop faible. La Figure I. 4 schématise les différentes étapes composant le phénomène de cavitation acoustique (formation, croissance et implosion) [121,126,129].



**Fig I. 4** : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique.

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des bulles, à savoir la cavitation stable et la cavitation transitoire.

#### *1.5.2.1 Cavitation stable*

A des intensités relativement faibles ( $1-3 \text{ W/cm}^2$ ) [126], des bulles stables contenant principalement du gaz et de la vapeur sont produites, oscillent, souvent de manière non linéaire, autour de la taille d'équilibre sans imploser, pour de nombreux cycles acoustiques [130,131]. Ce type de cavitation induit des micro-écoulements par cavitation connus sous le nom de « micro-streaming », cependant, aucun effet physique ou chimique n'est observé suite à ces « micro-streaming » de cavitation [132]. Toutefois, si le flux est suffisamment important, il peut entraîner une attaque par cisaillement du tissu, y compris une dégradation biologique.

La bulle stable peut se transformer en une bulle transitoire et subir un effondrement. Cependant, la violence de l'effondrement sera de moindre importance comparée à la cavitation transitoire. D'autre part, les bulles peuvent continuer à croître au cours des cycles suivants jusqu'à ce qu'elles coalescent et remontent à la surface ou disparaissent par dissolution [133,134].

### 1.5.2.2 Cavitation transitoire

Les cavités transitoires constituent l'acteur principal des processus assistés par ultrasons car elles regroupent les effets physiques et chimiques qui participent aux mécanismes de décontamination de l'eau [135]. Les bulles de cavitation transitoires sont remplies de vapeur, elles sont produites en appliquant des intensités ultrasonores supérieures à 10 W/cm<sup>2</sup>. Elles existent pour un ou au plus quelques cycles acoustiques, leur oscillation met en jeu un micro courant de cavitation, une activité sonochimique ainsi que le courant acoustique résultant du passage de l'onde [124].

Au cours de leur durée de vie, on suppose qu'il n'y a pas de temps pour un écoulement massique, par diffusion de gaz permanent, à l'intérieur ou en dehors de la bulle, alors que l'évaporation et la condensation du liquide sont supposées avoir lieu librement. L'implosion entraîne un effondrement très violent. Des températures de l'ordre de 5000 K et des pressions proches de 1000 atm sont observées au sein de la bulle avec des vitesses de réchauffement et de refroidissement de l'ordre de 10<sup>10</sup> K/s [136]. Les considérations théoriques de Noltingk et Neppiras [137], supposant un effondrement adiabatique des bulles, permettent le calcul de la température de la bulle ( $T_{\max}$ ) ainsi que la pression ( $P_{\max}$ ) au moment de l'effondrement à partir des équations 1.2 et 1.3:

$$T_{\max} = T_0 \left[ \frac{P_m(\gamma-1)}{P} \right] \quad (1.2)$$

$$P_{\max} = P \left[ \frac{P_m(\gamma-1)}{P} \right]^{\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)} \quad (1.3)$$

Avec :

$T_0$  : Température de l'expérience

$\gamma$  : Rapport polytropique du mélange gazeux ou du mélange gaz- vapeur ( $C_p/C_v$ ).

$P$  : Pression dans la bulle prise à sa taille maximale (généralement, il est admis que  $P$  est égale à la pression de vapeur du liquide).

$P_m$ : pression dans le liquide au moment de l'implosion.

### **I.5.3 Facteurs affectant la cavitation acoustique**

La sonochimie est accompagnée de processus chimiques et physiques qui se produisent en solution à partir de l'énergie fournie par les ultrasons, et qui sont associés à la cavitation acoustique. L'apparition de cette dernière dans un milieu liquide dépend d'un grand nombre de paramètres :

#### *I.5.3.1 Fréquence ultrasonore*

Lorsque la fréquence ultrasonore augmente, l'onde sinusoïdale a une période plus courte, diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'implosion lors de la cavitation acoustique. Ainsi, un cycle plus court induit un rayon de bulle plus petit lors de l'implosion, augmentant le rapport surface sur volume ( $S/\text{Volume}$ ) des cavités et améliorant le phénomène de diffusion rectifiée ainsi que le nombre de bulles de cavitation [44,48].

#### *I.5.3.2 Intensité acoustique*

L'augmentation de l'intensité acoustique permet d'accroître les effets de la cavitation. Les bulles de cavitation ne peuvent apparaître à haute fréquence qu'en augmentant l'intensité acoustique. En outre, les implosions sont plus violentes lorsque l'intensité acoustique augmente, ce qui entraîne des conditions de pression et de température plus élevées. Cependant, la taille des bulles de cavitation dépend de l'amplitude de la pression acoustique, il n'est donc pas possible d'augmenter indéfiniment l'intensité acoustique, sinon l'implosion n'aura pas lieu.

#### *I.5.3.3 Puissance acoustique*

L'augmentation de la puissance acoustique entraîne une augmentation de la pression acoustique favorisant la cavitation au sein du milieu. Cependant, une puissance trop élevée peut entraîner une accumulation des bulles de cavitation sur la surface émettrice (bouclier) perturbant la propagation des ondes ultrasonores et affaiblissant le phénomène de cavitation acoustique.

#### *I.5.3.4 Température*

Lorsque la température diminue, le seuil de cavitation augmente. Cela peut être dû à l'augmentation de la tension de surface et de la viscosité du liquide ou à la diminution de la pression de vapeur du liquide. Néanmoins, des températures plus élevées entraînent une diminution des conditions de pression et de température lors de l'implosion des bulles de



cavitation. Ceci est dû au fait qu'il y a trop de gaz dans les bulles.

### *1.5.3.5 Présence des gaz dissous*

Lors du phénomène de cavitation, les germes de gaz existants dans le milieu sont à l'origine de la formation des bulles de cavitation. Cependant, la présence d'une trop grande quantité de gaz dissous - lorsque sa solubilité est trop élevée - réduit la cavitation en perturbant la propagation des ondes ultrasonores. Par ailleurs, un autre paramètre important est lié à la conductivité thermique des gaz présents. En effet, lors de l'implosion des bulles de cavitation, un gaz à forte conductivité thermique va générer une importante dissipation de chaleur, réduisant ainsi la température atteinte au moment de l'implosion. De plus, la conductivité thermique des gaz rares diminue avec leur numéro atomique. Dans le cadre notamment de l'implosion, la présence de gaz rares favorise l'apparition de très hautes températures, alors que l'utilisation de gaz polyatomiques (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, air, etc.) conduit à la consommation d'une partie de l'énergie lors de la dissociation des molécules. Ils sont cependant largement utilisés pour leurs propriétés oxydantes ou réductrices.

### *1.5.3.6 Propriété du milieu liquide*

Lors de la cavitation acoustique, les variations de pression dues à la propagation de l'onde ultrasonore permettent de vaincre les forces de cohésion du liquide. Dans un milieu visqueux, les forces de cohésion étant plus importantes, la cavitation acoustique est plus difficile mais peut permettre d'obtenir des conditions plus intenses au moment de l'implosion. Au contraire, dans des liquides à faible viscosité ou à forte pression de vapeur, la cavitation est rendue plus facile, mais la faible viscosité du liquide est susceptible de totalement inhiber les effets liés au phénomène de cavitation acoustique.

### *1.5.3.7 Géométrie du réacteur*

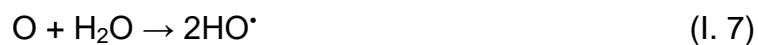
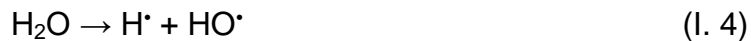
Un dernier paramètre à prendre en compte est la géométrie du réacteur et la hauteur du liquide soumis aux ondes ultrasonores. Ces paramètres peuvent influencer la propagation des ondes dans le milieu, notamment à cause de leurs réflexions sur les parois, ce qui affecte la distribution des ondes dans le réacteur. De plus, la position et le type d'équipement (sonotrode ou

transducteur) sont importants.

De ce fait, les principaux paramètres et les conditions de fonctionnement pendant la sonolyse doivent être soigneusement sélectionnés pour garantir les meilleurs résultats. En particulier, les meilleures conditions de fréquences et d'intensité acoustiques, ainsi que les gaz saturants, doivent être pertinemment sélectionnées en vue de promouvoir le phénomène de cavitation acoustique et les effets désirés.

#### I.5.4 Zones réactionnelles liées à la dégradation sonochimique

La sonochimie est un procédé d'oxydation avancé vert, utilisé pour le traitement des eaux usées et permettant d'éliminer efficacement les polluants organiques, même les plus récalcitrants [15]. Elle a pour origine l'initiation d'interactions chimiques à l'intérieur d'une bulle de cavitation oscillant sous l'effet d'une onde ultrasonore qui traverse le milieu liquide [127] et conduit par la suite à l'implosion des bulles de cavitation créant des conditions de température et de pression locales extrêmes qui peuvent engendrer une scission homolytique de H<sub>2</sub>O pour former les radicaux HO• et H• ainsi que d'autres espèces réactives tels que O et les radicaux hydro-pyroxyles HOO• selon les réactions suivantes [13,139] :



## Chapitre I : Revue Bibliographique



En fonction de leur localisation, les réactions liées à la bulle de cavitation acoustique peuvent être classées en deux catégories : (i) la sonochimie primaire, qui fait référence aux réactions sonochimiques se produisant dans la phase gazeuse, et (ii) la sonochimie secondaire, qui porte sur la chimie en phase de solution se produisant à l'extérieur de la bulle ou près de la paroi de la bulle. La Figure I.5 illustre un schéma des zones réactionnelles liées à la bulle de cavitation par sonolyse de l'eau [140].

D'un point de vue mécanistique, comme l'illustre la Figure.I.5, la sonochimie s'intéresse à trois régions dans le volume du réacteur sonochimique :

Au cœur de la bulle de cavitation, les radicaux hydroxyles et hydrogène issus de la pyrolyse de l'eau réagissent les uns avec les autres pour former des molécules d'eau, du peroxyde d'hydrogène et d'hydrogène. Ils peuvent aussi réagir avec des composés gazeux tels les solutés organiques volatils.

La seconde région où les réactions sonochimiques prennent place est l'interface entre la bulle de cavitation et le liquide entourant la cavitation. Un important gradient de température et de pression existe dans cette zone. La formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  dans cette région est évidente [18].

La troisième région qui est le volume de la solution, représente aussi un siège pour les réactions précédemment citées mais à température ambiante. Les radicaux produits lors de l'implosion de la cavité (a) et au niveau de l'interface gaz/liquide (b) diffusent dans le volume de la solution (c) et réagissent avec les solutés non volatils [51, 53, 54]. Gutiérrez et al. [143] estimaient que moins de 10% des radicaux hydroxyles et d'hydrogène formés dans les deux premières régions atteignent le volume de la solution. Les produits comme le peroxyde d'hydrogène, générés dans la première et la seconde zone vont également diffuser vers la dernière région en engendrant des réactions secondaires [142–144].

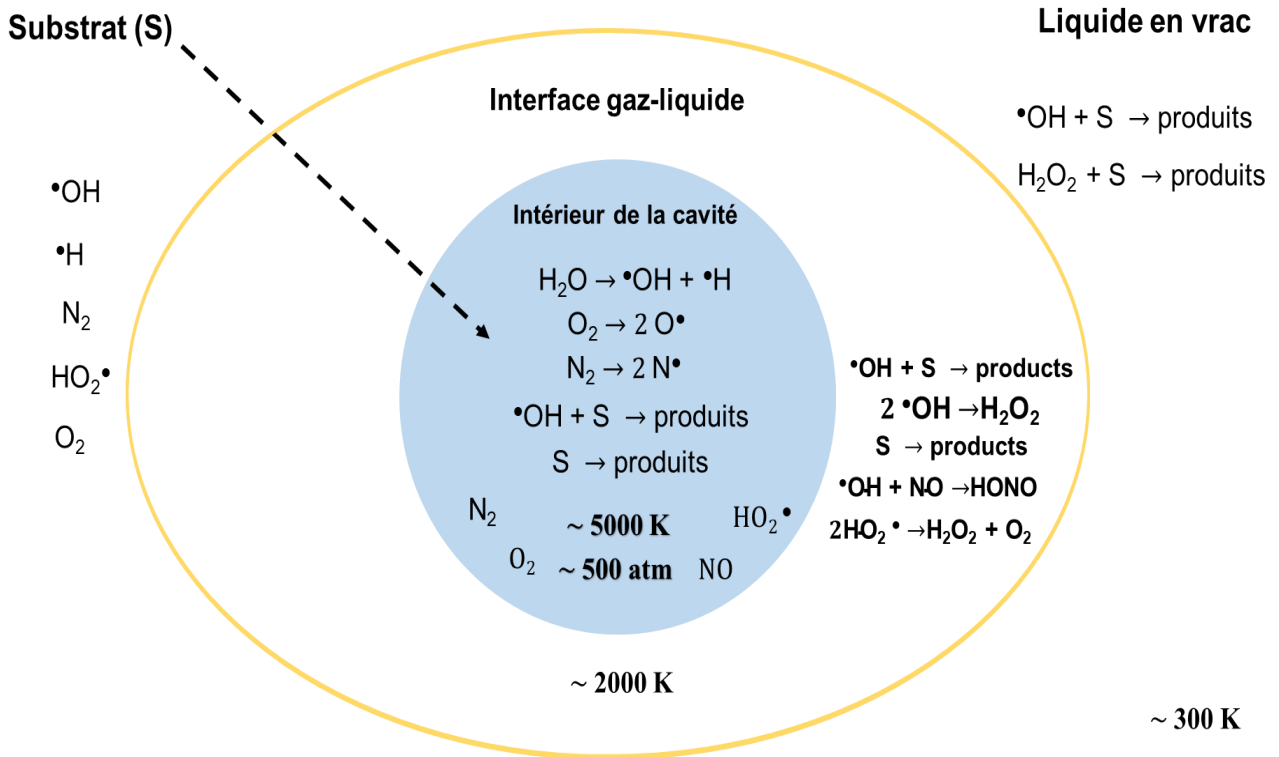


Fig I. 5 : Zones réactionnelles liées à une bulle unique de cavitation acoustique

## I.6 Contexte de l'étude

Bien que la sonolyse ait démontré une élimination significative de nombreux polluants organiques, notamment les produits pharmaceutiques et les colorants textiles, il est apparu que pour d'autres molécules sonolysées, telles que le phénoxyéthanol [112], l'érythromycine [29] et le BBR [145], la sonolyse a une faible capacité de dégradation. Cette constatation a été justifiée par la complexité de la molécule. Ces composés, comportant plusieurs doubles liaisons, seraient plus difficiles à dégrader par sonolyse que les molécules comportant un nombre inférieur de doubles liaisons [71]. Par ailleurs, le plus grand inconvénient de la sonolyse est lié au coût du procédé lui-même. Des techniques hybrides entre la sonochimie et d'autres procédés d'oxydation avancés ont été développées afin de rendre le procédé plus efficace et plus applicable.

## Chapitre I : Revue Bibliographique

Les principaux procédés d'oxydation combinés à la sonochimie sont les technologies de traitement électrochimique [146,147], l'ozonolyse et la photocatalyse [148]. Les procédés photo-Fenton, qui reposent sur la réaction de Fenton, ont également été rapportées en combinaison avec les ultrasons [145]. Ces techniques hybrides permettent de remédier à bon nombre des inconvénients des deux procédés à la fois.

Par ailleurs, de nombreuses études ont été menées dans le contexte de l'utilisation du fer à valence zéro (ZVI) comme source hétérogène d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le procédé de Fenton [149,150]. Dans cette technologie, le métal ZVI en contact avec une solution aqueuse se corroderait spontanément en produisant des ions ferreux [151]. L'oxydation du métal ZVI en milieu acide, requise pour la production du catalyseur de la réaction de Fenton, est un phénomène de corrosion spontanée généralement liée à la réduction de  $\text{H}^+$  produisant du  $\text{H}_2$  [152]. Cette approche est une alternative prometteuse car elle permet à la fois de surmonter les inconvénients associés aux procédés Fenton à base de  $\text{Fe}^{2+}$ , et de réutiliser les résidus de ferraille ou les sous-produits d'autres industries. En effet, des études récentes ont rapporté l'utilisation de fer à valence zéro récupéré de ferraille comme catalyseur hétérogène dans le procédé Fenton pour éliminer avec succès les polluants organiques [153,154]. Par conséquent, l'utilisation des déchets ferreux offre la possibilité de réduire les coûts de traitement tout en valorisant les déchets.

En 2014, Haddour et Kherrat [31] ont breveté une nouvelle technique appelée Galvano-Fenton pour surmonter les limites des procédés classiques de Fenton et d'Electro-Fenton. L'idée fondamentale de ce procédé est de conserver l'avantage de la production *in situ* des réactifs de Fenton mais sans consommer d'énergie, tout en assurant la continuité du procédé. Le développement de cette technologie de traitement hybride a été mené dans notre étude. Elle a été conçue en couplant le procédé Fenton classique au principe de la cellule galvanique, dans le but de récupérer les déchets solides de fer sous forme d'anode sacrificielle et de produire ainsi le catalyseur de fer ferreux *in situ* en présence de peroxyde d'hydrogène. Le principe est exploité en couplant le fer au cuivre, le fer étant de potentiel redox standard plus faible [155], sa corrosion galvanique produit en continu des ions ferreux qui catalyseront la réaction de Fenton en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De plus, ce couplage galvanique permet la production d'énergie électrique [156], et sous l'effet de la force électromotrice résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode de cuivre, les électrons produits par l'oxydation du fer circulent spontanément dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode. A cette électrode positive, les électrons permettent la réduction des protons formant de l'hydrogène gazeux. Pendant ce



précédemment, à savoir le vert de malachite et l'acide orange 7 [159]. En complément de ces travaux, une dernière partie prévoit une étude préliminaire de la combinaison des procédés sonochimique et Galvano-Fenton, visant à former le peroxyde d'hydrogène *in situ* et à lancer une perspective d'intégration d'un procédé de stockage d'énergie "redox flow batteries" pour exploiter l'énergie électrique produite pour l'élimination des boues ferreuses. Cette nouvelle technologie hybride fournirait une méthode efficace de dégradation des polluants émergents sans ajout de réactifs.

### **Conclusion**

L'objectif de la recherche bibliographique était de rassembler des informations sur l'origine, la présence et l'évolution de différents micropolluants présents dans l'eau, en particulier les produits pharmaceutiques et les colorants textiles, et de même que sur leur devenir dans les STEP. De plus, nous avons cherché à évaluer l'impact et le degré de toxicité qu'ils présentent pour l'homme et l'écosystème. Par la suite, un aperçu général sur l'ensemble des micropolluants étudiés dans cette thèse a été présenté. Etant donné que les procédés de traitement classiques généralement utilisés par les STEP ne sont pas adaptés à la dégradation de ces polluants récalcitrants non-biodégradables et que la plupart d'entre eux sont trop sélectifs sur les catégories de micropolluants à traiter, une mise en place de techniques alternatives s'avère nécessaire. Pour cela, la deuxième partie de ce chapitre met en évidence les procédés d'oxydation avancée les plus importants dans le domaine de traitement des eaux, leur classification et leur installation à l'échelle industrielle. Cette analyse nous a permis d'avoir une vision critique sur les données de la littérature dans le traitement des eaux usées. En guise de conclusion de ce chapitre, nous avons évoqué la nouveauté de notre étude en présentant les procédés appliqués.

## **CHAPITRE II**

### *Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau*



## **II. Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau.**

### **Introduction**

L'eau est une denrée précieuse qui se fait de plus en plus rare, menacée par une pollution accrue. La pollution causée par les micropolluants est d'autant plus insidieuse car elle est moins visible et plus difficile à éliminer. Ces nuisances entraînent une dégradation chronique de la qualité de l'eau et par conséquent, de la santé humaine [52]. Les techniques classiques ne sont point en mesure de dégrader les polluants organiques récalcitrants [29], c'est pourquoi divers procédés d'oxydation avancés sont proposés afin de remédier à ce problème.

La sonochimie est l'un des procédés d'oxydation avancés qui a prouvé son efficacité dans le domaine de traitement des eaux. Cette technologie repose sur les effets induits par le passage des ondes ultrasonores dans un effluent liquide, et les réactions mettant en jeu la formation des radicaux hydroxydes ( $\text{HO}\cdot$ ) qui en résultent. Les radicaux hydroxyles sont en effet les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le traitement des eaux [118].

Ce chapitre est consacré à l'étude du procédé sonochimique de dégradation d'un micropolluant modèle, le furosémide, en utilisant un réacteur sonochimique pouvant opérer à trois fréquences différentes utilisables séparément : 585, 860 et 1140 kHz. L'efficacité de fonctionnement du sono-réacteur a été estimée par calorimétrie, conductimétrie, pH-métrie, dosimétrie à l'acide ascorbique, ainsi que par le dosage du peroxyde d'hydrogène produit. L'étude menée dans le présent chapitre porte sur les effets des principaux paramètres expérimentaux, à savoir l'intensité acoustique, la fréquence ultrasonore, la concentration initiale du furosémide, le pH initial de la solution et les gaz de saturation. Certains additifs, i.e., propanol-2 et Ter-butanol, sont également utilisés pour déterminer la zone de réaction sonochimique de la dégradation du polluant grâce à leur pouvoir de piégeage des radicaux hydroxyles et leurs caractères hydrophile et hydrophobe. Enfin, l'abattement de la matière organique de la solution aqueuse du FSM est évalué par la mesure de carbone organique total (COT).

## II.1 Matériel et Méthodes

### II.1.1 Réactifs

Toutes les solutions utilisées pour la caractérisation du sono-réacteur et de la dégradation du polluant FSM à la concentration choisie ont été préparées en utilisant de l'eau ultrapure. Le volume de la solution à traiter a été fixée à 300 mL. Les différents réactifs ont été utilisés sans purification antérieure.

- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) produit de Sigma-Aldrich.
- Ammonium heptamolybdate tétrahydraté (pureté 99% ; formule moléculaire :  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 1235,86 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté 96-98% ; formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) produit de Prolabo.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) produit de Sigma-Aldrich.
- Acide ascorbique (Pureté : 99,8% ; formule moléculaire :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ; poids moléculaire : 176,13 g/mol) produit de VWR.
- Furosémide (pureté 99% ; formule moléculaire :  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}$  ; poids moléculaire : 330,74 g/mol) produit de Sigma-Aldrich.
- Propanol-2 (pureté  $\geq 99\%$  ; formule moléculaire :  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  ; Densité = 0.785) produit de Sigma-Aldrich.
- Ter-butanol (pureté  $\geq 99\%$  ; formule moléculaire :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  ; Densité = 0.8) produit de Sigma-Aldrich.

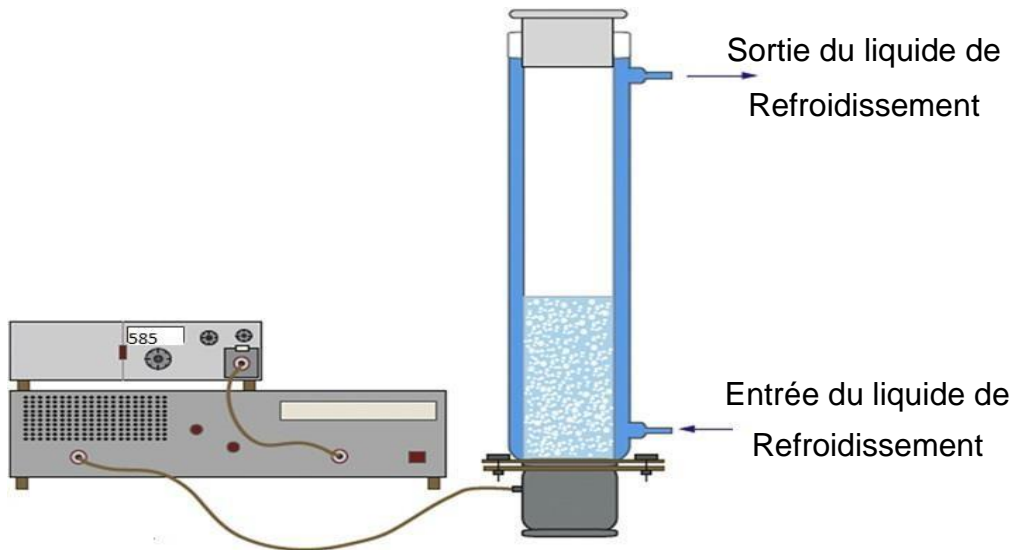
### II.1.2 Appareillages et méthodes

#### *II.1.2.1 Caractérisation du sono-réacteur*

Les expériences de sonolyse ont été réalisées dans un sono-réacteur cylindrique en verre d'une capacité de 500 mL à double enveloppe, dans laquelle circule un liquide refroidissant qui sert à maintenir la température constante au sein du réacteur. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution à l'aide d'un transducteur de marque Meinhardt Ultrascheltechnik (diamètre de la surface active 5,3 cm) opérant à des fréquences de 585, 860 et 1140 kHz. Le générateur qui alimente le transducteur multifréquence fonctionne à différentes

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

puissances électriques. La Figure II.1 présente un schéma simplifié du réacteur ultrasonore employé [145].



**Fig II. 1** : Schéma du sono-réacteur Meinhardt Ultrascheltechnik.

Les expériences conduites pour caractériser le sono-réacteur multifréquences sont réalisées par sonication d'un volume de 300 mL d'eau ultrapure. Les puissances acoustiques dissipées dans le réacteur sont déterminées par la méthode calorimétrique. Le suivi de la variation du pH et de la conductivité de l'eau subissant la sonication a aussi été réalisé. Enfin, le sono-réacteur est caractérisé en matière de production des radicaux hydroxyles par la dosimétrie à l'acide ascorbique

### *II.1.2.2 Dosage iodométrique du peroxyde d'hydrogène*

La formation de peroxyde d'hydrogène est utilisée comme indicateur de la production d'espèces oxydantes dans le sono-réacteur, aussi bien en l'absence de substrat organique qu'en présence du micropolluant.

Un spectrophotomètre de marque WPA Light-wave a été utilisé pour la mesure de la concentration des espèces produites, à partir de dosage de  $H_2O_2$  généré au cours de la sonolyse. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. Le dosage du peroxyde d'hydrogène pendant la sonolyse est réalisé analytiquement par la méthode iodométrique [160], dans laquelle des échantillons prélevés périodiquement (200  $\mu$ L) du réacteur pendant la sonolyse sont mélangés dans la cellule en quartz du spectrophotomètre à 1 mL d'iodure de potassium (0.1 M) et 20  $\mu$ L d'heptamolybdate d'ammonium (0.01 M). Le mélange de

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

solutions est laissé durant 5 minutes pendant lesquels les ions iodures ( $I^-$ ) réagissent avec  $H_2O_2$  pour former les ions tri-iodures ( $I_3^-$ ), avant que l'absorbance ne soit mesurée. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lightwave II) à la longueur d'onde maximale correspondant à l'absorbance de  $I_2$  (353 nm ; coefficient d'extinction = 26300 L/mol.cm) [161].

### *II.1.2.3 Quantification du FSM pendant la Dégradation sonochimique*

Toutes les expériences de la dégradation sonochimique du FSM ont été réalisées dans le réacteur ultrasonore caractérisé précédemment. Un volume constant de 300 mL d'eau ultrapure contenant le polluant est adopté pour toutes les expériences. L'analyse quantitative du polluant est réalisée par HPLC (YL9100 HPLC System) en utilisant une colonne Supelcosil LC-18 (4  $\mu$ m dp et 250 x 4,6 mm) et un détecteur UV-vis (YL9120) réglé à 234 nm. La phase mobile acétonitrile/eau, 30/70 (v/v) et 0.1% d'acide formique, est véhiculée en mode isocratique (0,6 mL/min). Pendant la dégradation du furosémide, un dosage du peroxyde d'hydrogène produit par sonolyse est réalisé, pour quantifier au mieux la production d'espèces oxydantes dans le sonoréacteur. conformément au protocole décrit précédemment.

Un analyseur UniTOC-Lab de MembraPure est utilisé pour les mesures du carbone organique total (COT). L'instrument, équipé d'un injecteur automatique, utilise une oxydation UV/persulfate suivie d'une détection infrarouge non dispersive hautement sélective au  $CO_2$ .

## **II.2 Résultats et discussion**

### **II.2.1 Caractérisation du sono-réacteur**

#### *II.2.1.1 Méthode calorimétrique*

Lors de la propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide, une partie de l'énergie acoustique est convertie en chaleur, qui se traduit par l'augmentation de la température du liquide de quelques dizaines de degrés pour une durée de quelques minutes [17,107]. L'évolution de la température en fonction du temps est enregistrée pendant 5 minutes pour une fréquence fixe de 585 kHz à différentes puissances acoustiques, chaque manipulation est répétée trois fois afin de vérifier la répétabilité des résultats. Les résultats obtenus pour une fréquence de 585 kHz sont présentés dans la Figure II.2. Comme le montre la figure, l'évolution de la température en fonction du temps est linéaire pour les trois amplitudes.

La variation de la température est suivie par un thermocouple plongé dans la solution d'eau distillé (300 mL). Pour chaque mesure, le positionnement de la sonde de température dans le

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

réacteur a été conservé. La double enveloppe du réacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. La puissance acoustique dissipée est obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$P_{ac} = m C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{II. 1})$$

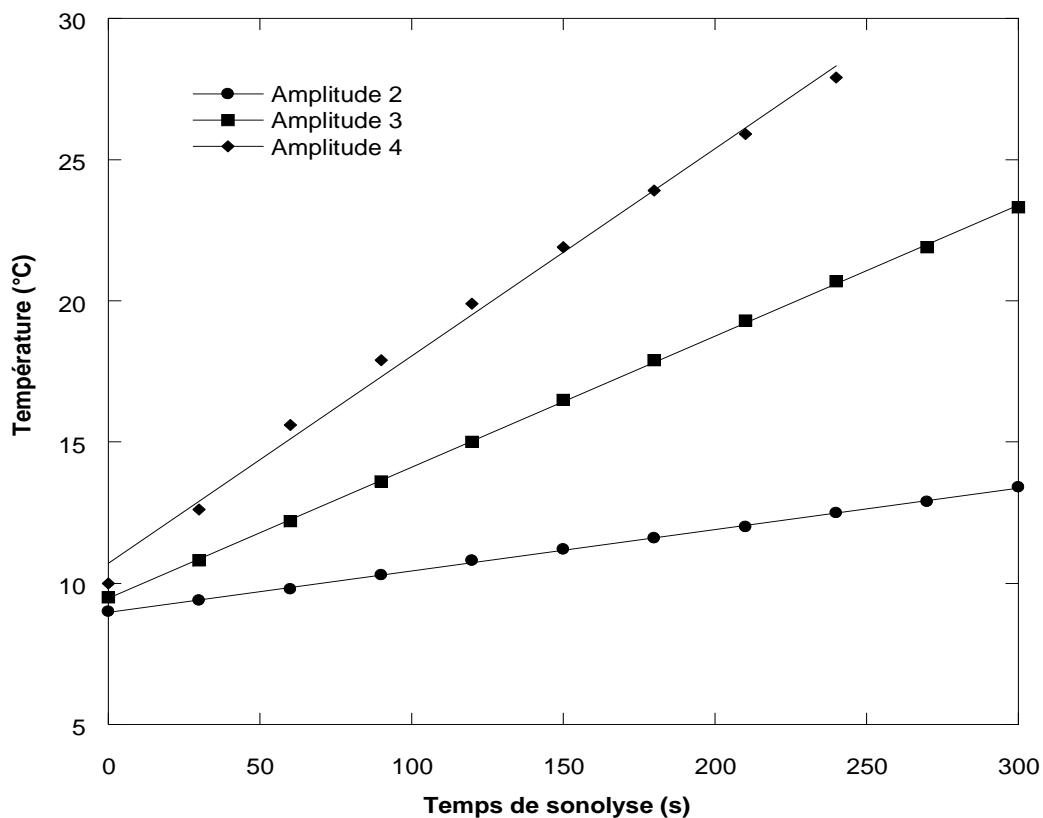
$P_{ac}$  : Puissance acoustique dissipée dans le réacteur (W)

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

$C_p$  : Capacité calorifique massique de l'eau (J/g K)

$T$  : température du milieu (K)

$t$  : temps (s)



**Fig II. 2** : Détermination de la puissance acoustique à 585 kHz pour un volume de 300mL et trois amplitudes.

Le Tableau II.1 résume les différents résultats obtenus à diverses fréquences et amplitudes pour le même volume de 300 mL. Après l'examen de ces résultats, nous constatons que la puissance

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

acoustique dissipée dans la solution est proportionnelle à l'amplitude imposée par le générateur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Méndez-Arriaga et al. [162], Madhavan et al. [163] et Chiha et al. [111] qui suggèrent que la pression et la température dans les bulles sont directement reliées à la puissance acoustique. Hamdaoui et Naffrechoux ont démontré que lorsque la puissance acoustique augmente, l'énergie acoustique transmise au réacteur augmente [164].

**Tableau II. 1** : Puissances acoustiques et intensités ultrasonores déterminées pour diverses fréquences et amplitudes.

Fréquence	585 kHz		860 kHz		1140 kHz	
Amplitudes	Puissance acoustique (W)	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )	Puissance acoustique (W)	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )	Puissance acoustique (W)	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )
<b>Amplitude 2</b>	18,31	0,83	22,95	1,04	27,2118	1,23
<b>Amplitude 3</b>	58,19	2,64	62,4492	2,83	82,5132	3,74
<b>Amplitude 4</b>	94,80	4,3	114,3648	5,19	117,6252	5,33

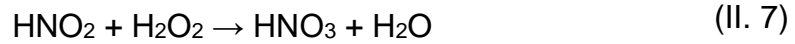
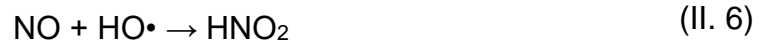
### *II.2.1.2 Méthode conductimétrique*

Lorsque de l'eau pure est irradiée en présence d'air, de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et de l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) sont formés. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces acides comporte une première étape d'oxydation de l'azote moléculaire N<sub>2</sub> par les radicaux HO• et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions II.2 à II.5) [160].



## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

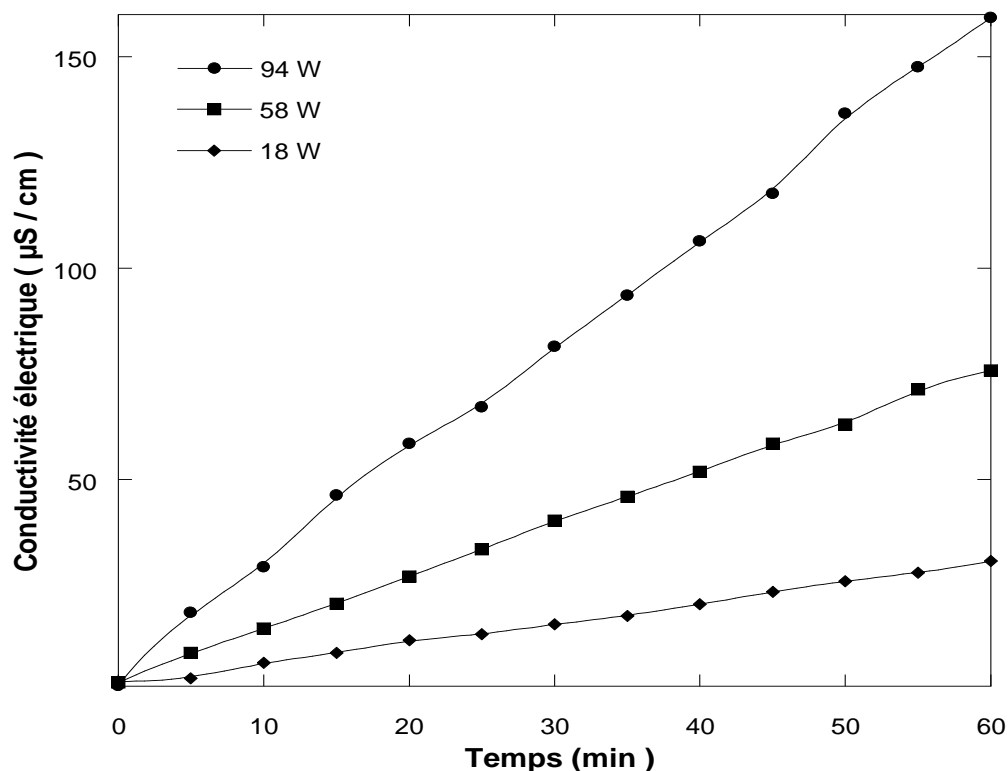
L'oxydation de NO par les radicaux HO• conduit à la formation de l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) (Réaction II.6) qui, à son tour, va être oxydé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour produire de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) (Réaction II.7) [164,165]:



Le but de cette expérience est de suivre la cinétique de formation des acides nitreux et nitrique par la méthode conductimétrique dans un réacteur multifréquences. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser de l'eau ultrapure à une température fixe de  $25 \pm 2$  °C pendant 60 min de sonolyse.

### a) Effet de la puissance acoustique

Un volume de 300 mL d'eau ultrapure est exposé aux ultrasons pendant 60 minutes en utilisant trois puissances acoustiques à une fréquence fixe de 585 kHz. Les résultats de l'effet de la puissance acoustique sur la méthode conductimétrique sont représentés dans la Figure.II.3.



**Fig II. 3 :** Effet de la puissance acoustique sur la variation de la conductivité électrique de l'eau ultrapure en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T =  $25 \pm 2$  °C).

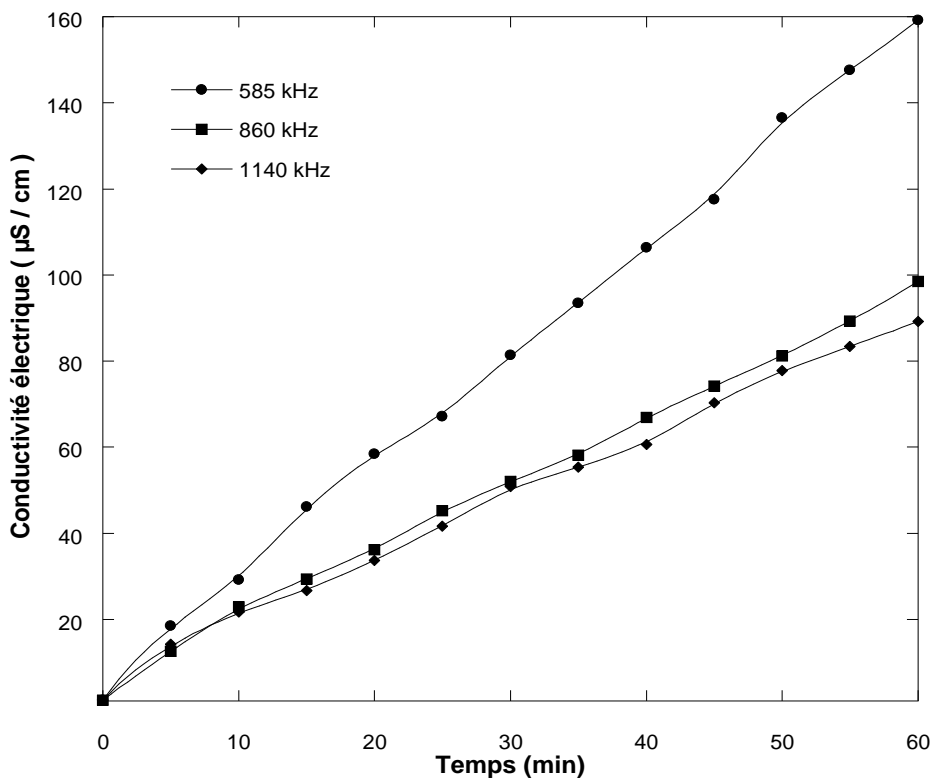
La figure II.3 montre qu'il existe une relation de proportionnalité linéaire entre la conductivité

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

électrique de l'eau et le temps de traitement par ultrasons. On constate, d'une part, que la conductivité électrique de l'eau augmente avec le temps, et d'autre part, que cette conductivité est proportionnelle à la puissance électrique fournie par le générateur : plus l'intensité acoustique augmente plus la conductivité croît rapidement. Cela suggère qu'à des puissances électriques et donc acoustiques élevées, les acides nitreux et nitriques sont formés en plus grandes quantités, ceci a été démontré par Henglein et al. [166].

### b) Effet de la fréquence

L'effet de la fréquence sur la production d'acides nitreux et nitrique est examiné en utilisant la méthode conductimétrique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure.II.4. Les résultats de la Figure II. 4 montrent qu'à 585 kHz, la conductivité électrique mesurée au cours du temps de sonolyse est supérieure à celle obtenue à 860 et 1140 kHz. Cela est dû au fait qu'à une fréquence de 585 kHz, la formation des radicaux hydroxyles et de  $H_2O_2$  qui vont oxyder le  $N_2$  et  $O$  moléculaire lors de la sonolyse de l'eau ultrapure, est plus importante. Les mêmes tendances ont été observées dans le cas de la dosimétrie KI élaborée par Ferkous et al. [145]. A partir de ces résultats, il apparaît clairement qu'à 585 kHz, une production plus importante d'acides nitriques et nitreux est atteinte.





**Fig II. 4** : Effet de la fréquence sur la variation de la conductivité électrique de l'eau ultrapure en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, T = 25±2 °C).

### II.2.1.3 Méthode pH-métrique

Afin de confirmer les résultats obtenus quant à l'effet de la fréquence et de la puissance acoustique sur la production d'acides nitrique et nitreux révélée par la méthode conductimétrique, une méthode pH-métrique est mise en œuvre. L'évolution du pH de l'eau ultrapure au cours de la sonolyse est suivie pendant 40 minutes. La formation des acides nitreux et nitrique fait que le pH de l'eau ultrapure décroît en fonction du temps de sonolyse. La concentration des ions  $H_3O^+$  peut-être calculée en utilisant les équations (II. 8, II. 9).

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (II.10)$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (II. 11)$$

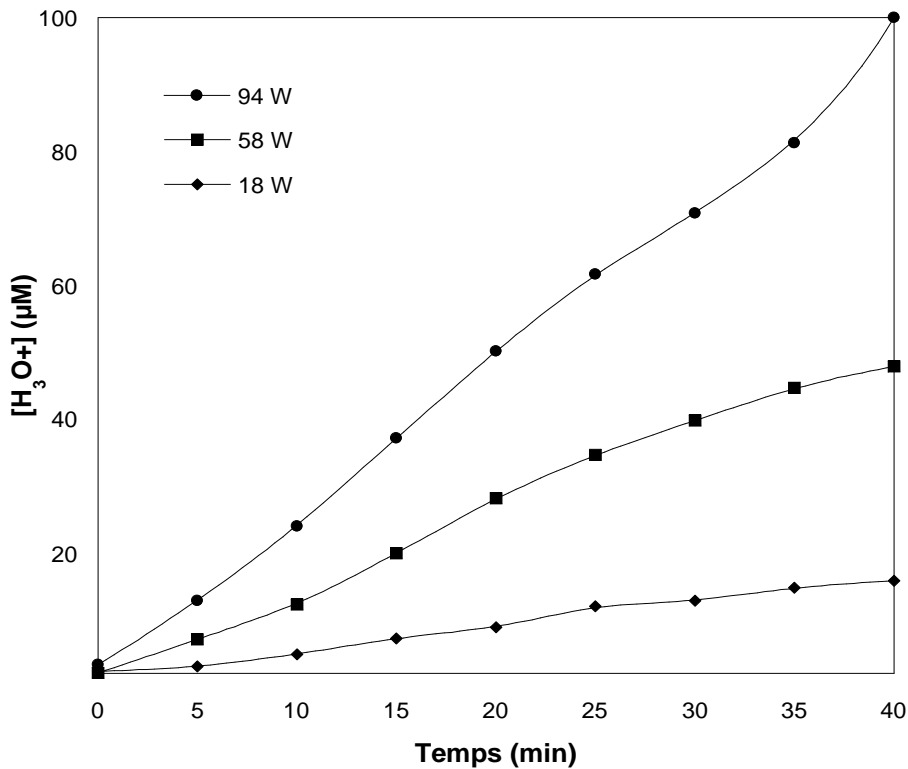
#### a) Effet de la puissance acoustique

L'effet de la puissance acoustique sur l'évolution de la concentration des ions  $H_3O^+$  dans l'eau en fonction du temps de sonolyse est présenté sur la Figure II.5. A partir de cette figure, il apparait clairement que la concentration des ions  $H_3O^+$  varie linéairement en fonction du temps de sonolyse. De plus, pour une fréquence fixe de 585 kHz, la concentration des ions  $H_3O^+$  est proportionnelle à la puissance acoustique.

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (II. 8)$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \quad (II. 9)$$

Selon les résultats présentés dans la figure, l'efficacité sonochimique augmente d'un facteur 3 lorsque la puissance acoustique passe de 58 à 94 W, et d'un facteur 6 lorsqu'elle passe de 18 à 94 W. Ces résultats sont cohérents avec les tendances obtenues par la méthode conductimétrique et sont également en accord avec les résultats obtenus par Ferkous et al. [105]. Dans le cas de la dosimétrie KI et de la production de  $H_2O_2$ , Ferkous et al. [105] ont prouvé que la production sonochimique s'améliore en augmentant la puissance acoustique.

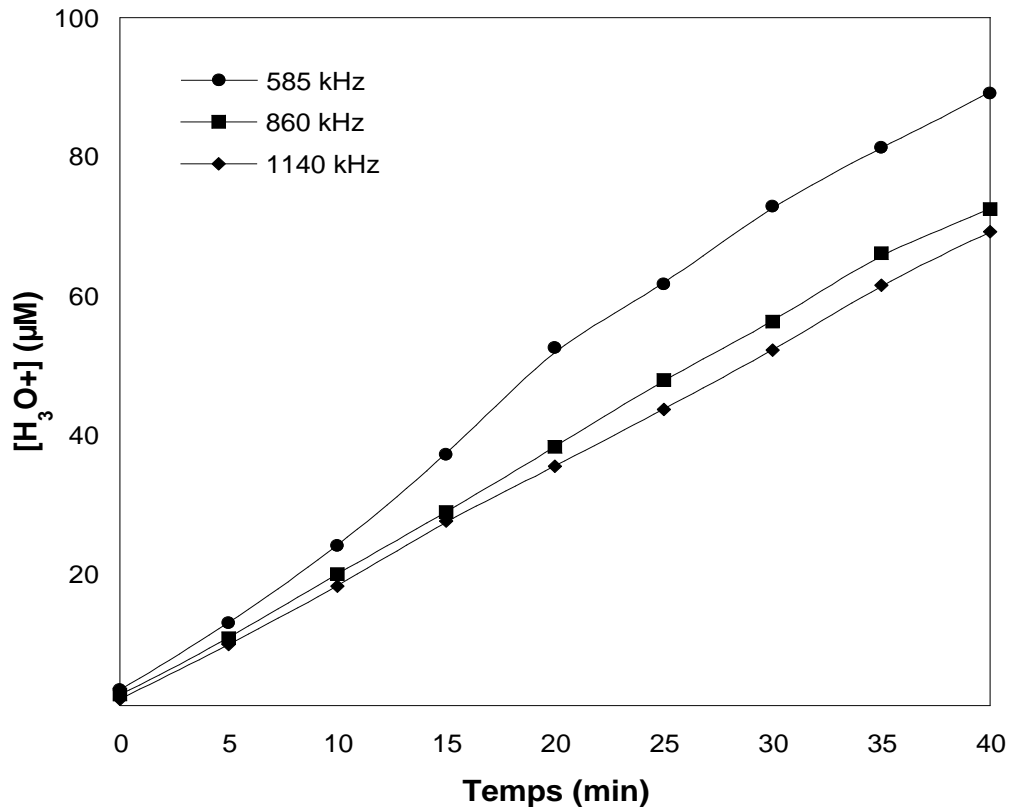


**Fig II. 5 :** Effet de la puissance acoustique sur l'évolution de la concentration des ions  $H_3O^+$  en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz,  $T = 25 \pm 2$  °C).

*b) Effet de la fréquence*

L'effet de la fréquence sur la méthode pH-métrique est également étudié. Un volume de 300 mL d'eau ultrapure est exposé aux ultrasons pendant 40 minutes en utilisant les trois fréquences : 585, 860 et 1140 kHz. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure II.6. Il ressort de cette figure qu'à 585 kHz, la formation d'acide nitreux ( $HNO_2$ ) et d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) est plus importante que celles obtenues à 860 et 1140 kHz.

Les résultats de l'effet de la fréquence révélés par les méthodes conductimétrique et pH-métrique démontrent qu'à 585 kHz, la formation des deux acides nitreux ( $HNO_2$ ) et nitrique ( $HNO_3$ ) est supérieure à celle obtenue à 860 et 1140 kHz, et que le rendement sonochimique obtenu par les deux méthodes à 585 kHz est toujours supérieur à celui obtenu à 860 et 1140 kHz.



**Fig II. 6** : Effet de la puissance acoustique sur l'évolution de la concentration des ions  $H_3O^+$  en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz,  $T = 25 \pm 2$  °C).

#### II.2.1.4 Dosimétrie à l'acide ascorbique

La dosimétrie à l'acide ascorbique (AA) est utilisée comme moyen pour quantifier, indirectement, la production des espèces oxydantes dans le sono-réacteur. Les solutions sont préparées par dissolution de  $10^{-4}$  M d'acide ascorbique dans une solution d'eau ultrapure contenant 0.2 M de NaCl, afin d'assurer la stabilité d'acide ascorbique au cours du temps. Des échantillons sont périodiquement prélevés (environ 1ml) du sono-réacteur au cours de la sonolyse, et sont disposés dans la cellule en quartz du spectrophotomètre. L'absorbance d'acide ascorbique au cours de la sonolyse a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lightwave II) à une longueur d'onde de 261 nm. La consommation d'acide ascorbique est suivie pendant 60 min de sonication. La quantité d'acide ascorbique décroît linéairement en fonction du temps.

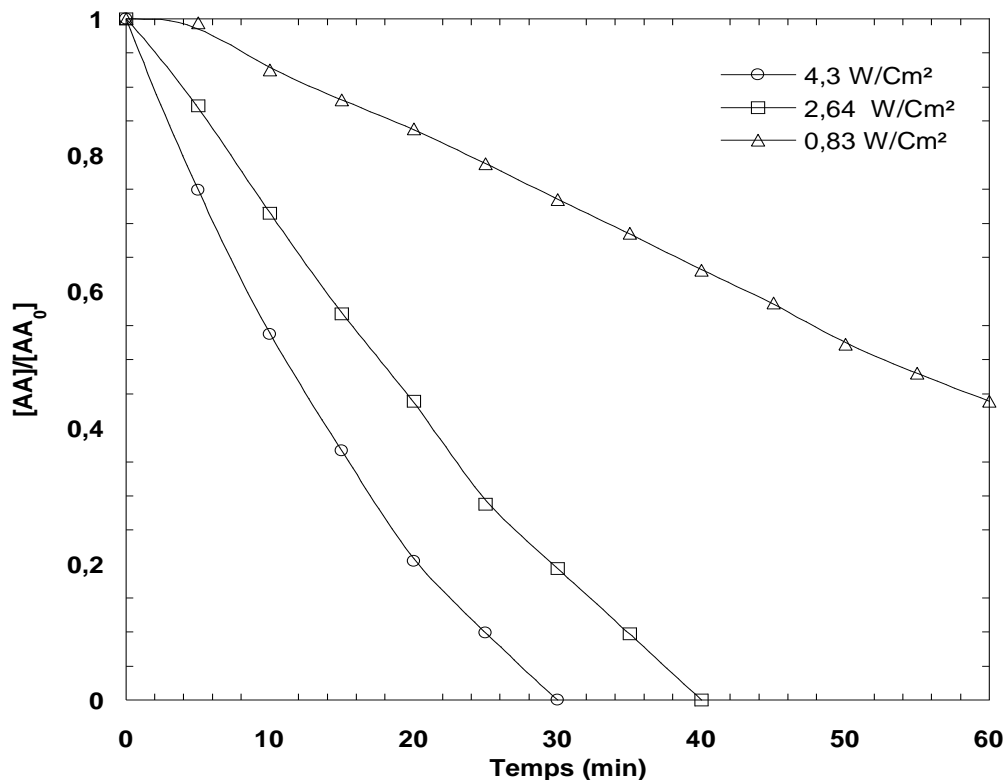
##### a) Effet de la puissance acoustique

L'effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie d'acide ascorbique à 585 kHz est examiné.

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.7. La figure indique que la variation de la concentration d'AA pendant le temps d'irradiation est linéaire et présente une cinétique d'ordre zéro. Les résultats obtenus montrent clairement que l'augmentation de la puissance acoustique de 18 à 94 W a conduit à un accroissement significatif de la quantité d'AA consommé avec une consommation maximale observée à 94 W.

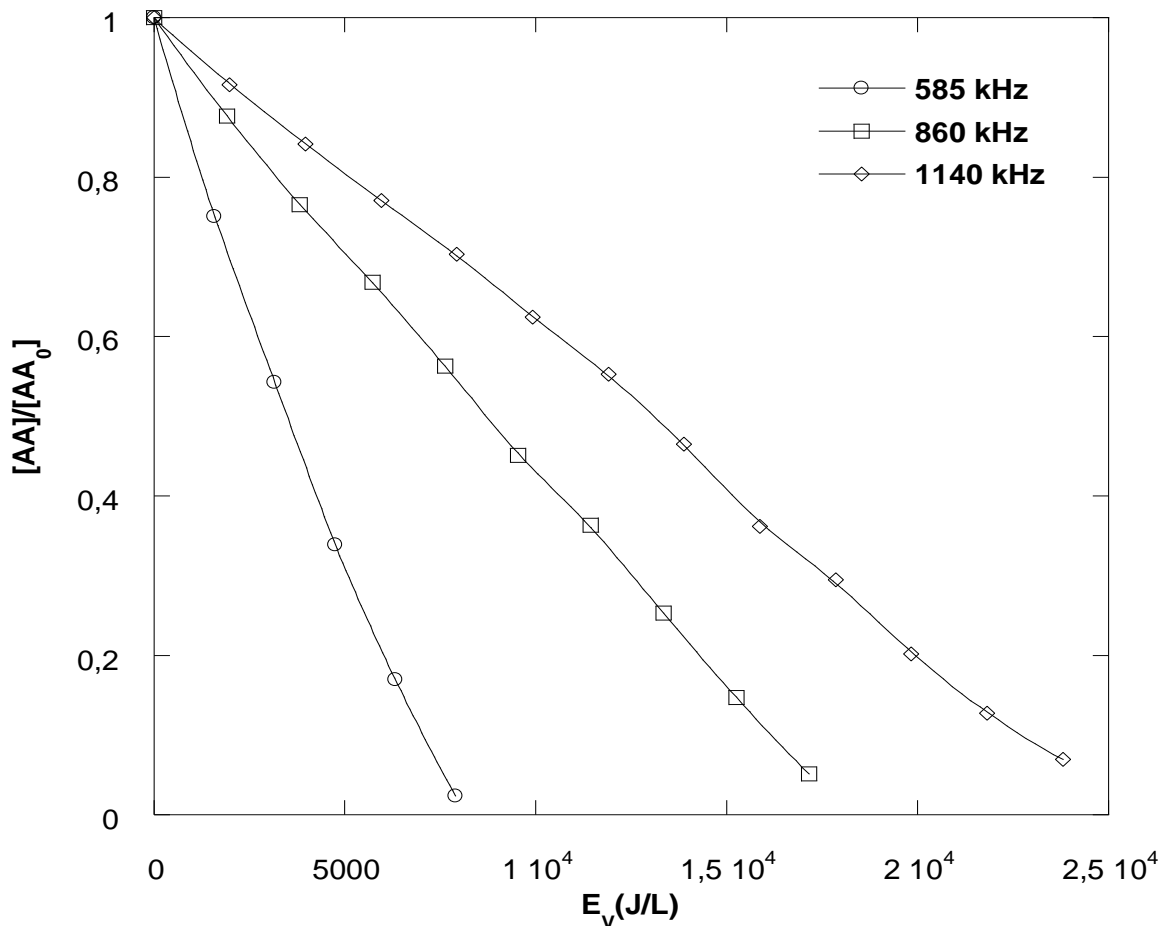
L'augmentation de la consommation d'acide ascorbique avec la puissance acoustique peut être expliquée par un accroissement du nombre de bulles de cavitation actives. Lorsqu'une puissance acoustique élevée est appliquée, les bulles de cavitation sont exposées à des dépressions très fortes lors des cycles d'expansion, et à des compressions très importantes lors des cycles de compression. Lors de l'implosion, l'énergie accumulée est convertie en partie en réaction chimique. La durée de l'implosion, la température et la pression générées sont liées à l'intensité ultrasonore, et les implosions sont d'autant plus violentes que l'intensité acoustique est élevée [167]. Ceci conduit à une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles pendant l'implosion, ce qui augmente la vitesse de production de  $H_2O_2$  dans la solution, due à son tour à l'accentuation de la réaction de recombinaison des radicaux hydroxyles formés pendant la dégradation de l'AA.



**Fig II. 7 :** Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie d'AA en fonction du temps de sonolyse (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).

*b) Effet de la fréquence*

L'influence de la fréquence des irradiations ultrasonores sur la dosimétrie à l'acide ascorbique est examinée. Un volume de 300 mL d'eau ultrapure contenant  $10^{-4}$  M d'acide ascorbique et 0.2M NaCl est irradié pendant 60 minutes en utilisant trois fréquences : 585, 860 et 1140 kHz à une puissance acoustique de 94 W. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de profil C/C<sub>0</sub> d'AA en fonction de l'énergie volumique dans la Figure II.8. D'après cette figure, la consommation d'AA est significativement plus rapide à 585 kHz, comparé à celles obtenues à 860 et 1140 kHz.



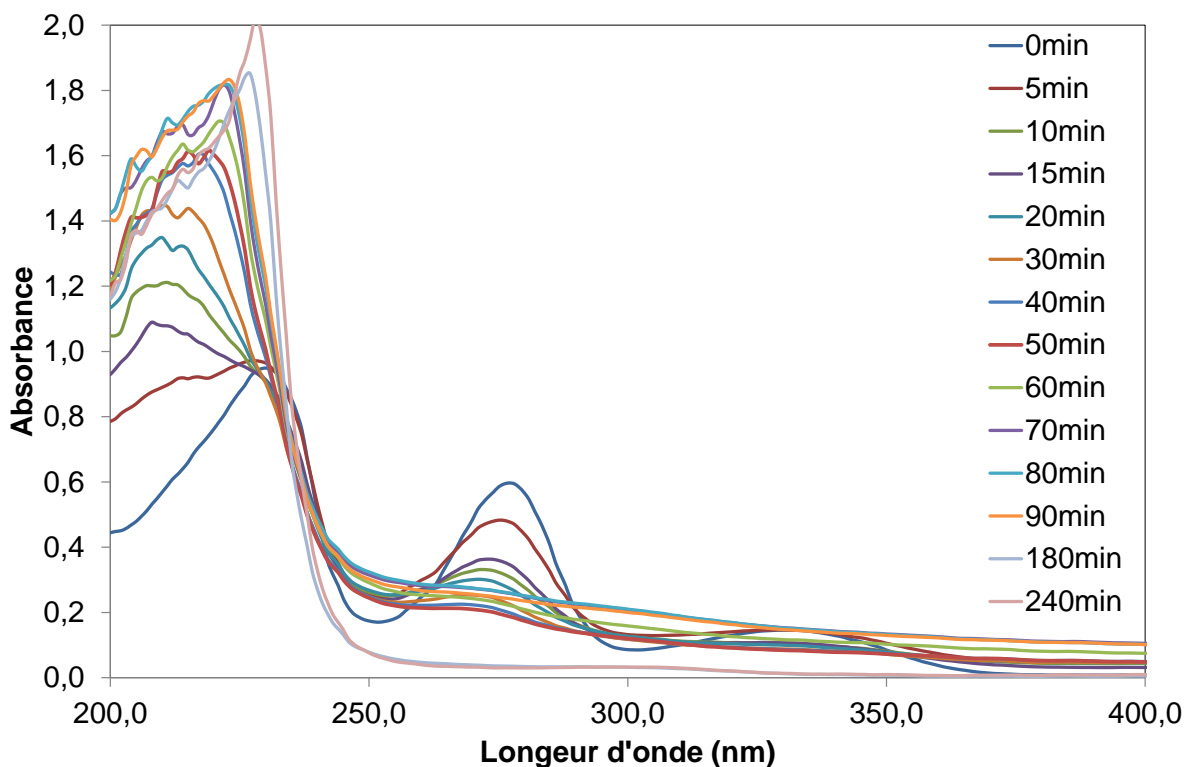
**Fig II. 8 :** Effet de la fréquence sur la consommation de l'acide ascorbique (Conditions : volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz, T = 25±2 °C).

## II.2.2 Sonolyse du furosémide

### II.2.2.1 Evolution du spectre UV-vis durant la sonolyse

L'évolution du spectre d'absorption UV-vis de la solution de furosémide exposée aux ultrasons est suivi pendant 240 min à partir d'une concentration initiale de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , à une fréquence de 585 kHz et une intensité acoustique de  $4,3 \text{ W.cm}^{-2}$ . Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure II.9. A partir de ces spectres, il apparaît qu'avant l'oxydation, le spectre d'absorption du furosémide dans l'eau est caractérisé par la présence de trois bandes dans la région de l'ultraviolet situées à 224, 277 et 333 nm, respectivement. Après une période de sonolyse, ces bandes d'absorption caractéristiques diminuent en intensité et subissent une modification de leurs formes. Il est important de noter que l'absorbance aux pics à 278 et 333 diminue avec l'augmentation du temps de sonication.

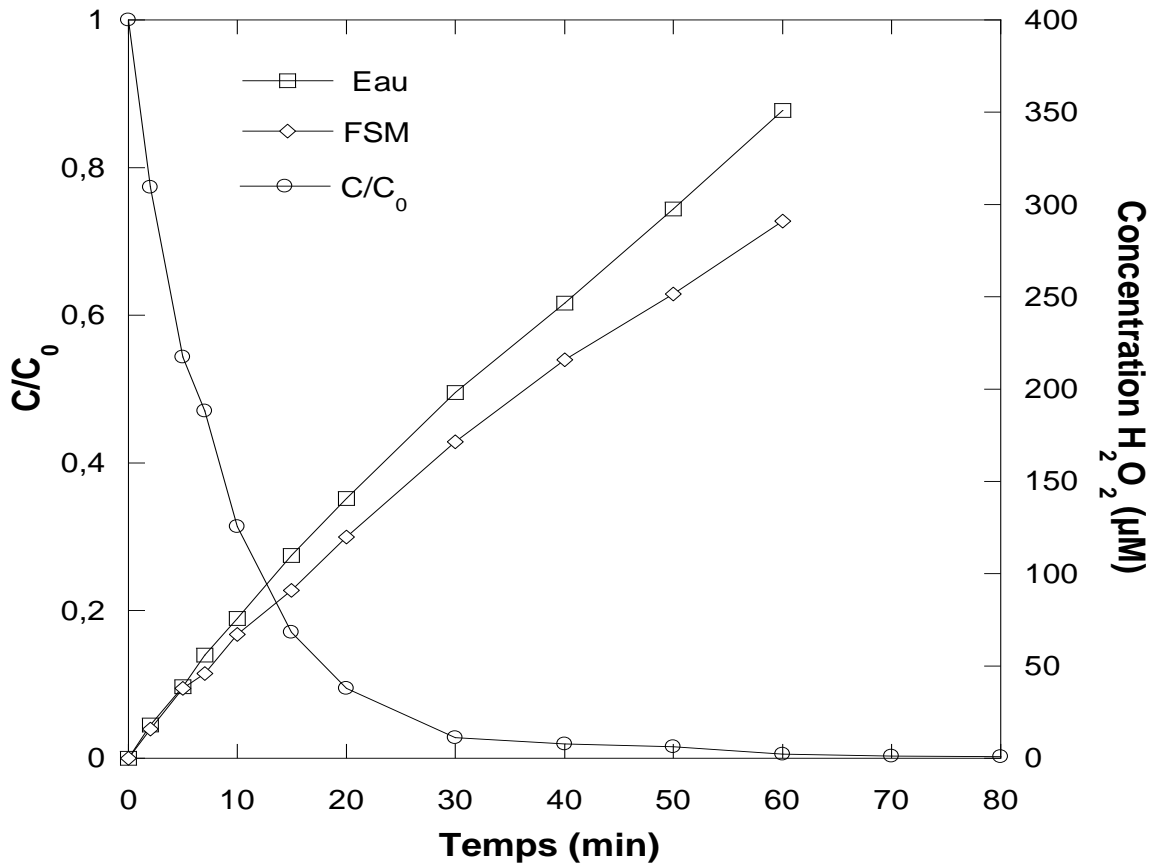
Ceci indique que la structure du furosémide est modifiée durant le traitement sonochimique et qu'une formation de sous-produits a lieu.



## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

**Fig II. 9** : Evolution du spectre UV-Visible du FSM durant le traitement ultrasonore (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale du FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : ±25°C, pH ~ 5.12, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>).

L'effet de l'irradiation ultrasonore à 585 kHz et à une intensité de 4.3 W.cm<sup>-2</sup> sur la concentration du furosémide, ayant une concentration initiale de 10 mg.L<sup>-1</sup> à pH naturel est représenté dans la Figure II. 10. La sonolyse aboutit à une réduction exponentielle de la concentration du FSM. En outre, le traitement par sonolyse conduit, en parallèle, à la formation du peroxyde d'hydrogène qui est libéré dans la solution à des vitesses plus faibles que celle obtenue dans l'eau ultrapure aérée. La recombinaison des radicaux hydroxyles à l'interface de la bulle permet la formation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ce dernier est utilisé comme un moyen de quantification des radicaux HO• sous les ultrasons [168]. Compte tenu du caractère hydrophobe du furosémide, de sa non-volatilité et de sa haute solubilité en milieu acide [169,170], il peut être dégradé en réagissant avec les radicaux HO• présent à l'extérieur ou à l'interface de la bulle de cavitation. Cette affirmation est étayée par les résultats représentés dans la Figure II.10. La vitesse de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus faible dans la solution du FSM que dans l'eau pure, ce qui signifie qu'une proportion des radicaux hydroxyles réagit avec les molécules du FSM dès l'effondrement des bulles de cavitation.

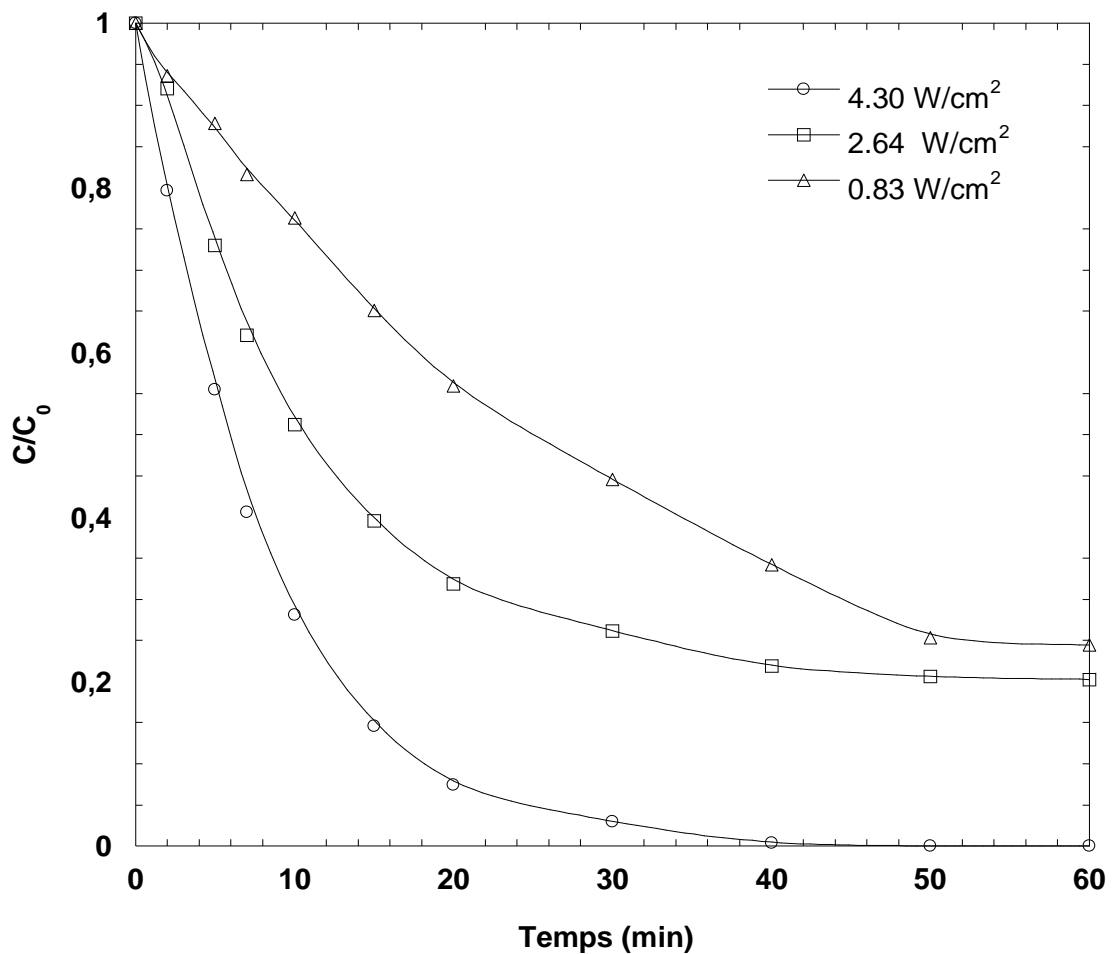


**Fig II. 10** : Cinétique de dégradation du FSM et la formation de  $H_2O_2$  en présence et en absence du FSM (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale du FM :  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , température :  $\pm 25^\circ C$ , pH  $\sim 5.12$ , fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :  $4.3 \text{ W.cm}^{-2}$ ).

### II.2.2.2 Effet de la puissance acoustique

L'effet de l'intensité acoustique dans la gamme de  $0.83$  à  $4.3 \text{ W.cm}^{-2}$  sur la dégradation sonochimique du FSM à une fréquence ultrasonore de 585 kHz a été examiné. Les résultats sont présentés sur la Figure II.11. Il ressort clairement de ces résultats que l'augmentation de l'intensité acoustique de  $0.83$  à  $4.3 \text{ W.cm}^{-2}$  amène à une importante amélioration de la cinétique de dégradation sonochimique du FSM. Kanthale et al. [171] ont démontré que la quantité d'énergie transmise au réacteur augmente lorsque l'intensité acoustique augmente, ce qui engendre une cinétique de dégradation du polluant plus rapide due à la concentration élevée des radicaux hydroxyles libérés dans la solution.





**Fig II. 11** : Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique du FSM (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, fréquence : 585 kHz, température : 25°C, pH : 5,2 (naturel)).

L'intensité acoustique est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante. Lorsque la puissance augmente, l'intensité augmente aussi. L'augmentation de l'intensité acoustique signifie l'augmentation de l'amplitude acoustique qui engendre à son tour un effondrement plus violent des bulles de cavitation. Ceci explique l'effet bénéfique de l'augmentation de l'intensité acoustique sur la cinétique de dégradation du FSM observée dans la Figure II.9.

Une simulation numérique quantitative détaillée de l'effet de l'amplitude acoustique sur la production du radical HO• est rapportée par Merouani et al. [172]. Ces auteurs ont démontré qu'avec l'accroissement de l'amplitude acoustique, le rapport d'expansion de la bulle ( $R_{max}/R_0$ ) augmente (où  $R_{max}$  est le rayon maximal de la bulle,  $R_0$  est le rayon initial de la bulle) conduisant à une plus grande quantité de vapeur d'eau piégée dans la bulle de cavitation lors de

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

l'effondrement. Aussi, le rapport de compression de la bulle ( $R_{max}/R_{min}$ ) est proportionnel à l'amplitude acoustique, ce qui résulte en des températures plus élevées dans la bulle ( $R_{min}$  est le rayon minimal de la bulle lors de l'effondrement). Par conséquent, l'augmentation simultanée de la quantité de vapeur d'eau piégée et de la température d'effondrement de la bulle favorise la formation des radicaux libres, qui sont essentiellement produits par dissociation des molécules de vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle [145].

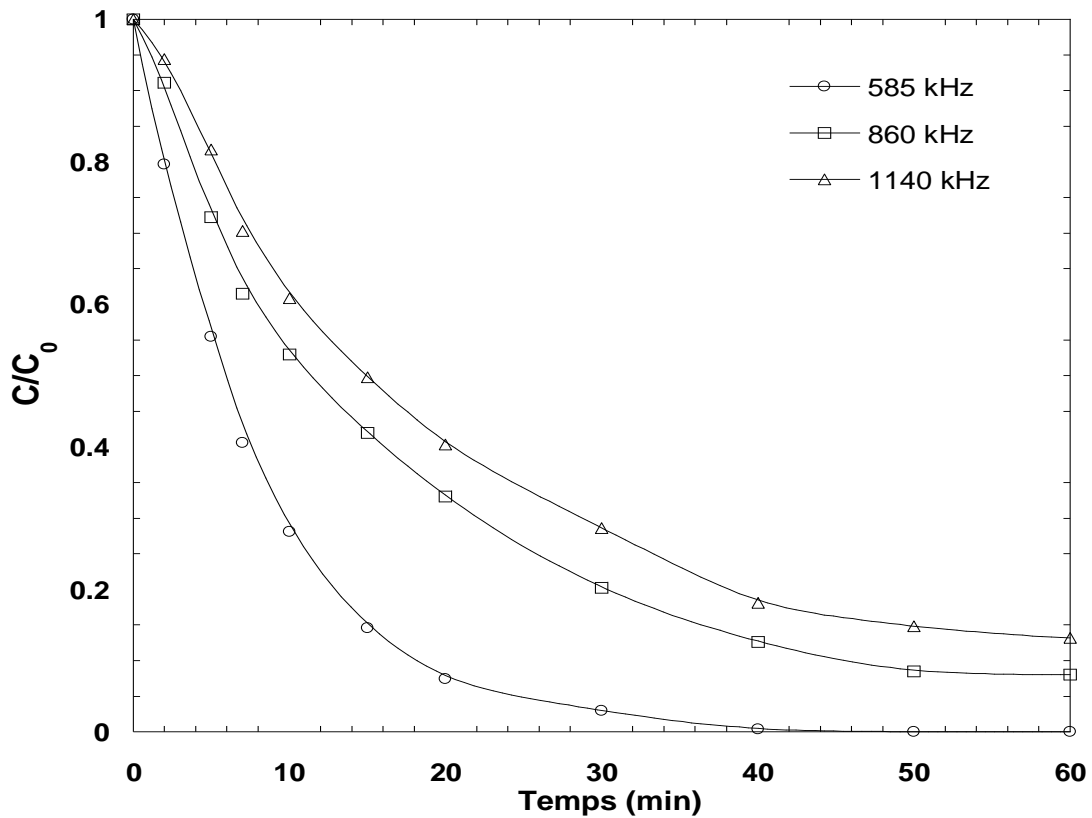
### II.2.2.3 Effet de la fréquence

L'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique du FSM est examiné en utilisant trois fréquences ultrasonores : 585, 860 et 1140 kHz. La Figure II.12 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique du FSM à partir d'une concentration initiale de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Les résultats illustrés sur cette figure démontrent que la vitesse initiale de dégradation du polluant diminue avec l'augmentation des fréquences de 585 à 1440 kHz. Il est donc conclu qu'à de très hautes fréquences acoustiques, le procédé de dégradation devient moins efficace. De même, la vitesse initiale de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau pour les trois fréquences a été examinée et les résultats sont regroupés dans le Tableau II.2. Il est constaté que plus la fréquence ultrasonore augmente, plus la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène diminue.

**Tableau II. 2** : Vitesses initiales de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau distillée et de dégradation du FM durant le traitement ultrasonore à différentes fréquences.

Fréquence (kHz)	585	860	1140
Vitesse de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µM/ min)	3,92	2,93	2,6
Vitesse initiale de dégradation du FSM (mg/L min)	0,32	0,24	0,21

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau



**Fig II. 12 :** Effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique du FSM (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25°C, pH : 5,2 (naturel), intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>).

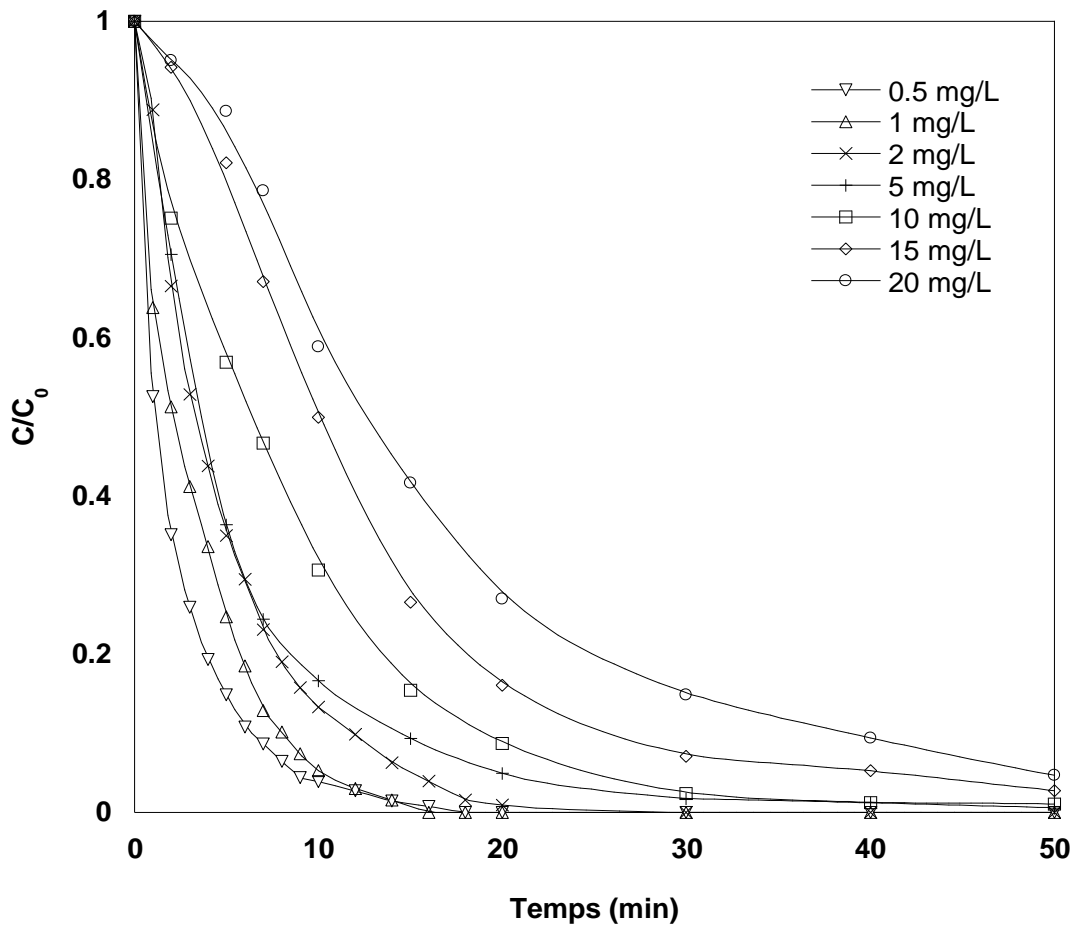
Les résultats de la Figure II.12 montrent que la dégradation sonochimique du FSM à 585 kHz est meilleure que celles obtenues à 860 et 1140 kHz. Il existe deux principaux facteurs qui sont affectés par cette variation de la fréquence ultrasonore : le rendement d'une bulle unique et le nombre de bulles actives. Une fréquence de 585 kHz donne plus de temps à la bulle de cavitation de se développer, ce qui mène à des rapports d'expansion et de compression plus élevés. Par conséquent, l'implosion est plus forte et génère des températures plus élevées, ce qui accélère la dissociation des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène en radicaux libres. En contrepartie, à des fréquences plus élevées, le temps d'effondrement des bulles est plus court et la température à l'intérieur de la bulle diminue. Ces conditions, de temps d'effondrement et de température entraînent une dissociation plus faible des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène, diminuent la vitesse de production des radicaux hydroxyles dans la bulle. Les résultats obtenus de l'effet de la fréquence sur la dégradation du FSM sont également cohérents avec la littérature. Brotchie et al. [173] ont également rapporté que la taille moyennes des bulles diminue

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furoséide dans l'eau

à mesure que la fréquence ultrasonore augmente, ce qui est équivalent à ce que Merouani et al. [172] ont démontré par des études numériques. Ces derniers ont démontré que le nombre de bulles actives augmente significativement avec l'augmentation de la fréquence dans l'intervalle 585 à 1140 kHz. Cependant, l'augmentation du nombre de bulles ne peut pas compenser le faible rendement de production des espèces oxydantes d'une bulle unique à des fréquences plus élevées, ce qui se traduit par des vitesses de formation de peroxyde d'hydrogène plus faibles aux hautes fréquences. Pétrier et al. ont examiné la production sonochimique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [174] et la dégradation du phénol et du bisphénol A [175] et des chlorophénols [160] à différentes fréquences dans la gamme 200-800 kHz. Ils ont trouvé que l'efficacité de la réaction sonochimique, autrement dit, la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la dégradation des polluants, diminue avec l'augmentation de la fréquence des ultrasons. Ainsi, les résultats obtenus pour l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique du FSM sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

### *II.2.2.4 Effet de la concentration initiale*

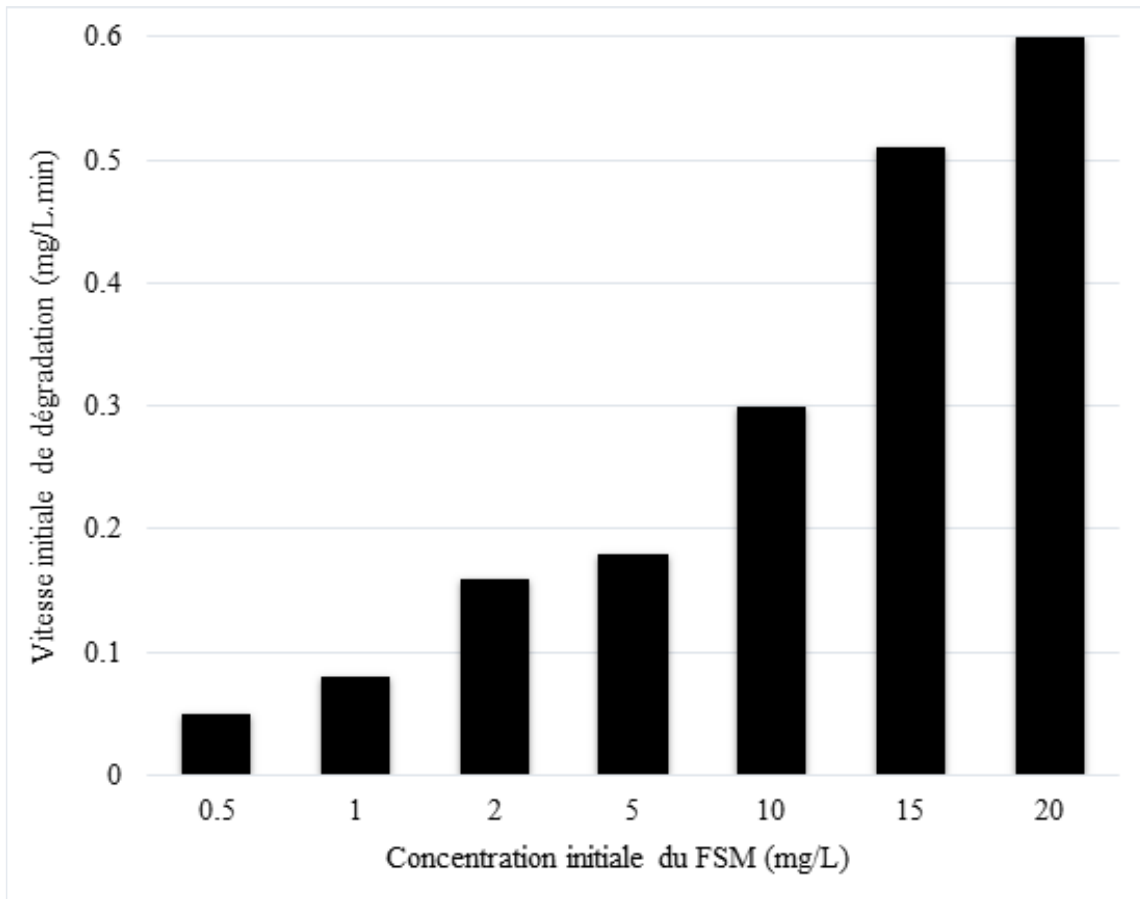
Des essais de dégradation du FSM sont effectués en utilisant diverses concentrations initiales de 0,5, 1, 2, 5, 10, 15 et 20 mg.L<sup>-1</sup>, alors que la fréquence, la puissance acoustique et le pH de la solution sont maintenues constants à 585 kHz, 94,8 W et 5,12, respectivement. La Figure II.13 présente les profils C/C<sub>0</sub> du FSM en fonction du temps résultant des différents essais. La variation de la concentration du FSM avec le temps indique une diminution exponentielle assimilable à une cinétique du pseudo-premier ordre. Après 20 minutes de sonication, le FSM a été complètement éliminé pour des concentrations initiales faibles de 0,5 et 1 mg.L<sup>-1</sup>. Des pourcentages d'élimination moins importants de l'ordre de 98%, 95%, 92%, 80% et 70% sont obtenus pour C<sub>0</sub> = 2, 5, 10, 15 et 20 mg.L<sup>-1</sup>, respectivement. Comme indiqué sur la figure II.13, la cinétique de dégradation du FSM est inversement proportionnelle à la concentration initiale du polluant. En outre, l'évolution de la vitesse initiale de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale du FSM est représentée dans la Figure II.14. D'après la figure, Il est remarqué que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale jusqu'à atteindre un palier à 20 mg.L<sup>-1</sup> de FSM. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de la dégradation du BPA [175] phénoxyéthanol [112] et 4-Cyp [111].



**Fig II. 13 :** Cinétique de dégradation du FSM à différentes concentrations initiales de substrat (Conditions : volume : 300 mL, concentrations initiales de FSM 0.5-20 mg.L<sup>-1</sup>, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel)).

Torres et al. [176] ont montré, par la mesure de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formé à différentes concentrations initiales de polluant, que toute augmentation de la concentration initiale du soluté augmenterait la probabilité de l'attaque de la molécule polluante par les radicaux hydroxyles. Cependant, La dégradation sonochimique des composés non-volatiles, tels que le FSM, dépend de deux principaux paramètres : la quantité de radicaux hydroxyles générés et la concentration du substrat présent dans la solution et accumulé à l'interface de la bulle de cavitation.

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau



**Fig II. 14** : Effet de la concentration initiale du FSM sur la vitesse initiale de dégradation sonolytique (conditions :  $V = 300$  mL,  $f = 585$  kHz,  $PA = 94,8$  W,  $T = 25 \pm 2$  °C,  $pH \sim 5,12$ ).

Le FSM présente une faible solubilité dans l'eau et son coefficient de partage octanol/eau vaut 2.03 [169]. Il peut donc être éliminé en réagissant avec les radicaux hydroxyles à l'interface de la bulle de cavitation. Pour des faibles concentrations en FSM, la dégradation s'effectue loin de la surface de la bulle, où la probabilité d'attaque des molécules du médicament par les radicaux  $HO^*$  reste faible, ce qui se traduit par de faibles vitesses initiales de dégradation. Par contre, pour des concentrations élevées en FSM, la dégradation se fait au niveau de l'interface bulle/solution où la teneur en radicaux hydroxyles est élevée, ce qui favorise la réaction entre les radicaux hydroxyles et les molécules de FSM. Il en résulte que, la cinétique de dégradation du FSM, molécule non-volatile, dépend des concentrations du polluant et des radicaux  $HO^*$  existant à la fois dans la solution et à l'interface de la bulle de cavitation (où la concentration des  $HO^*$  est maximale) [106,164].

*II.2.2.5 Effet du pH de la solution*

Dans le traitement des eaux usées, un paramètre crucial est le pH de la solution car le pH modifie le degré d'ionisation de la molécule organique, qui prend différentes formes en fonction de ses fonctions ionisables. Dans ce contexte, l'influence du pH initial sur la dégradation sonochimique du FSM a été étudiée, en réalisant des expériences de dégradation sonochimique du FSM à différentes valeurs de pH initial. Le pH a été ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

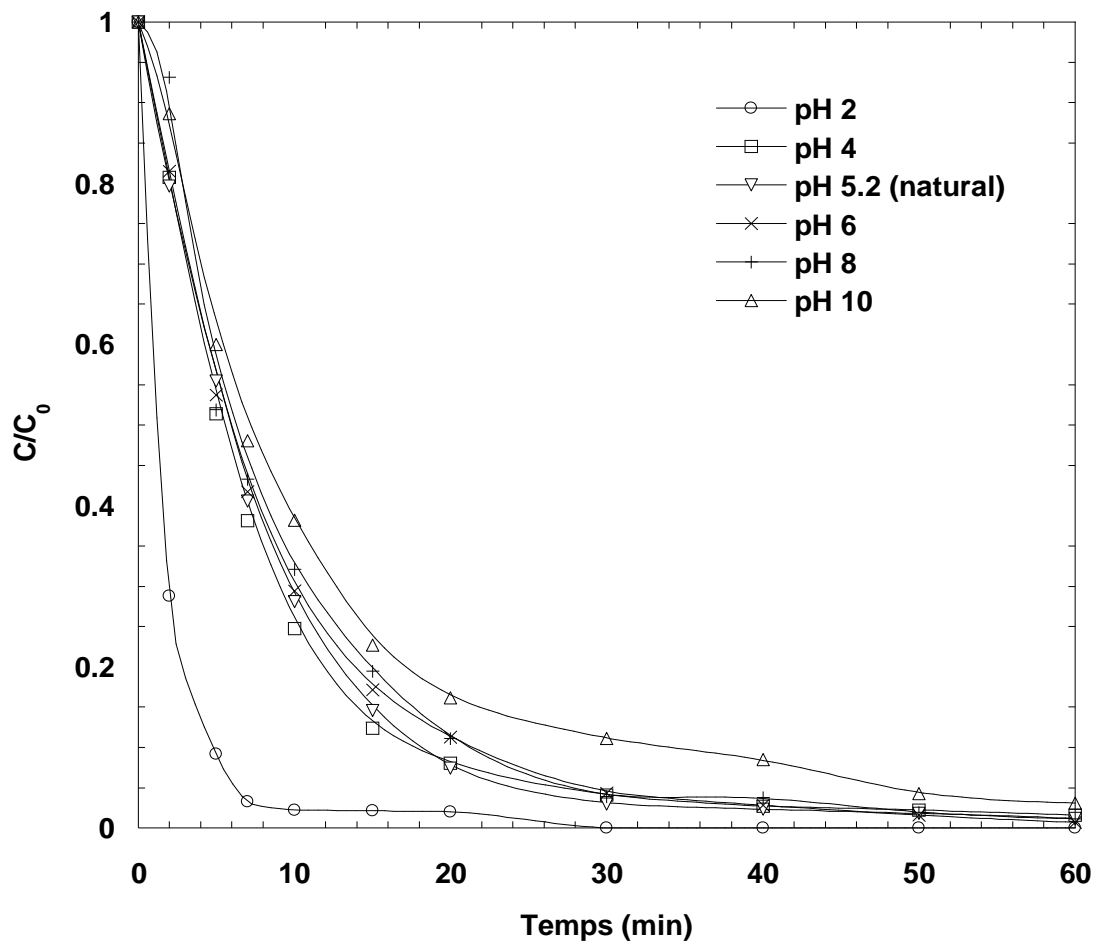
La Figure II.15 présente l'effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique du FSM pour des valeurs allant de 2 à 10 à une concentration initiale du polluant de 10 mg.L<sup>-1</sup>, une température de 25 ± 2 °C, une fréquence de 585 kHz, une intensité acoustique de 4,3 W.cm<sup>-2</sup> et un volume de 300 mL. De la Figure II.15, il est constaté qu'à des pH très acides (pH 2), l'élimination sonochimique totale du FSM est achevée après 30 minutes de sonication. La dégradation du polluant diminue progressivement avec l'augmentation du pH dans la gamme 2 à 10. Le Tableau II.3 résume les variations des vitesses initiales de dégradation avec le pH de la solution dans les mêmes conditions expérimentales. A un pH de 2, la vitesse initiale de dégradation du FSM est 1,12, 1,15, 1,18 et 1,31 fois supérieure à celles observées à pH 4, 6, 8 et 10, respectivement.

**Tableau II. 3** : Vitesse initiale de dégradation sonochimique du FSM à différents pH initiaux de la solution pour les mêmes conditions expérimentales de la figure II.15.

pH initial	2	4	5,12	6	8	10	
<b>Vitesse initiale de dégradation (mg/L min)</b>	0,86	0,769	0,753	0,745	0,727	0,656	Le FSM possède

de un pKa de 3,8 rapporté par Cruz et al [177]. A des pH inférieurs au pKa (pH 2), la dégradation sonochimique du FSM est maximale, cette situation peut être expliquée par le changement au niveau de la structure chimique de la molécule qui prend sa forme protonée à des pH très acides, ce qui se traduit par des vitesses de dégradation plus élevées. En revanche, dans le cas où le pH > pKa (4 à 10), la dégradation est plus lente car la molécule prend sa forme déprotonée.

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau



**Fig II. 15 :** Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique du FSM (Conditions : volume : 300mL, concentration initiale : 10 mg/L, température : 25 °C, pH :2-10, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :4,3 W/cm<sup>2</sup>).

Comme la forme protonée et plus hydrophobe que la forme déprotonée. La molécule du FSM, à un pH plus bas (pH 2) se déplace à l'interface bulle-liquide, où la concentration des radicaux hydroxyles est plus importante que dans la solution, ce qui engendre une dégradation plus rapide. A des pH moins acides (4 à 10), la molécule prend sa forme déprotonée, son caractère hydrophobe devient alors faible, ce qui déplace la zone de réaction au sein de la solution, où seulement ~ 10% des radicaux hydroxyles formés dans les bulles de cavitation peuvent être éjectés [178], ce qui explique l'obtention d'une vitesse de dégradation inférieure à celle obtenus dans les milieux plus acides.



### II.2.2.6 Effet des gaz de saturation

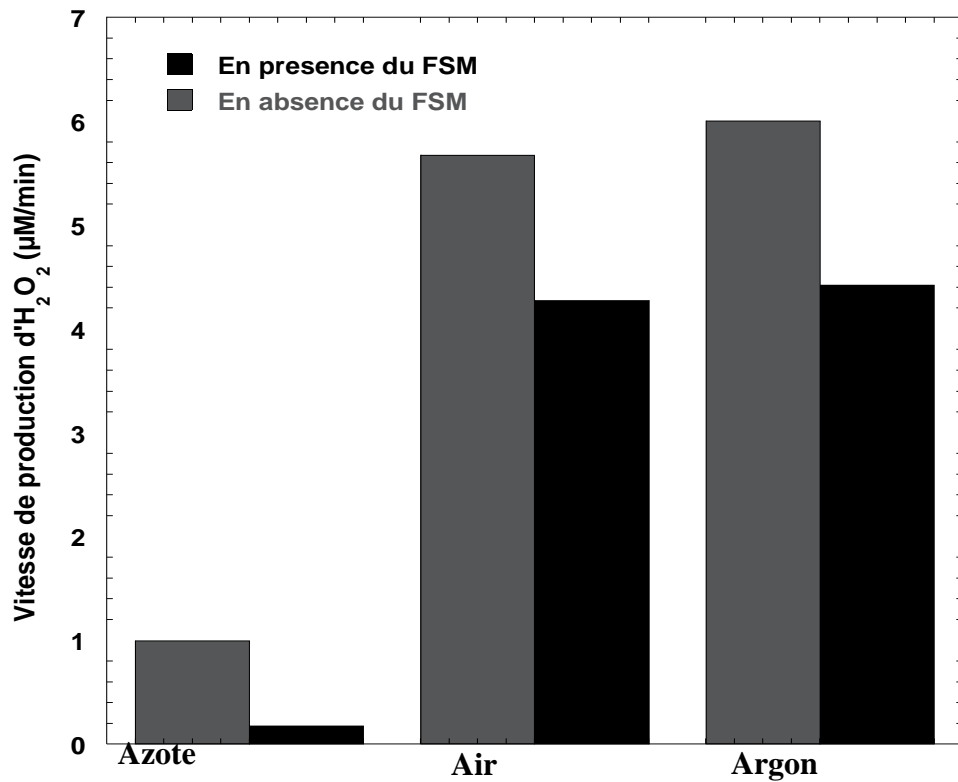
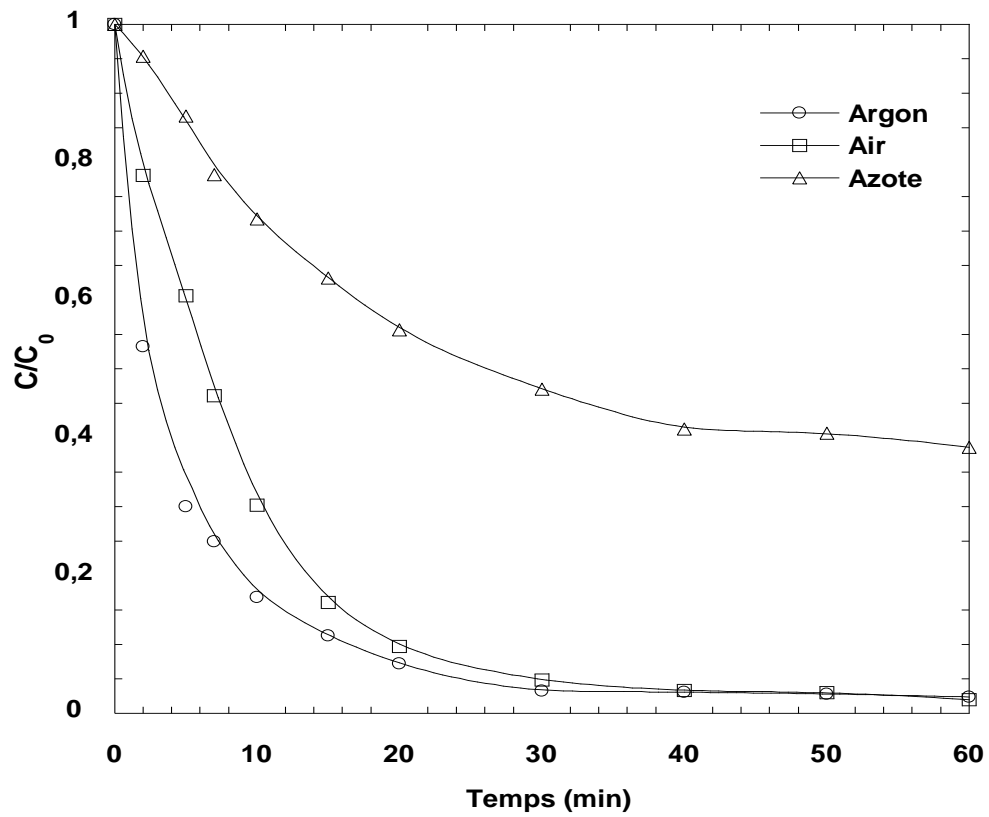
Pour étudier l'effet de gaz de saturation sur la dégradation sonochimique du FSM, des gaz de différentes natures ont été utilisés durant le traitement ultrasonore de 10 mg/L à une fréquence de 585 kHz et une intensité acoustique de 4,3 W/cm<sup>2</sup>. La Figure II. 16 (a) représente les résultats des expériences effectuées sous trois gaz : argon, air et azote. Comme le montre la figure, la cinétique de dégradation la plus rapide a été atteinte sous argon suivi par l'air puis par l'azote. Un profil similaire de vitesse initiale de dégradation de polluants organiques non volatils en présence de différents gaz de saturation a été obtenu par Goel et al. [178] et Guzman et al [179]. Kerboua et al. [135] ont examinés numériquement les mécanismes par lesquels la nature des gaz dissous à savoir l'argon, l'air et l'azote, peuvent influencer la cinétique de formation sonochimique d'hydrogène. Ils ont rapporté que la température de la bulle dépend, d'une part, de la capacité calorifique spécifique du gaz saturant, et d'autre part, de sa conductivité thermique  $\lambda$ . Plus le rapport polytropique  $\gamma = C_p/C_v$  est élevé, plus la température attendue est importante, et plus la conductivité thermique  $\lambda$  du gaz est élevée, plus la perte de chaleur par conduction est importante et plus la température atteignable est faible. Théoriquement, l'argon présente le rapport polytropique  $\gamma$  le plus élevé ( $\gamma_{Ar} = 1,67$ ,  $\gamma_{N_2} = 1,40$ ,  $\gamma_{air} = 1,40$ ) et la conductivité thermique la plus faible ( $177 \times 10^{-4}$ ,  $262 \times 10^{-4}$ ,  $240 \times 10^{-4}$  W/m.K, respectivement) [18].

De plus, l'argon est totalement inerte et ne réagit pas avec les autres espèces présentes dans la bulle, ce qui explique son effet bénéfique sur la dégradation sonochimique du FSM. Des résultats similaires de l'effet bénéfique de l'argon sur l'activité sonochimique ont été rapportés par Waynemt et Casadonte [180] et Kohno et al. [181].

La Figure II.16 (b) présente la vitesse de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en absence et en présence du FSM sous argon, air et azote. Sous l'argon pur, il est constaté que la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a considérablement augmenté comparée au cas de saturation par l'air, qui est à son tour équivalent à une association de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> (21%, 79%, respectivement). La saturation par l'azote, quant à elle, conduit à la cinétique de formation de peroxyde d'hydrogène la plus lente. L'explication avancée précédemment sur la base du coefficient polytropique faible et de la conductivité thermique se voit confirmé, en plus du mécanisme réactionnel impliquant la dissociation du gaz réactif, l'azote dans ce cas. Ainsi, l'azote a tendance à piéger l'atome O et conduit à la formation d'acide nitrique [182]. Mead et al [183] ont rapporté que lors de la

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

sonolyse de l'eau saturé en azote, la formation d'acide nitrique est préférentielle. Ce dernier interfère avec le peroxyde d'hydrogène en ralentissant sa production.



**Fig II. 16:** Effet de différents gaz dissous sur la dégradation sonochimique du FSM (a) et taux de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence et en absence de FSM (b) (Conditions : volume : 300mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>).

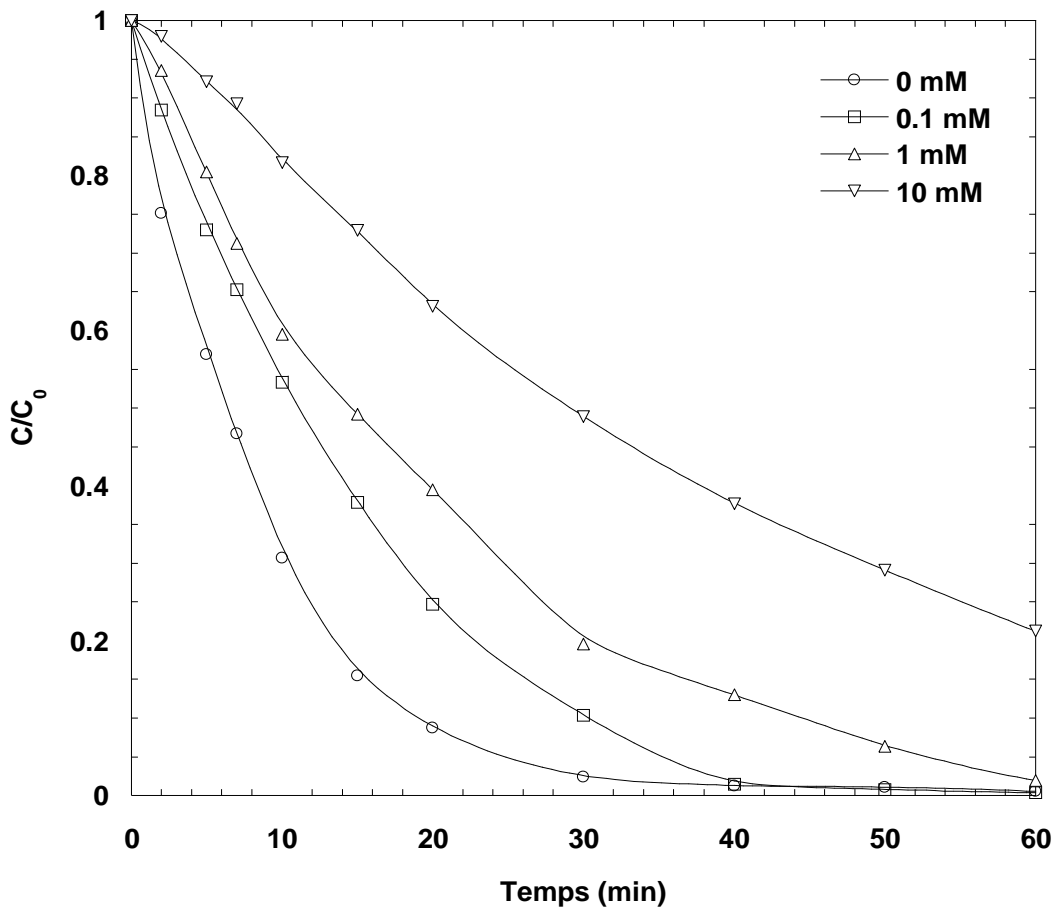
#### *II.2.2.7 Effet des piègeurs des radicaux hydroxyles*

Le radical hydroxyle est un participant majeur dans la dégradation sonochimique du FSM. Par conséquent, l'influence de différents composés organiques sur la dégradation sonolytique de FSM est examinée dans cette partie de l'étude afin de mieux comprendre la voie d'oxydation par les radicaux libres et les zones de réaction pendant la sono-dégradation du FSM. Deux piègeurs de radicaux, le tert-butanol et le 2-propanol, à sont utilisés différentes concentrations lors de la sonolyse d'une solution de furosémide à 10 mg.L<sup>-1</sup> de concentration initiale et à un pH 5,2.

##### *a) Piégeage au 2-propanol*

Le 2-propanol est un substrat volatil ( $\log K_{ow} = 4,86$ ) de la famille des alcools aliphatiques, qui entrent facilement dans la bulle durant la phase de décroissance [184]. En plus, le 2-propanol est un piègeur des radicaux hydroxyles au niveau de l'interface liquide de la bulle avec une constante de vitesse de réaction de  $1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [13]. Pour cette raison, le 2-propanol est utilisé comme agent de piégeage des HO• dans les régions gazeuse et interfaciale de la bulle de cavitation. Afin d'étudier l'effet d'ajout du 2-propanol sur la dégradation sonochimique du FSM, différentes concentrations (0,1, 1 et 10 mM) de cet additif ont été choisies. La Figure II.17 illustre les résultats obtenus des profils concentration-temps de la dégradation de 10 mg.L<sup>-1</sup> du FSM. En examinant la figure, on remarque que l'inhibition de la cinétique de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du piègeur. En présence d'une quantité adéquate de piègeur (10 mM) l'inhibition est plus remarquable (environ 30%). Cependant, une légère inhibition est observée pour les faibles concentrations de 0,1 et 1 mM de 2-propanol.

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau



**Fig II. 17 :** Effet du 2-propanol sur la dégradation sonochimique du FSM (Conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM :  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , température :  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :  $4,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Au cours des premières minutes dans les cas de faibles concentrations de piègeur (0,1 et 1mM), la cinétique de dégradation croit rapidement (premières 5 min) puis décélère progressivement. Ceci est dû au fait que le FSM est en concurrence avec le 2-propanol qui continue à piéger les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  à la surface de la bulle. Néanmoins, après une période de sonolyse, malgré la formation des produits volatils, qui résultent de la dégradation de l'alcool et leur accumulation à l'intérieur de la bulle, la dégradation du FSM est poursuivie à une vitesse moins rapide que celle observée en l'absence du piègeur. Ceci s'applique également à de plus fortes concentrations

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

d'alcool (10 mM), car des températures élevées sont atteintes à l'intérieur de la bulle de cavitation en dépit de la concentration du piègeur [112].

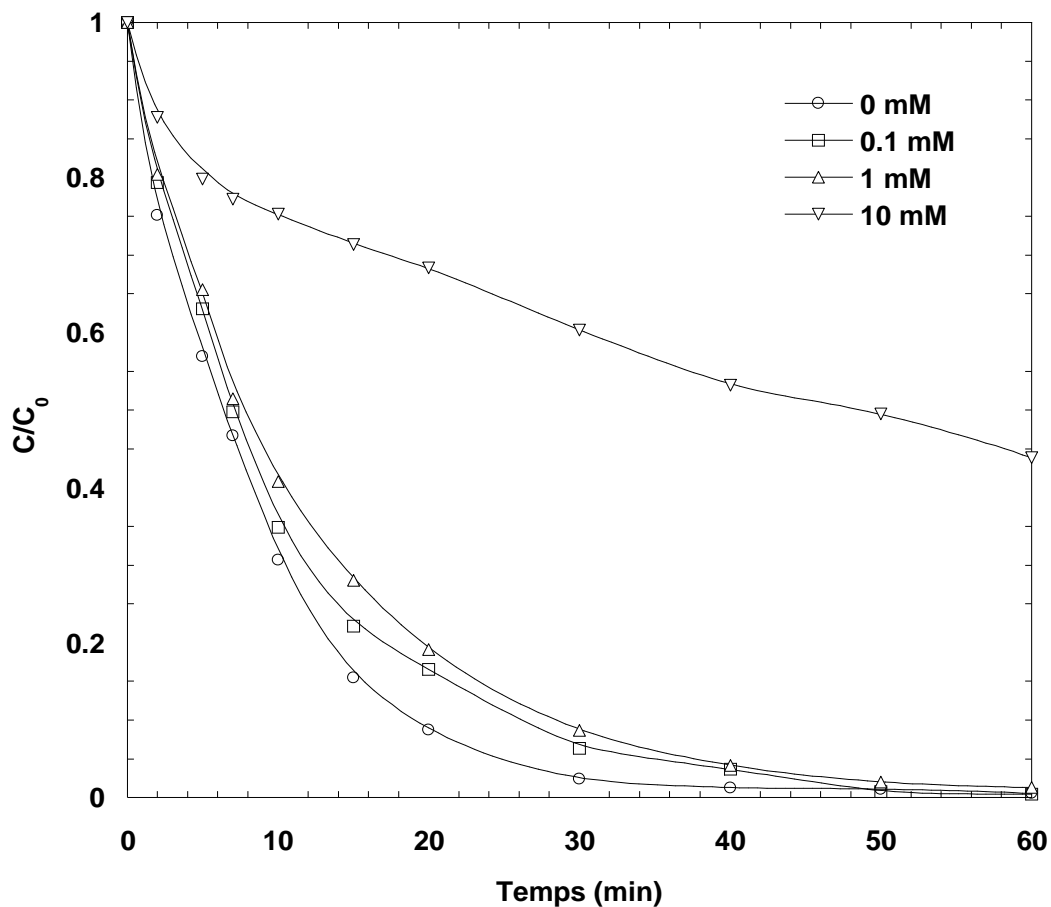
Ashokkumar et al. ont démontré que la température dans la bulle, en présence de différents alcools à des concentrations allant jusqu'à 500 mM, est toujours supérieure à 2000 K [185–187]. De ces résultats, nous pouvons déduire que le FSM ne subit pas de pyrolyse directe dans les bulles mais s'oxyde à l'interface en réagissant avec les radicaux HO•, car le propanol-2 est connu pour être un piègeur de HO• aussi bien en solution que dans les bulles de cavitation. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Peller et al. [188] pour la sono-dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique.

### *b) Piégeage au Tert-butanol*

Pour confirmer le mécanisme de dégradation sonochimique du FSM, L'effet de différentes concentrations du tert-butanol ajouté ( 0,1, 1 et 10 mM ) sur la dégradation sonochimique de 10 mg.L<sup>-1</sup> de FSM a été étudié pour les mêmes conditions opératoires (fréquence de 585 kHz, intensité acoustique de 4,3 W.cm<sup>-2</sup> et un pH naturel de 5,12). La Figure II.18 montre les profils concentrations-temps de dégradation du FSM en présence de l'alcool aux trois concentrations précitées.

En observant la figure, on constate qu'à de faibles concentrations de tert-butanol (0,1 et 1mM), la dégradation du FSM est marginale. Néanmoins, à de fortes concentrations de tert-butanol (10mM), la cinétique de dégradation a été inhibée de 43%. Un travail intéressant portant sur la sonochimie de l'alcool tert-butylique a été réalisé par Tauber et al. [189], où il a été démontré que l'alcool tert-butylique est capable de piéger les radicaux HO• dans la bulle et d'empêcher leur accumulation à l'interface de la bulle. En outre, Buxton et al. [13] ont rapporté que la dégradation de l'alcool tert-butanol conduit à la formation de produits volatils qui diffusent à l'intérieur de la bulle entraînant une baisse de la température. Ceci est un autre facteur qui affecte la vitesse de dégradation du polluant.

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

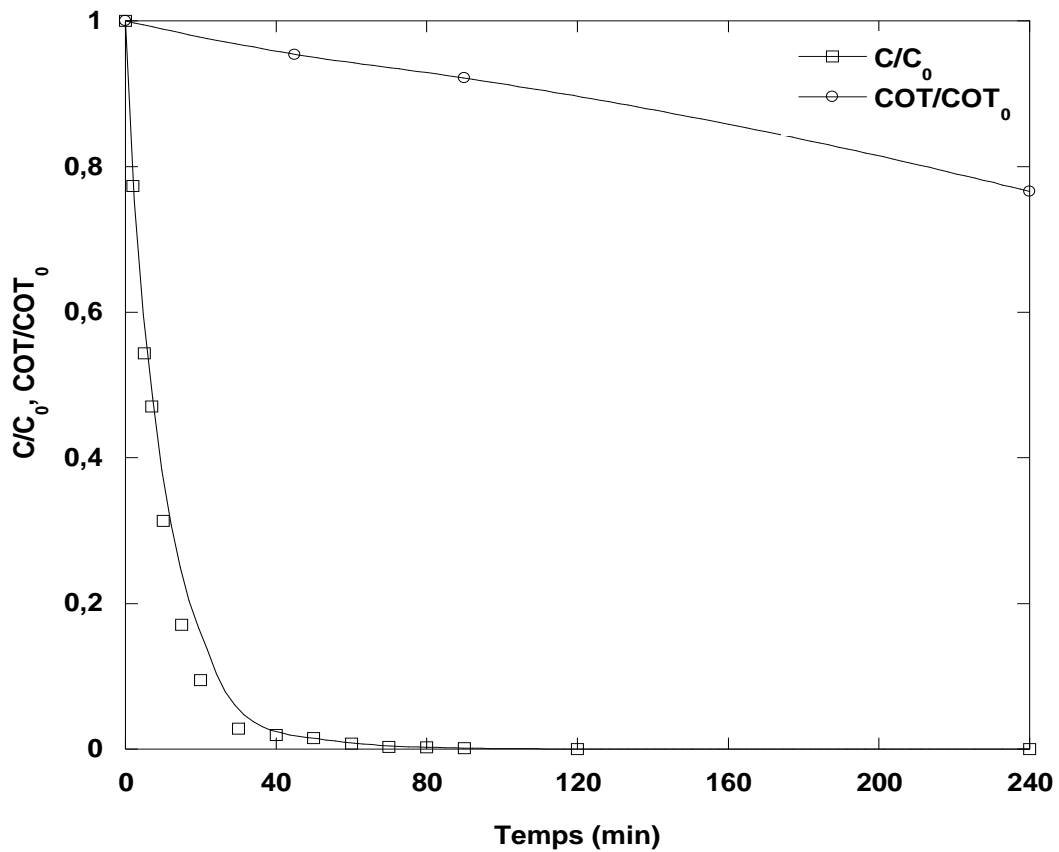


**Fig II. 18** : Effet du tert-butanol sur la dégradation sonochimique du FSM (Conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM :  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , température :  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :  $4,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

En conclusion, les résultats obtenus ci-dessus en termes de piégeage de radicaux hydroxyles confirment que la dégradation sonochimique du FSM se produit principalement à l'interface bulle/solution par réaction avec les radicaux hydroxyles.

*II.2.2.8 Abattement du carbone organique total au cours du traitement ultrasonore de la solution du FSM.*

L'évolution de la concentration du furosémide lors de sa dégradation par voie sonochimique, ainsi que l'évolution de la concentration du carbone organique total (COT) dans une solution de 10 mg.L<sup>-1</sup> de FSM ont été suivies afin d'estimer la capacité du procédé sonochimique à éliminer ce polluant et d'évaluer le degré de minéralisation de la matière organique. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de fonctionnement (585 kHz, 4,3 W.cm<sup>-2</sup> et pH naturel), les résultats sont présentés dans la Figure II.19. La figure montre que le FSM est complètement éliminé après 60 minutes d'irradiation, tandis que des baisses de COT limitées à 25% ont été observées après 4 heures de traitement.



**Fig II. 19 :** Elimination des FSM et du carbone organique total pendant le traitement par ultrasons (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de FSM : 10 mg.L<sup>-1</sup>, température : 25 °C, pH : 5,2 (naturel), fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 4,3 W.cm<sup>-2</sup>).

## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

Ces tendances pourraient être liées à la formation de sous-produits du FSM qui sont peu dégradés par la voie sonochimique. Ces constatations sont cohérentes avec la plupart des études, où la minéralisation s'est avérée faible par rapport à la dégradation/élimination du produit pharmaceutique spécifique, comme dans le cas de l'acétaminophène [109], l'ibuprofène [162,163,176] et le 4-Cyp [111]. La sonolyse de ces produits conduit à la formation de composés organiques plus oxydés, qui ne sont que légèrement dégradés, même avec une longue période de traitement (240 min dans le cas du FSM).

### Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation du sono-réacteur par les méthodes calorimétrique, pH-métrique, conductimétrique et de dosimétrie à l'acide ascorbique, pour trois fréquences (585, 860 et 1140 kHz) et trois amplitudes acoustiques. Il a été observé que la puissance acoustique obtenue par la méthode calorimétrique augmente avec la puissance fournie par le générateur et diminue avec l'augmentation de la fréquence. Le suivi de la formation d'acides nitreux et nitrique a été effectué par pH-métrie et conductimétrie pour chacune des 3 fréquences et des 3 amplitudes, respectivement. Par ailleurs, la dosimétrie à l'acide ascorbique a indiqué que la puissance acoustique et la fréquence sont les paramètres clés affectant la consommation d'acide ascorbique et donc la production de radicaux hydroxyles. Il a été décidé de suivre l'oxydation de l'acide ascorbique par spectrophotométrie UV-visible afin d'estimer la quantité de radicaux hydroxyles produits pour différentes fréquences et amplitudes. Les résultats ont montré que l'augmentation de la puissance acoustique conduit à une augmentation de la consommation d'acide ascorbique atteignant un maximum à 94 W. Par contre, pour une énergie volumique de  $5000 \text{ J.L}^{-1}$ , l'augmentation de la fréquence de 585 à 1140 kHz conduit à une diminution de la quantité d'acide ascorbique consommée de 83 à 23  $\mu\text{M}$ , respectivement. En considérant les résultats de la caractérisation du sono-réacteur multifréquence, la meilleure performance sonochimique est obtenue à une fréquence de 585 kHz et une intensité acoustique de  $4,3 \text{ W.cm}^{-2}$ .

La deuxième partie de ce chapitre avait pour but d'étudier la performance du procédé sonochimique quant à la dégradation du furosémide. Les effets des paramètres de fonctionnement tels que la concentration initiale du médicament, l'intensité acoustique, la fréquence ultrasonore, le pH, les gaz de saturation et les piègeurs de radicaux hydroxyles sur la dégradation sonochimique du furosémide ont été examinés. Les résultats ont révélé que :



## Chapitre II : Performance du procédé sonochimique pour la dégradation du furosémide dans l'eau

- L'élimination du FSM a lieu en solution et/ou à l'interface bulle-solution par la réaction du médicament avec les radicaux hydroxyles. Le pourcentage d'élimination du FSM décroît avec l'accroissement de la concentration initiale du médicament alors que la vitesse initiale de dégradation reste proportionnelle à la concentration initiale du polluant.
- L'augmentation de l'intensité acoustique résulte en une amélioration significative de la dégradation sonochimique. D'après les résultats, la vitesse initiale de dégradation augmente d'un facteur 4 lorsque l'intensité acoustique passe de 0,83 à 4,3 W.cm<sup>-2</sup>. Au contraire, lorsque la fréquence augmente, une diminution de la vitesse initiale de dégradation du FSM est observée, avec un ordre de 15% et 50%, lorsque la fréquence est augmentée de 585 à 860 puis à 1140 kHz, respectivement. Par ailleurs, une meilleure efficacité de dégradation du médicament est obtenue en milieu acide. Aussi, la dégradation du FSM est considérablement intensifiée en présence d'argon, donnant lieu à une vitesse initiale de dégradation du FSM 3 fois plus élevée qu'en présence d'air ou d'azote.
- La zone de réaction et le mécanisme d'oxydation du polluant modèle FSM ont été explorés en utilisant deux piègeurs de radicaux hydroxyles (2 propanol et Tert-butanol). Les résultats ont démontré que l'interface de la bulle de cavitation représente la zone de dégradation dominante, et que les radicaux hydroxyles diffusant depuis la bulle sont les principales espèces impliquées dans la dégradation du FSM.

Au vu des résultats obtenus par l'étude paramétrique de la dégradation sonochimique du FSM, un faible degré de minéralisation de cette molécule a été obtenu, à savoir moins de 25% de baisse de COT a été constatée après 4 heures de traitement. Ce problème peut être résolu en combinant la sonochimie à d'autres procédés plus efficaces.

## CHAPITRE III

*Dégradation des micropolluants  
par Galvano-Fenton :  
Étude paramétrique, énergétique  
et mécanistique de la technique*

### **III. Dégradation des micropolluant par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique**

#### **Introduction**

Dans le cas de certains micropolluants, les effets chimiques et/ou physiques induits par le traitement sonochimique ne sont pas suffisamment efficaces en termes de rendement net pour permettre un fonctionnement à l'échelle industrielle de réacteurs sonochimiques appliqués au traitement tertiaire des eaux. Cela peut aussi être lié à la distribution non uniforme de l'activité de cavitation dans les réacteurs sonochimiques à grande échelle.

Pour ces raisons, nous proposons dans le présent chapitre de développer un nouveau procédé d'oxydation avancé dont le principe a été breveté en 2014 [31]. Ce procédé baptisé Galvano-Fenton (GF), assure une dégradation efficace des polluants organiques par la production *in situ* des catalyseurs sans aucune consommation d'énergie [190,191]. Le principe de la Galvano-Fenton repose sur l'utilisation du fer métallique couplé à un matériau conducteur plus noble. Ce dernier agit comme une cathode et le fer métallique devient une anode. Dans cette configuration de cellule galvanique, l'anode sacrificielle en fer se corrode spontanément sous l'effet de la différence de potentiels entre les deux matériaux [192,193]. Par conséquent, le fer est utilisé comme anode sacrificielle et il est consommé en continu par une réaction de dissolution anodique, ce qui permet d'assurer une libération continue des ions ferreux en solution. De plus, le couplage galvanique permet la production d'énergie électrique au sein de la cellule galvanique.

La première partie de ce chapitre traite de la combinaison des résultats expérimentaux avec des scénarios de modélisation numérique, afin de mettre en évidence le mécanisme du procédé Galvano-Fenton et de comprendre comment les différentes formes de fer sont censées évoluer en fonction du temps en l'absence et en présence du substrat organique, l'acide orange 7 (AO7). Ce dernier est utilisé comme polluant modèle pour explorer le mécanisme de production et de consommation des radicaux libres, et de génération et de régénération *in situ* du catalyseur  $Fe^{2+}$ , en sa présence.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'optimisation du procédé Galvano-Fenton pour la dégradation d'un micropolluant modèle, le vert malachite (VM), un colorant

triphénylméthane. Plus précisément, l'étude des performances du GF se focalise sur la dégradation du micropolluant et sur la production simultanée d'énergie électrique. La minéralisation du VM par le GF a été examinée en mesurant le carbone organique total COT.

### III.1 Matériel et Méthodes

#### III.1.1 Réactifs

- L'hydrogène peroxyde (30% massique), le sulfate de fer(II) heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium ont été fournis par Sigma-Aldrich (Vienne, France). Les plaques de fer, Acier inoxydable, Cuivre et graphite ont été achetées de GoodFellow (Lille, France).

Les colorants modèles utilisés dans cette étude ont été fournis par Sigma–Aldrich :

- Le vert de malachite ou VM Basic Green 4, C.I. 42000, est caractérisé par sa couleur bleu verte, Il a une formule moléculaire  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$  et une masse molaire de 927,02 g/mol avec une longueur d'onde d'absorption maximale obtenue à 618 nm déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.
- L'acide orange 7 ou C.I. Orange II; de formule moléculaire:  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$  et ayant une masse molaire de 350.32 g/mol avec une absorbance maximale de 485 nm.

#### III.1.2 Appareillages et méthode

Toutes les expériences ont été réalisées dans de l'eau distillée pour un volume de 100 mL. Un bécher en verre de 250 mL de capacité (Labbox, Rungis, France) a été utilisé comme réacteur de mélange équipé d'un agitateur magnétique (200 rpm) assurant le mélange des réactifs vers/à partir des électrodes (Figure III.1). Le pH du milieu est ajusté à 3 en utilisant de l'acide sulfurique (concentration de la solution mère, 0,1 N) afin de se placer dans la zone d'équilibre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  selon le diagramme de Pourbaix [194]. Des sulfates de fer(II) ont été ajoutés pour l'étude du Fenton classique. La température est maintenue constante à une température ambiante de 25 °C.

Différents matériaux de cathode et des anodes en fer ( $1 \times 3 \text{ cm}^2$ ) ont été immergés dans la solution de colorant. Avant chaque expérience portant sur le procédé GF, les électrodes sont

polies mécaniquement avec du papier au carbure de silicium puis nettoyées à l'eau distillée et séchées à l'air chaud. Toutes les expériences ont été initiées par addition d'une quantité connue de peroxyde d'hydrogène.

En présence du colorant à dégrader, la cinétique de dégradation est suivie à l'aide de mesures spectrophotométriques d'absorption à des longueurs d'onde respectives de 610 nm et 485 nm pour VM et AO7. Les pics d'absorption de ces deux colorants se situent dans la région visible. Pour des raisons de répétabilité, chaque expérience est réalisée trois fois, les résultats expérimentaux moyens sont présentés avec les barres d'erreur correspondantes.

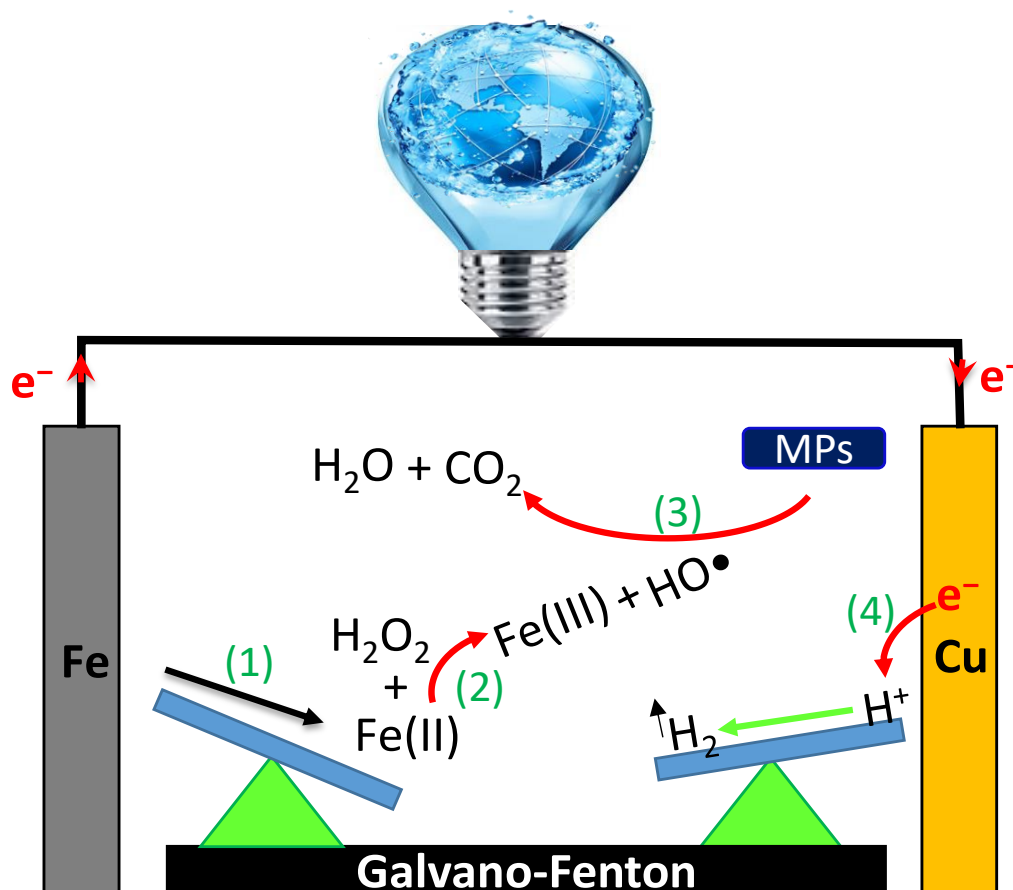


Fig III. 1 : Représentation schématique du mécanisme de production d'énergie électrique avec le procédé Galvano-Fenton.

III.1.2.1 *Suivi de la dégradation du colorant*

L'efficacité de la dégradation du VM a été évaluée en mesurant l'absorbance à 619 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (DR 3900, Hach-Lange, Marne La Vallée, France). La concentration du VM dans le mélange réactionnel à différents temps de réaction a été déterminée en mesurant l'intensité d'absorption à  $\lambda_{\max} = 619$  nm et à partir d'une courbe d'étalonnage. Avant la mesure, une courbe d'étalonnage a été obtenue en utilisant la solution standard de VM avec des concentrations connues. Le pourcentage de décoloration a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{III. 1}$$

où  $C_0$  est la concentration initiale du colorant ( $\mu\text{M}$ ) et  $C_t$  est sa concentration ( $\mu\text{M}$ ) à tout moment  $t$  (min). La spectrophotométrie a été appliquée pour caractériser la cinétique de décoloration du VM. L'étude de cinétique a été réalisée en utilisant le modèle de Chu exprimé par l'équation III.2..... [44].

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{[p + a \times t]} \quad \text{III. 2}$$

où  $a$  et  $p$  sont deux constantes liées à la vitesse de réaction initiale et à la capacité d'oxydation maximale, respectivement.  $1/p$  dépend de la vitesse de décoloration initiale ( $-r_0$ ) selon l'équation (5).

$$(-r_0) = C_0 \times (1/p) \quad \text{III. 3}$$

où  $1/a$  représente la capacité d'oxydation maximale au-delà de laquelle aucune dégradation supérieure ne peut être obtenue. Le modèle cinétique de Chu décrit convenablement la cinétique de décoloration des colorants par la réaction de Fenton dans les systèmes homogènes et hétérogènes [45]. Le tableau III.1 résume les détails des paramètres de fonctionnement et des paramètres cinétiques du modèle.

**Tableau III. 1** : Paramètres de la cinétique de dégradation du VM avec les procédés CF, GF-A et GF-B.

Condition	System	Chu paramètres			
		1/p (min <sup>-1</sup> )	1/a	R <sub>2</sub>	r <sub>0</sub> (μmol.L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
2,69 mg L <sup>-1</sup> Eq. 1 min	CF	0,06	0,13	0,96	1,73
	GF-A	0,13	0,39	0,95	3,77
	GF-B	0,52	0,81	0,99	14,38
8 mg L <sup>-1</sup> Eq. 5 min	CF	0,24	0,58	0,96	6,77
	GF-A	0,50	0,81	0,98	13,91
	GF-B	0,69	0,78	0,98	18,99
11,8 mg L <sup>-1</sup> Eq. 10 min	CF	0,60	0,76	0,99	16,57
	GF-A	14,49	1,00	1	397,09
	GF-B	16,97	1,00	1	465,19
17,8 mg L <sup>-1</sup> Eq. 20 min	CF	2,10	1,01	0,99	57,68
	GF-A	98,03	1,00	1	2686,27
	GF-B	42,55	1,00	1	1165,95

### III.1.2.2 Détermination de la concentration des ions de fer

#### Méthode-1 :

Les concentrations de fer total dissous ont été mesurées à l'aide du test FerroVer® acheté à Hach-Lange (Marne La Vallée, France). Cette analyse est basée sur le dosage à 1,10-phénanthroline. La procédure d'essai convertit tout le fer soluble et les formes les plus insolubles du fer dans l'échantillon en fer ferreux soluble pour la mesure. Le fer ferreux réagit avec le 1,10-phénanthroline, indicateur dans le réactif, donnant une couleur orange qui absorbe à 510 nm. Cette couleur est proportionnelle à la concentration de fer libérée dans la solution.

Le spectrophotomètre DR 3900 (Hach, Marne La Vallée, France) a été utilisé pour mesurer la longueur d'onde et pour quantifier les ions fer dissous totaux produits par la corrosion galvanique d'une plaque de fer (6 cm<sup>2</sup> de surface immergée) reliée électriquement à une cathode de cuivre (6 cm<sup>2</sup> de surface immergée) baignant dans des solutions aqueuses (100 mL) à un pH initial de 3.

Méthode-2 :

Dans le deuxième cas, la concentration des ions ferriques a été estimée par absorption spectrophotométrique à 303 nm ( $\epsilon = 2197 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La cinétique de formation et de transformation du catalyseur ferreux est suivie en fonction du temps en utilisant le principe de la dosimétrie de Fricke [195]. Elle est basée sur la réaction des ions ferreux libérés avec le peroxyde d'hydrogène ajouté en excès à l'électrolyte, pour générer des ions ferriques en solution selon les réactions (4) et (5) :



*III.1.2.3 Caractérisation électrochimique de la corrosion galvanique*

La caractérisation électrochimique de la corrosion galvanique a été réalisée au moyen de tracés de diagrammes d'Evans. Ces tracés sont obtenus par voltamétrie à balayage linéaire (LSV) avec une configuration à trois électrodes et une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans une solutions aqueuse acidifiée à l'acide sulfurique à pH 3. Un potentiostat « OGS500 » de la société Origalys (Rillieux-la-Pape, France) a été utilisé pour effectuer ces caractérisations électrochimiques.

Des plaques métalliques de fer et de cuivre ( $6 \text{ cm}^2$ ) ont été utilisées comme électrodes de travail, des électrodes AgCl/Ag comme électrodes de référence et des électrodes en platine comme électrodes auxiliaires. La surface géométrique des électrodes métalliques a été considérée pour le calcul de la densité des courants de corrosion galvanique.

*III.1.2.4 Caractérisation de la production d'énergie électrique*

La production d'énergie électrique a été caractérisée par des tracés de courbes de polarisation. Les courbes de polarisation ont été tracées grâce à des mesures LSV obtenues avec le potentiostat OGS500, de la société Origalys (Rillieux-la-Pape, France) sur la cellule galvanique à deux électrodes Fe-Cu. La LSV a été réalisée dans une fenêtre de potentiel allant de la tension à circuit ouvert de la cellule galvanique à une valeur de tension nulle (0 V) en utilisant une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A partir de ces courbes de polarisation, la puissance électrique fournie par la cellule galvanique est calculée en multipliant le courant par la tension



puis tracée en fonction du courant débité par la cellule. La surface géométrique de l'électrode de fer a été utilisée pour calculer la densité de puissance fournie par le procédé GF.

### III.1.2.5 Approche numérique

Le modèle numérique proposé dans le présent travail vise à décrire les mécanismes réactionnels impliqués dans le procédé GF et d'expliquer les résultats observés expérimentalement. Ces modèles numériques ont pour but d'évaluer l'efficacité du procédé Galvano-Fenton dans des conditions de fonctionnement diverses qui peuvent être différentes de celles adoptées dans cette étude.

La modélisation a été réalisée en combinant des réactions électrochimiques qui ont lieu à l'anode et à la cathode avec des réactions chimiques liées au mécanisme de la réaction de Fenton et qui se produisent dans le volume de l'électrolyte. La première réaction concerne l'électrode sacrificielle en fer qui s'oxyde en  $Fe^{2+}$ , à partir d'un potentiel théorique de -0,646 V/AgCl/Ag ( $E_0 = -0,447$  V/ENH) [35] selon la réaction :



A la cathode, du fait de l'acidité du milieu, la réaction la plus probable concerne la réduction de  $H^+$  en  $H_2$  à un potentiel théorique de 0,199 V/AgCl/Ag ( $E_0 = 0$  V/ENH). La réaction de réduction est alors :



Cependant, en présence de  $H_2O_2$ , une autre réaction de réduction peut éventuellement se produire à la cathode, impliquant le couple ( $H_2O_2/H_2O$ ) à un potentiel redox standard de 1,571 V/AgCl/Ag ( $E_0 = 1,77$  V/ENH). La réaction de réduction est alors :



De plus, lorsque  $Fe^{3+}$  émerge dans le liquide, les ions ferriques sont susceptibles d'être réduits à la cathode en ions ferreux à un potentiel redox standard de 0,501 V/AgCl/Ag ( $E_0 = 0,70$  V/ENH) selon la réaction suivante :



Les réactions III.5 et III.6 sont particulièrement importantes dans le procédé de Galvano-Fenton, car la réaction III.5 contribuerait à la consommation de peroxyde d'hydrogène dans une réaction électrochimique non souhaitée, tandis que la réaction III.6 régénérerait les ions ferreux et favoriserait donc la décomposition de  $H_2O_2$  par  $Fe^{2+}$  dans la réaction de Fenton. Les deux réactions sont étudiées dans le présent chapitre sur la base des résultats expérimentaux et de modélisation ainsi que des résultats de la littérature. D'autres réactions de réduction impliquant l'oxygène sont possibles à travers les couples redox ( $O_2/H_2O$ ), ( $O_2/H_2O_2$ ) et ( $O_2+H_2O/HO^\bullet$ ) avec des potentiels standards respectifs de 1,21, 0,68 et 0,40 V/ENH. Cependant, la concentration d'oxygène est négligeable par rapport à celle de  $H^\bullet$  et  $H_2O_2$ . Ainsi, le modèle développé est seulement basé sur les réactions III. 3,4,5 et 6.

Les vitesses de réaction électrochimiques aux interfaces électrode/électrolyte sont exprimées à l'aide de la loi de Faraday [196]:

$$\frac{dC_k}{dt} = \pm \frac{i_{corr}}{nFV} \quad \text{III. 10}$$

$C_k$  est la concentration molaire de la  $k^{\text{ème}}$  espèce impliquée dans la réaction électrochimique,  $n$  est le nombre de charges impliquées dans la réaction,  $F$  est la constante de Faraday et  $i_{corr}$  est le courant de corrosion débité par la cellule galvanique.

Le courant anodique est dédié à la réaction III.3, car le modèle intègre l'hypothèse que c'est la réaction prédominante à l'interface de l'électrode sacrificielle en fer, tandis que le courant cathodique est divisé entre les réactions III.4, III.5 et III.6, par les coefficients de partages  $f_4$ ,  $f_5$  et  $f_6$ . Ces coefficients sont déterminés à partir des résultats de l'investigation expérimentale. Ainsi, les espèces concernées par la cinétique électrochimique sont  $Fe$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $H_2$  et éventuellement  $H_2O_2$  et  $Fe^{3+}$ .

L'ajout d' $H_2O_2$ , dans l'électrolyte de la cellule galvanique déclenche un mécanisme de réaction en chaîne. Nous avons émis l'hypothèse que quatre scénarios de mécanismes réactionnels pourraient intervenir dans le fonctionnement du procédé GF. Le premier est présenté dans le Tableau III.1 et comporte 18 réactions élémentaires. Il suppose les réactions de Fenton bien connues, notamment la décomposition de  $H_2O_2$  par  $Fe^{2+}$  (RI.1) et la régénération de ce dernier par réduction de  $Fe^{3+}$  qui réagit avec  $H_2O_2$  (RI.2), mais aussi toutes les réactions possibles entrent et avec les espèces radicalaires et ioniques produites dans les deux premières réactions.

**Tableau III. 2 :** Schéma réactionnel des réactions élémentaires intervenant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 1 [197].

R <sub>I,i</sub>	i <sup>ème</sup> réaction	k <sub>i</sub>	Unité de k <sub>i</sub>
I.1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	$6,3 \times 10^{-2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	$2,0 \times 10^{-6}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.4	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$1,58 \times 10^5$	$\text{s}^{-1}$
I.5	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.6	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^5$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.7	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,2 \times 10^3$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.8	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,6 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.9	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.10	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.11	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.12	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.13	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.14	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.15	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,01 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.16	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.17	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
I.18	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$1,3 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

Dans le second scénario, qui comprend 27 réactions élémentaires, la réactivité des ions sulfates est prise en compte, en raison de leur forte concentration dans le milieu et d'une recombinaison possible avec les cations émergeant dans le liquide. De plus, les radicaux libres sont censés induire la transformation du sulfate de la forme ionique à la forme radicalaire. Ce phénomène est également considéré dans ce deuxième scénario.

**Tableau III. 3** : Schéma réactionnel des réactions élémentaires se déroulant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 2 [197,198].

R <sub>II,i</sub>	i <sup>ème</sup> réaction	k <sub>i</sub>	Unité de k <sub>i</sub>
II.1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	$6,3 \times 10^{-2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	$2,0 \times 10^{-6}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.4	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$1,58 \times 10^5$	$\text{s}^{-1}$
II.5	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.6	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^5$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.7	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,2 \times 10^3$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.8	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,6 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.9	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.10	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.11	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.12	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.13	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.14	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.15	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,01 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.16	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

II.17	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.18	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$1,3 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.19	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4$	$2,29 \times 10^8$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.20	$\text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$1,4 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.21	$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$3,5 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.22	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet$	$3,0 \times 10^5$	$\text{s}^{-1}$
II.23	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet$	$1,4 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.24	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	$1,2 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.25	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,5 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.26	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3,0 \times 10^5$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
II.27	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,0 \times 10^{10}$	$\text{s}^{-1}$

Les 25 réactions impliquées dans le troisième scénario de mécanisme réactionnel sont présentées dans le Tableau III.3. Les formes complexées et ioniques du fer dans son état d'oxydation +3 sont prises en compte dans ce troisième scénario. Par contre, il n'implique pas les réactions avec le sulfate afin d'isoler les deux voies supposées dans le deuxième et troisième scénario

**Tableau III. 4** : Schéma réactionnel des réactions élémentaires se produisant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 3 [197–199].

$R_{III.i}$	i <sup>ème</sup> reaction	$k_i$	Unité de $k_i$
III.1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	$6,3 \times 10^{-2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.3	$\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.4	$\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$23 \times 10^{-3}$	$\text{s}^{-1}$

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

III.5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.6	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$1,58 \times 10^5$	$\text{s}^{-1}$
III.7	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.8	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^5$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.9	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,2 \times 10^3$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.10	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,6 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.11	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.12	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.13	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.14	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.15	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.16	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.17	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,01 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.18	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.19	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.20	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$1,3 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.21	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$2,9 \times 10^7$	$\text{s}^{-1}$
III.22	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.23	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{HO}_2^+ + \text{H}^+$	$2,0 \times 10^3$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.24	$\text{Fe}(\text{OH})\text{HO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
III.25	$\text{Fe}(\text{OH})\text{HO}_2^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$2,3 \times 10^{-3}$	$\text{s}^{-1}$

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

Quant au quatrième scénario, toutes les 34 réactions élémentaires supposées dans les Tableaux 1, 2 et 3 sont intégrées, comme c'est indiqué dans le Tableau 4.

**Tableau III. 5** : Schéma réactionnel des réactions élémentaires se produisant dans le procédé Galvano-Fenton selon le scénario 4 [197–199].

R <sub>IV.i</sub>	i <sup>ème</sup> réaction	k <sub>i</sub>	Unité de k <sub>i</sub>
IV.1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	$6,3 \times 10^{-2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.2	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	$31 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.3	$\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.4	$\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$	$2,3 \times 10^{-3}$	$\text{s}^{-1}$
IV.5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.6	$\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	$1,58 \times 10^5$	$\text{s}^{-1}$
IV.7	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.8	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \times 10^5$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.9	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,2 \times 10^3$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.10	$\text{HO}_2^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,6 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.11	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.12	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.13	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.14	$\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.15	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.16	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7,1 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.17	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,01 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.18	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

IV.19	$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.20	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$1,3 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.21	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4$	$2,29 \times 10^8$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.22	$\text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$1,4 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.23	$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	$3,5 \times 10^2$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.24	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet$	$3,0 \times 10^5$	$\text{s}^{-1}$
IV.25	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^\bullet$	$1,4 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.26	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	$1,2 \times 10^4$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.27	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,5 \times 10^6$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.28	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$3,0 \times 10^5$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.29	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1,0 \times 10^{10}$	$\text{s}^{-1}$
IV.30	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	$2,9 \times 10^7$	$\text{s}^{-1}$
IV.31	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.32	$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{HO}_2^+ + \text{H}^+$	$2,0 \times 10^3$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.33	$\text{Fe}(\text{OH})\text{HO}_2^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^7$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
IV.34	$\text{Fe}(\text{OH})\text{HO}_2^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^-$	$2,3 \times 10^{-3}$	$\text{s}^{-1}$

Chacune des réactions chimiques élémentaires intervenant dans le volume de l'électrolyte peut être présentée sous la forme :



$v'_{ki}$  est le coefficient stœchiométrique lié à la  $k^{\text{ième}}$  espèce  $X_k$  dans la  $i^{\text{ème}}$  réaction chimique.

Par conséquent, le taux cinétique lié à la  $i^{\text{ème}}$  réaction est exprimé comme suit :



$$r_i = k_i \prod_{k=1}^K [C_k]^{\theta_{ki}}$$

III. 12

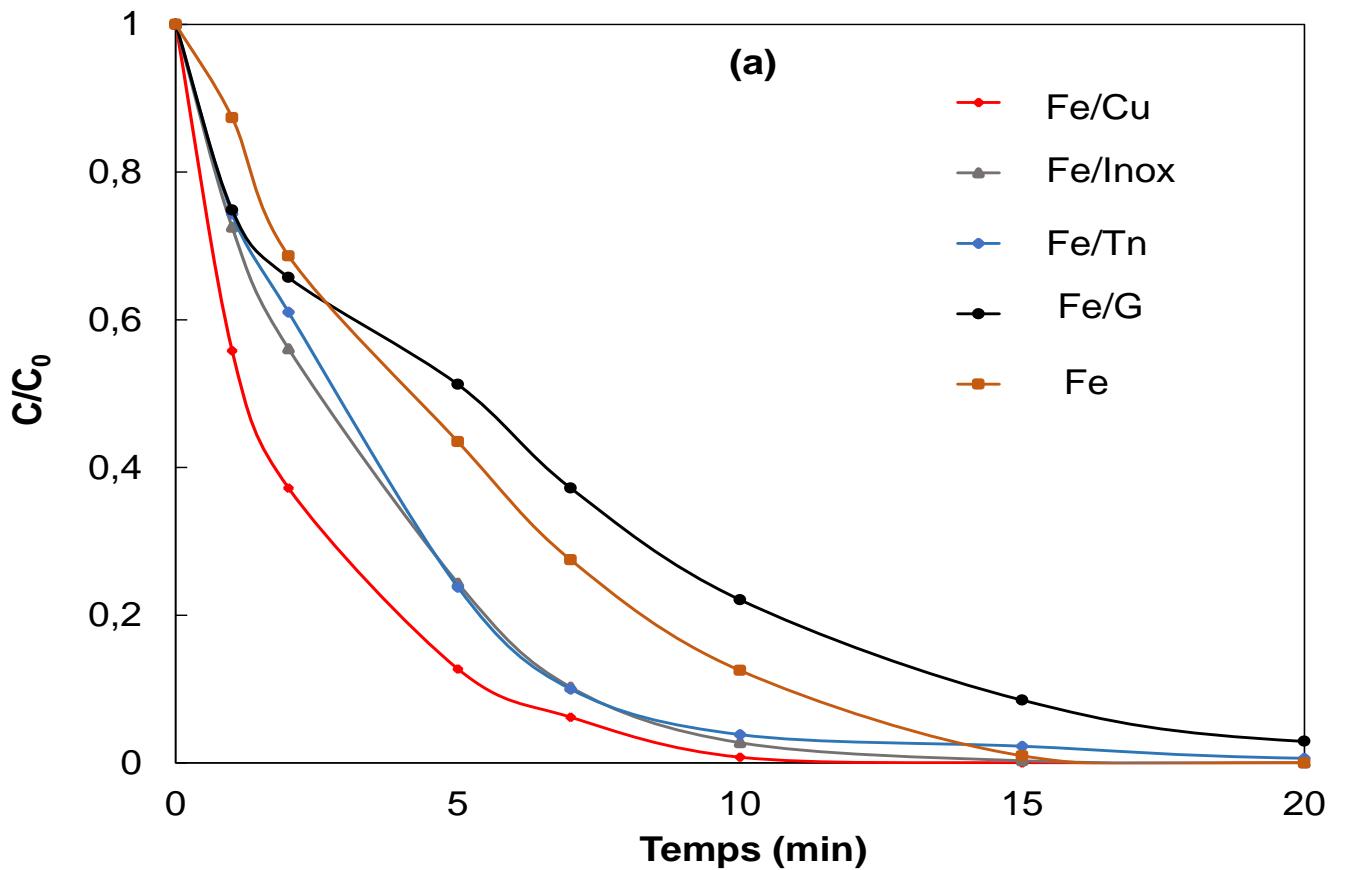
$k_i$  est la constante cinétique liée à la  $i$ ème réaction et déterminée à la température de fonctionnement, 25 °C dans la présente étude. Les valeurs de  $k_i$  et leurs unités respectives sont reportées dans les Tableaux III.1, 2, 3 et 4. La combinaison des équations III.7 et III.9 et leur application aux quatre scénarios permet d'obtenir les bilans massiques des espèces ferreuses et ferriques. Dans le premier scénario [197], seuls les ions ferreux et ferriques sont considérés.

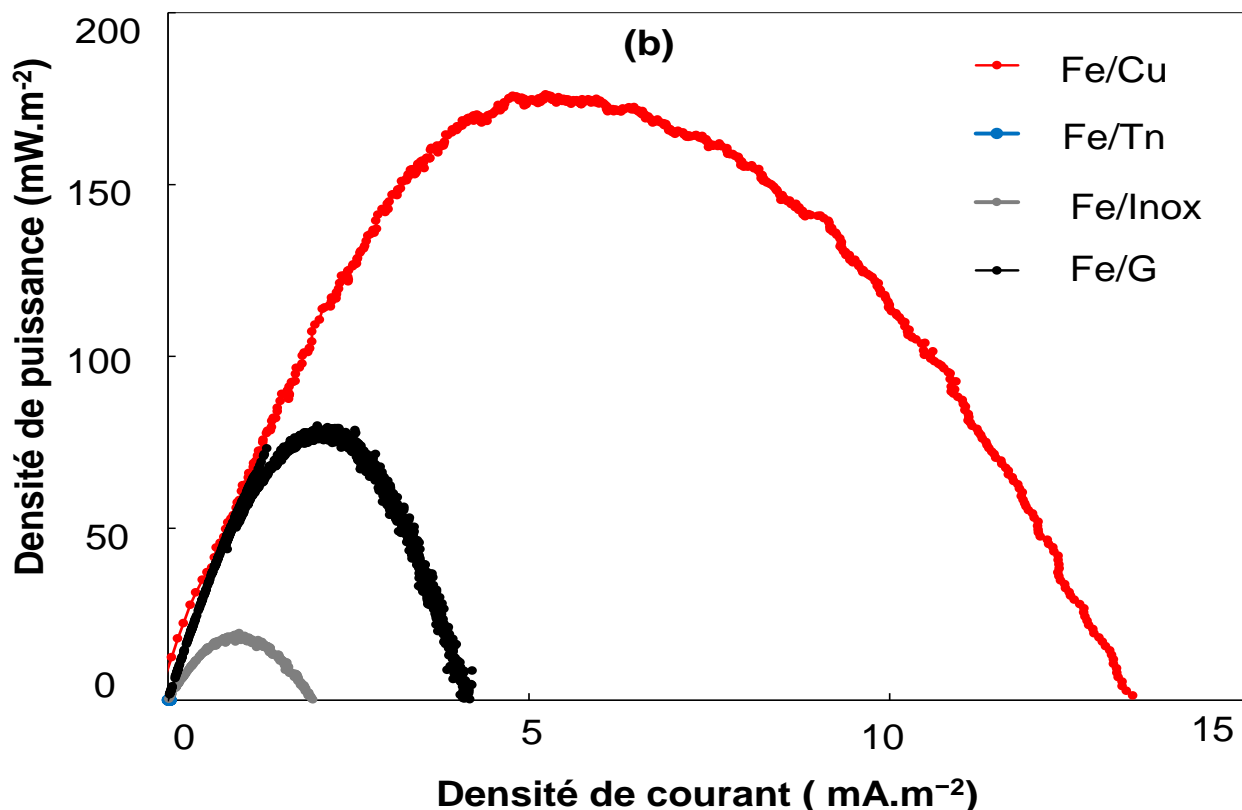
## III.2 Résultats et discussion

### III.2.1 Effet de la nature de la cathode sur les performances de la GF

Certaines variables telles que les potentiels de corrosion de l'anode et de la cathode, ainsi que leurs surfaces relatives, peuvent affecter la vitesse de la corrosion galvanique [193] et donc la performance du procédé GF en termes de dégradation et de production d'énergie électrique. Tout d'abord, l'effet du matériau cathodique sur les performances du procédé GF a été examiné. Dans cette étude, des électrodes en graphite (C), en acier inoxydable (SS) et en cuivre (Cu) ont été utilisées comme cathodes, car ces matériaux sont plus nobles que le fer et facilement disponibles à des prix raisonnables. La dégradation du VM (10 mg·L<sup>-1</sup>, 21,57 μM) dans des solutions aqueuses contenant 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acidifiées à l'acide sulfurique à un pH initial de 3,00, a été réalisée dans un réacteur en batch en présence d'une plaque de fer (6 cm<sup>2</sup> de surface immergée) connectée électriquement à une cathode de même surface. La Figure.III.2(a) montre que le couplage galvanique augmente la vitesse de dégradation initiale du VM pour le procédé GF obtenu avec les différents matériaux de cathodes (Fe-Cu, Fe-inox et Fe-G) par rapport au procédé à base de ZVI sans couplage galvanique (Fe). L'examen des données révèle que la dégradation du VM se produit plus rapidement au début du procédé de traitement avec des vitesses initiales de dégradation de 5,8, 10,6, 11,3 et 19,3 μM.min<sup>-1</sup> obtenues pour les configurations Fe, Fe-C, Fe-SS et Fe-Cu, respectivement. Bien que la capacité d'oxydation soit maximale (1/a ~ 1) pour tous les procédés, la dégradation totale du VM est atteinte avec des durées différentes de 10, 12, 15 et 20 minutes pour les configurations Fe-Cu, Fe-Inox, Fe et Fe-C, respectivement. Ces résultats indiquent que le cuivre est le meilleur matériau de cathode pour l'optimisation des performances de dégradation et de production d'énergie dans le procédé GF. En effet, la densité de puissance maximale ( $P_{max}$ ) a été déterminée à partir des courbes de

puissance de chaque couplage galvanique au cours du traitement afin de comparer leurs performances en énergie électrique. Les résultats représentés dans la Figure. III.2(b) montrent que le couple Fe–Inox produit la plus basse densité de puissance ( $18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ), alors que le couple Fe-Cu génère la plus haute valeur de  $P_{\text{max}}$  ( $175 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Le couple Fe-C fournit une valeur de  $P_{\text{max}}$  de  $80 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ,

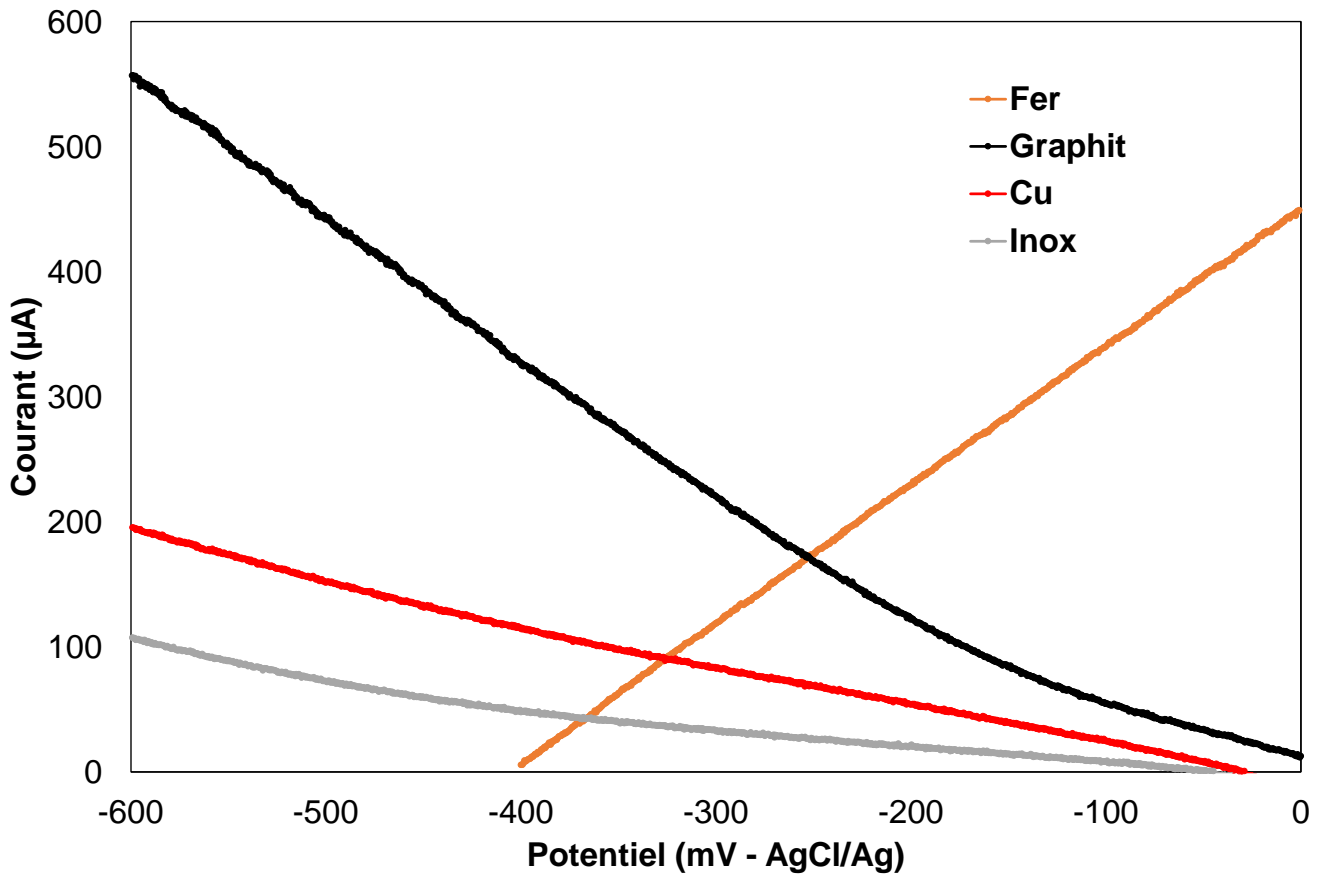




**Fig III. 2 :** Effet du matériau cathodique sur : (a) la dégradation du VM au cours du procédé GF, (b) Courbes de puissance du procédé GF obtenues avec différents matériaux cathodiques (Conditions :  $V= 100 \text{ mL}$ ,  $[\text{VM}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ).

Afin de comparer les cinétiques de corrosion galvanique des différentes configurations, le diagramme d'Evans a été tracé pour chaque couple galvanique. Les diagrammes construits à partir de la courbe courant anodique-potentiel du fer et des courbes courant cathodique-potentiel des différents matériaux de cathodes sont représentés dans la figure III.3.. Ces diagrammes montrent que le meilleur matériau cathodique à connecter au fer est le graphite (C), car il fournit le courant de corrosion galvanique le plus élevé ( $I = 127 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) avec le plus haut potentiel de corrosion galvanique ( $E_{\text{corr}} = -246 \text{ mV}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ). Alors que, les couples galvaniques Fe-Cu et Fe-SS fournissent des valeurs de courant de corrosion plus basses (Fe-Cu :  $I_{\text{corr}} = 15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et Fe-SS :  $I_{\text{corr}} = 7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et des valeurs de potentiel de corrosion galvanique plus négatives (Fe-Cu :  $E_{\text{corr}} = -325 \text{ mV}/\text{AgCl}/\text{Ag}$  et Fe-SS :  $E_{\text{corr}} = -360 \text{ mV}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ). Ces résultats sont en désaccord avec ceux issus de l'étude de la dégradation du VM et de l'énergie électrique produite avec le couple Fe-C. Ceci est probablement dû à la réaction des radicaux hydroxyles pendant le traitement avec la cathode carbonée pour former de simples composés oléfiniques et

hydrocarbures acétyléniques [200]. Ainsi, le cuivre a été choisi comme matériau de cathode pour la suite de l'étude paramétrique du procédé GF.



**Fig III. 3** : Représentation du Potentiel de corrosion et courant de corrosion d'une électrode de fer couplée à différentes cathodes.

### III.2.2 Etude mécanistique, expérimentale et numérique de la génération et la régénération du catalyseur

#### III.2.2.1 En absence du substrat organique

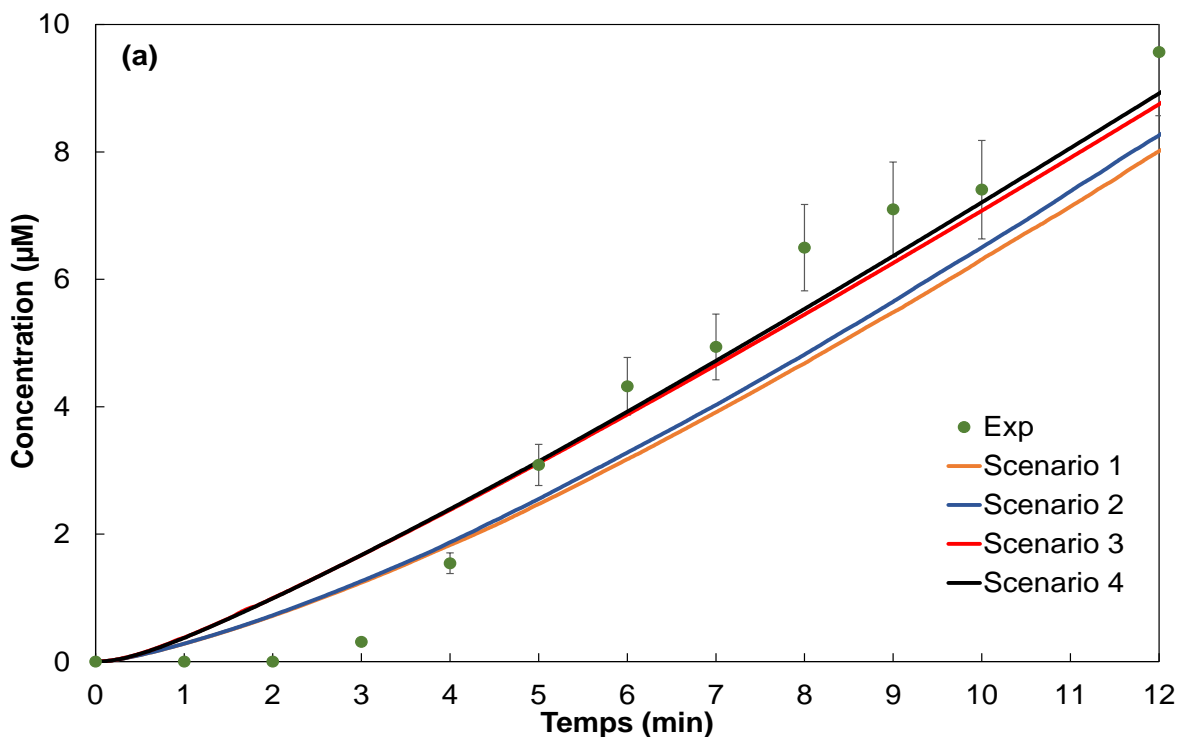
Cette partie vise à étudier les voies de la formation et de la régénération *in-situ* des espèces de fer impliquées dans le mécanisme réactionnel du procédé Galvano-Fenton. Ceci dans le but d'identifier les voies de réaction prédominantes dans le processus de dégradation. L'étude s'est basée sur un suivi expérimental de la cinétique de formation du Fe (III) par dosimétrie de Fricke en absence des polluants organiques modèles. Les résultats expérimentaux ont été

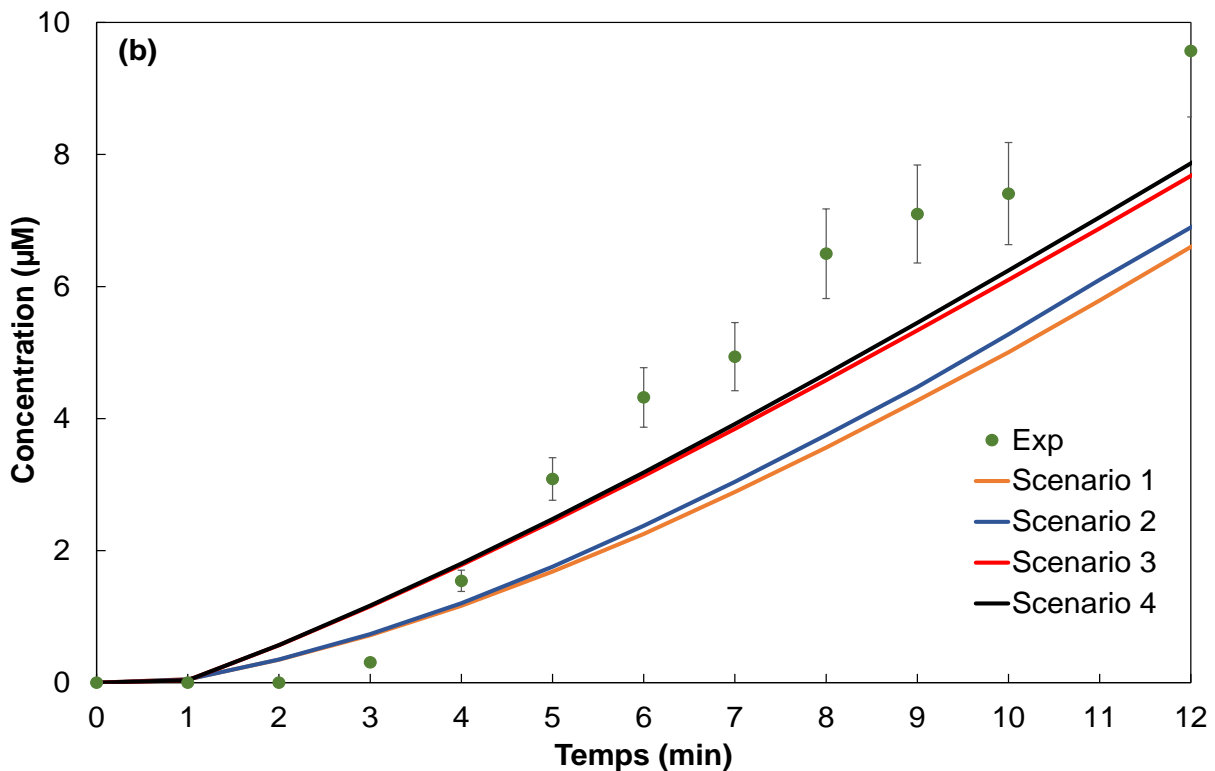
ensuite confrontés à de la modélisation, sur la base des quatre scénarios de mécanismes réactionnels évolutifs décrits précédemment dans les Tableaux III.1-4. Les trois premiers scénarios de mécanismes réactionnels se basent respectivement sur : le mécanisme de la réaction de Fenton, la formation et réaction des complexes et les réactions des sulfates. Le dernier scénario est une combinaison des trois mécanismes. L'élément de liaison le plus important entre la modélisation et l'expérimentation dans le Galvano-Fenton est le courant de corrosion galvanique. Ainsi, sa valeur doit être estimée avant d'utiliser les modèles numériques pour la simulation. L'intersection des deux tracés anodique et cathodique dans le diagramme d'Evans du couple Fe-Cu (Fig.III.3) fournit une valeur de courant de corrosion galvanique de 0,28 mA pour les surfaces d'électrodes utilisées, soit une densité de courant de corrosion galvanique de  $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Au cours des expériences réalisées en cellules galvaniques, cette valeur a été confirmée à l'aide d'un multimètre, indiquant une valeur de courant quasi stable pendant toute la durée des expériences située entre 0,29 et 0,31 mA. Une valeur moyenne de 0,30 mA a ainsi été retenue pour les modèles numériques. L'étude des voies de réactivité chimique du peroxyde d'hydrogène a été réalisée expérimentalement en évaluant la variation de sa concentration en fonction du temps pendant 12 minutes dans deux cas : (i) 0,35 mM de solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  exposée à la lumière ambiante, sans ajout de réactifs, et (ii) 0,35 mM de solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec 0,5 mM d'acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour porter le pH de la solution à 3.

La figure III.3 montrent que le potentiel du cuivre dans la configuration Galvano-Fenton du couple (Fe/Cu) est compris entre -200 et -300 mV/AgCl/Ag. Stewart et Gewirth ont étudié la réduction électrochimique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur le cuivre dans des solutions acides de sulfates et ont montré que le pic de réduction du peroxyde d'hydrogène se manifeste à -350 mV/AgCl/Ag [201]. Par conséquent, la proportion du courant cathodique dédiée à la réduction du peroxyde d'hydrogène dans cette gamme de potentiel est négligeable par rapport à la réduction de  $\text{H}^+$ , exprimée dans la réaction III. 1. En conséquence, le coefficient de partage du courant cathodique  $f_4$  est fixé à zéro dans les modèles numériques. Ainsi, il est considéré que la cinétique de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction III.5) est uniquement due au mécanisme de la réaction de Fenton. L'étude de la cinétique de la réaction III. 6 relative à la régénération électrochimique des ions ferreux à la cathode, est réalisée en comparant les résultats expérimentaux aux résultats de modélisation. Le dosage spectrophotométrique de Fe(III) dans la solution électrolytique est comparé à la concentration de Fe(III) obtenue selon l'Eq.24 en adoptant les quatre scénarios de schéma réactionnel suivant deux hypothèses.

- La première hypothèse suppose qu'aucune réduction des ions ferriques ne se produit à la cathode, ce qui fixe  $f_4$  à 1 et  $f_6$  à 0. Les résultats liés à cette comparaison sont rapportés dans la Fig.III.4 (a).
- La deuxième hypothèse suppose que le courant cathodique est divisé de manière égale pour alimenter les deux réactions III.4 et III.6, ce qui équivaut à fixer  $f_4$  et  $f_6$  à 0,5. Les résultats de la comparaison sont représentés dans la Fig.III.4 (b).

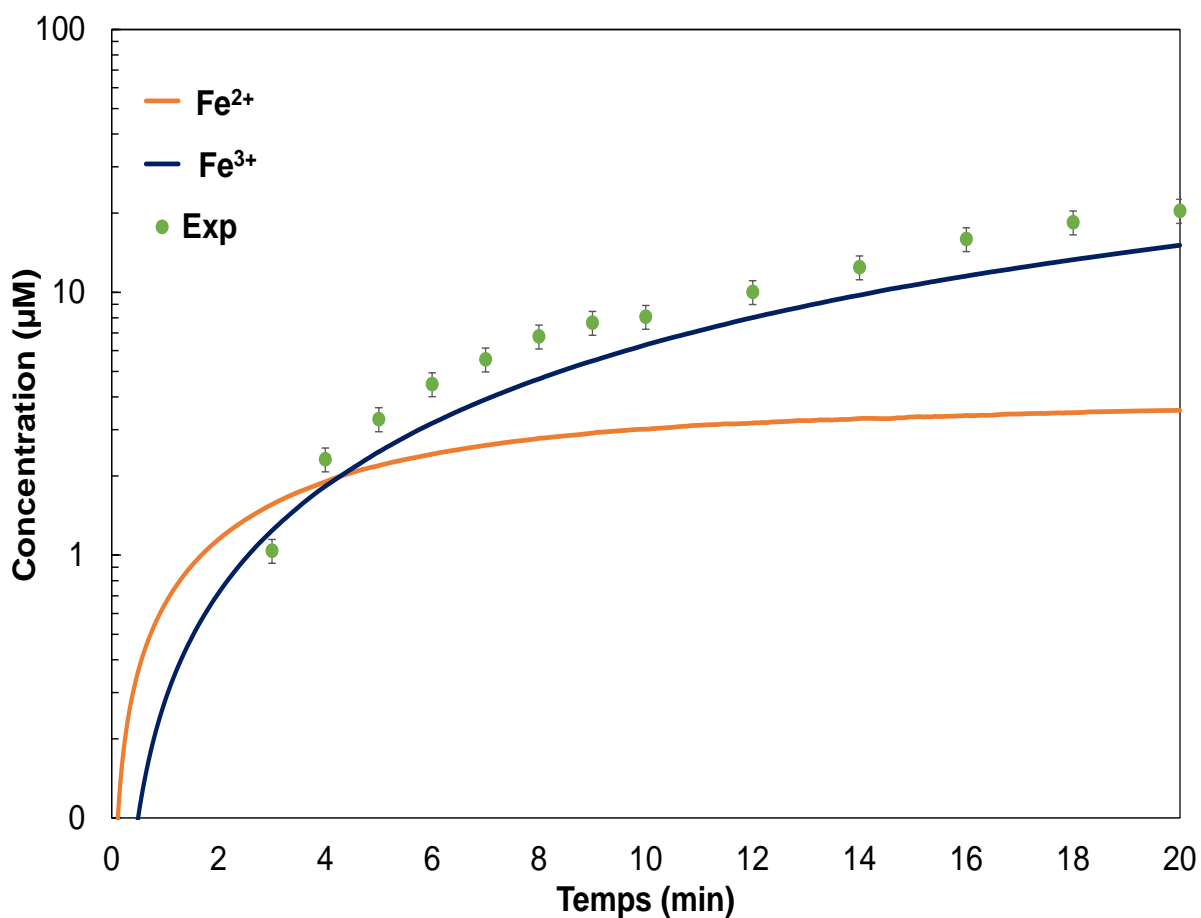
L'observation des figures III.4 (a) et (b) montre que de tous les scénarios de schéma réactionnel, les courbes obtenues avec l'hypothèse d'une absence de régénération cathodique du  $\text{Fe}^{2+}$  sont les plus corrélées avec les résultats expérimentaux. Le coefficient de corrélation entre les résultats expérimentaux et de simulation, calculé sur la base de la formule de Bravais-Pearson [202], atteint 93,5% dans le cas d'une absence de régénération anodique du  $\text{Fe}^{2+}$  et 91,1% dans le cas d'une répartition égale du courant à la cathode entre les réactions III.4 et III.6. De plus, on remarque que dans ce dernier cas, plus le facteur  $f_6$  est élevé, plus le coefficient de corrélation est faible. D'après ces résultats, il apparaît que le fait de négliger la réaction de réduction des ions ferriques à la cathode (réaction III.6) est bien justifié pour deux raisons :





**Fig III. 4** : Evolution de la concentration molaire en Fe(III) en fonction du temps obtenue expérimentalement (points) et par simulation avec quatre scénarios pour le schéma réactionnel (lignes continues), dans le cas d'une absence de régénération cathodique de  $\text{Fe}^{2+}$  (a) et d'une régénération cathodique de  $\text{Fe}^{2+}$  avec la moitié du courant cathodique (b) (les couleurs sont disponibles en ligne).

- Premièrement, tous les scénarios du schéma réactionnel sont mieux adaptés aux résultats expérimentaux lorsque la réaction III.6 est omise.
- Deuxièmement, même si une partie du courant cathodique est dédiée à la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  avec des facteurs de division du courant respectifs  $f_4$  et  $f_6$  pour les réactions III.4 et III.6, l'effet sur le rendement en Fe(III) ne dépasserait pas 2,4% de différence dans le coefficient de corrélation, ce qui peut être toléré. Par conséquent, la régénération cathodique de  $\text{Fe}^{2+}$  est supposée être inexistante ou négligeable. En conséquence  $f_6$  est fixé à zéro, tandis que  $f_4$  est fixé à un dans le modèle numérique.



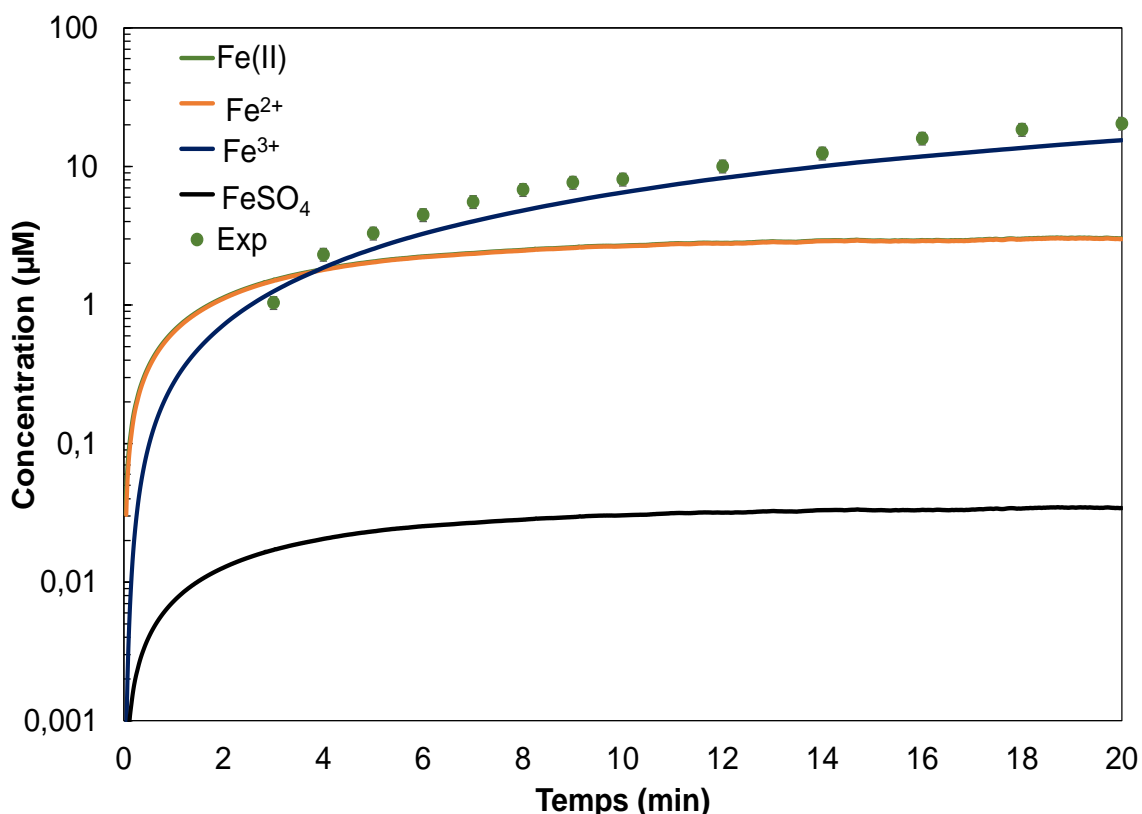
**Fig III. 5** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 1er scénario. L'axe des concentrations est en échelle logarithmique.

Le scénario le plus simpliste aboutit à la cinétique chimique des ions ferreux et ferriques représentée à la Figure III.5. Selon ce scénario, le fer est représenté dans son état d'oxydation +2 par l'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ , et son état d'oxydation +3 par l'ion ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . La comparaison de la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  rendue par la simulation numérique aux courbes expérimentales montre une bonne adéquation avec un coefficient de corrélation dépassant 90% pendant la durée de l'expérience. D'après la Figure, la modélisation révèle que la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  constitue à la fin de cette période de 24,00% de la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  et 19,35% du fer total libéré. A priori, cela indique une régénération lente du catalyseur ferreux par rapport à la durée de l'expérience.

Une investigation plus approfondie du schéma réactionnel intervenant dans le procédé Galvano-Fenton passe par l'introduction d'une éventuelle réactivité des espèces de fer et des produits



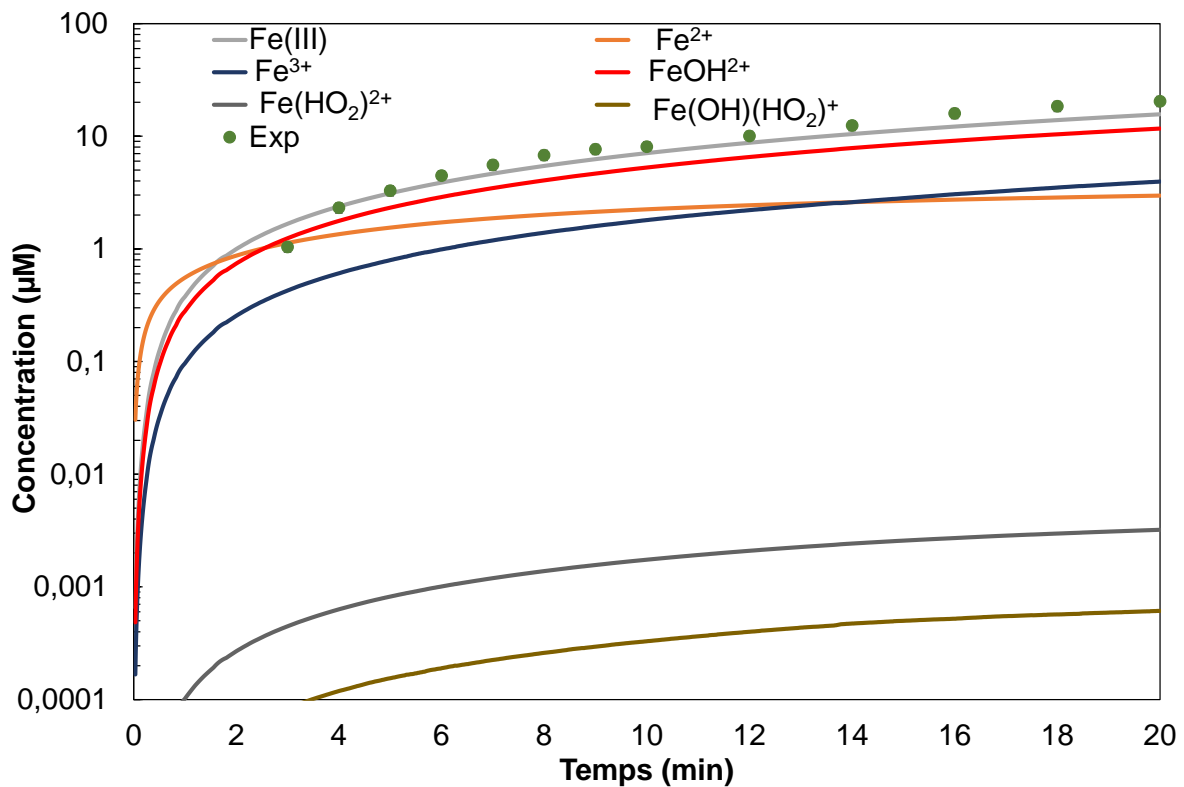
émurgents de Fenton avec les ions sulfates. En fait, bien que l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  soit ajouté à l'électrolyte pour ajuster le pH, les ions sulfates sont susceptibles de se combiner avec les cations présents dans le milieu. Ceci concerne en particulier les ions  $Fe^{2+}$  selon les réactions  $R_{II.19}$  et  $R_{II.27}$  du Tableau III.2. Les ions sulfates peuvent aussi se transformer en espèce radicalaire hautement réactive  $SO_4^{\bullet-}$ . Ainsi, dans ce deuxième scénario de mécanisme réactionnel, les espèces de Fe(III) sont limitées à l'ion ferrique  $Fe^{3+}$  tandis que les espèces Fe(II) sont représentées par  $Fe^{2+}$  et le sel  $FeSO_4$ . Leurs concentrations sont rapportées en fonction du temps dans la Figure III.6. Le coefficient de corrélation de la concentration théorique de l'ion ferrique avec les résultats expérimentaux est pratiquement inchangé par rapport au premier scénario. A la fin des 20 minutes, les concentrations de  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $FeSO_4$  constituent 83,67%, 16,14% et 0,18%, respectivement. Une fois de plus, l'espèce principale est de loin faiblement régénérée pendant la durée de l'expérience et le précipité de sel représente une partie insignifiante des espèces de fer dans le milieu.



**Fig III. 6** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 2ème scénario. Les

courbes de Fe(II) et Fe<sup>2+</sup> sont superposées en raison de la faible concentration en FeSO<sub>4</sub>. L'axe des concentrations est en échelle logarithmique.

Le troisième scénario étudie une autre voie cinétique négligée dans le premier et le deuxième scénario, en incluant les complexes ferriques. Dans ce scénario, la réactivité des ions sulfates est ignorée afin de déterminer les effets directement liés à l'émergence d'espèces complexes. En effet, la réaction de régénération de Fe<sup>2+</sup> représentée par R<sub>I.2</sub> et R<sub>II.2</sub> est la somme de trois réactions élémentaires R<sub>III.2</sub>, R<sub>III.3</sub> et R<sub>III.4</sub> (Tableau III.3). La combinaison des réactions R<sub>III.2</sub> et R<sub>III.3</sub> constitue une réaction d'équilibre conduisant à l'émergence du complexe ferrique Fe(HO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. En outre, deux autres complexes ferriques sont susceptibles d'apparaître dans l'électrolyte en raison de la concentration relativement élevée de Fe<sup>3+</sup>. FeOH<sup>2+</sup> est formé par une réaction d'équilibre de Fe<sup>3+</sup> avec des molécules d'eau, décomposée en deux réactions élémentaires R<sub>III.21</sub> et R<sub>III.22</sub>. Le complexe est censé contribuer à la régénération du Fe<sup>2+</sup>, néanmoins, ce mécanisme de régénération est significativement lent, car il passe par un complexe ferrique intermédiaire Fe(OH)HO<sup>2+</sup> dont les réactions d'équilibre sont R<sub>III.23</sub> et R<sub>III.24</sub>. Fe(OH)HO<sup>2+</sup> se transforme ensuite en Fe<sup>2+</sup> suivant la réaction R<sub>III.25</sub>. Cependant, cette dernière est caractérisée par une constante cinétique du premier ordre très faible. L'évolution de toutes les espèces de fer dans la solution d'électrolyte est représentée dans la Figure III.7, conjointement avec les résultats expérimentaux. Selon cette figure, l'espèce Fe(III) atteint à la fin de l'expérience une concentration totale de 15,7 mM, 74,52% de cette concentration est attribuée au complexe ferrique FeOH<sup>2+</sup>, 25,46% aux ions ferriques Fe<sup>3+</sup> et moins de 0,02% aux deux complexes Fe(HO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> et Fe(OH)HO<sup>2+</sup>. Ces proportions sont plus ou moins vérifiées pendant la durée de l'expérience. La concentration de Fe<sup>2+</sup> constitue 15,91% de la concentration totale des espèces de fer. Ces résultats mettent en évidence la stagnation du fer dans son état d'oxydation +3 tout au long de l'expérience, ce qui implique des concentrations faibles de Fe<sup>2+</sup> qui limitent la réaction de Fenton R<sub>III.1</sub>. Ces résultats démontrent également que le Fe(III) est principalement présent sous sa forme complexée, appelant des réactions R<sub>III.23</sub>, R<sub>III.24</sub> et R<sub>III.25</sub> pour régénérer le Fe<sup>2+</sup>. Ceci explique la baisse remarquée de la concentration de Fe<sup>2+</sup> de 3,55 à 2,97 mM en passant du 1er au 3ème scénario.



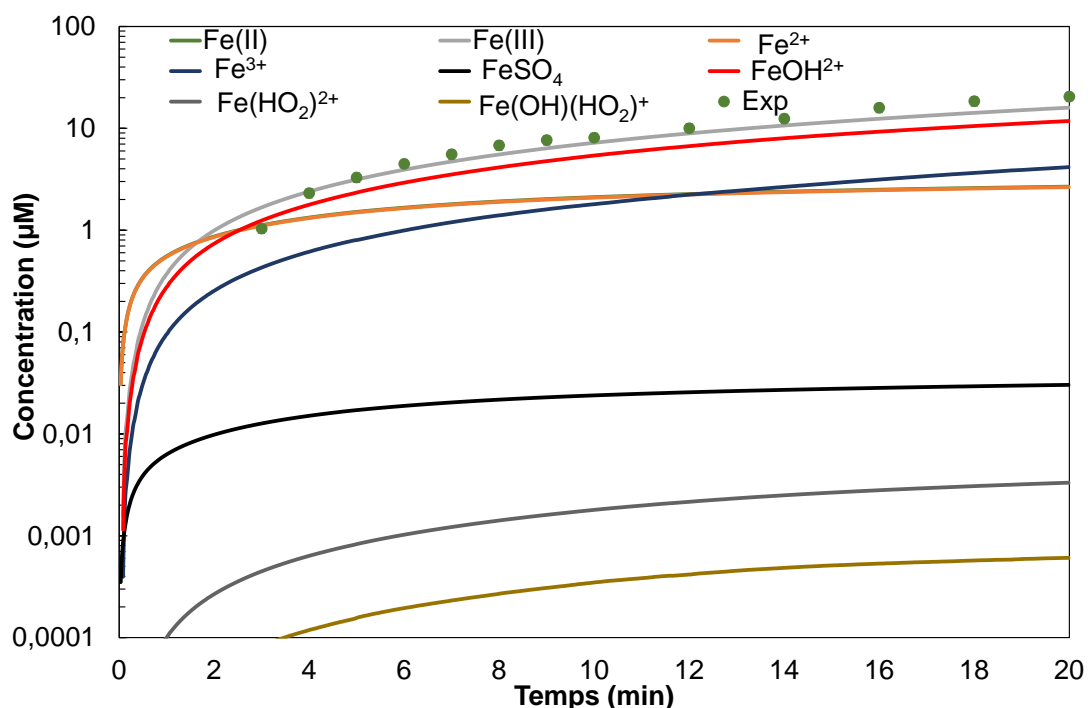
**Fig III. 7 :** Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 3ème scénario. L'axe des concentrations est en échelle logarithmique.

Enfin, le 4ème et dernier scénario considère à la fois la réactivité des ions sulfates et l'émergence de complexes ferriques au sein de la solution électrolytique. Les résultats du modèle numérique en termes de concentrations des espèces ferriques en fonction du temps sont représentés dans la Figure III.8.

La première observation est que la concentration totale de Fe(III) retournée par la simulation numérique est la plus corrélée aux résultats expérimentaux par rapport aux autres scénarios avec une valeur finale de 16 µM et un coefficient de corrélation de 93,5%. Le fer dans son état d'oxydation +3 est représenté par le complexe ferrique FeOH<sup>2+</sup> avec une fraction molaire de 73,63%, suivi par l'ion ferrique Fe<sup>3+</sup> avec une fraction de 26,03%, le reste, c'est-à-dire moins de 0,03%, est attribué aux deux complexes ferriques Fe(HO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> et Fe(OH)HO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

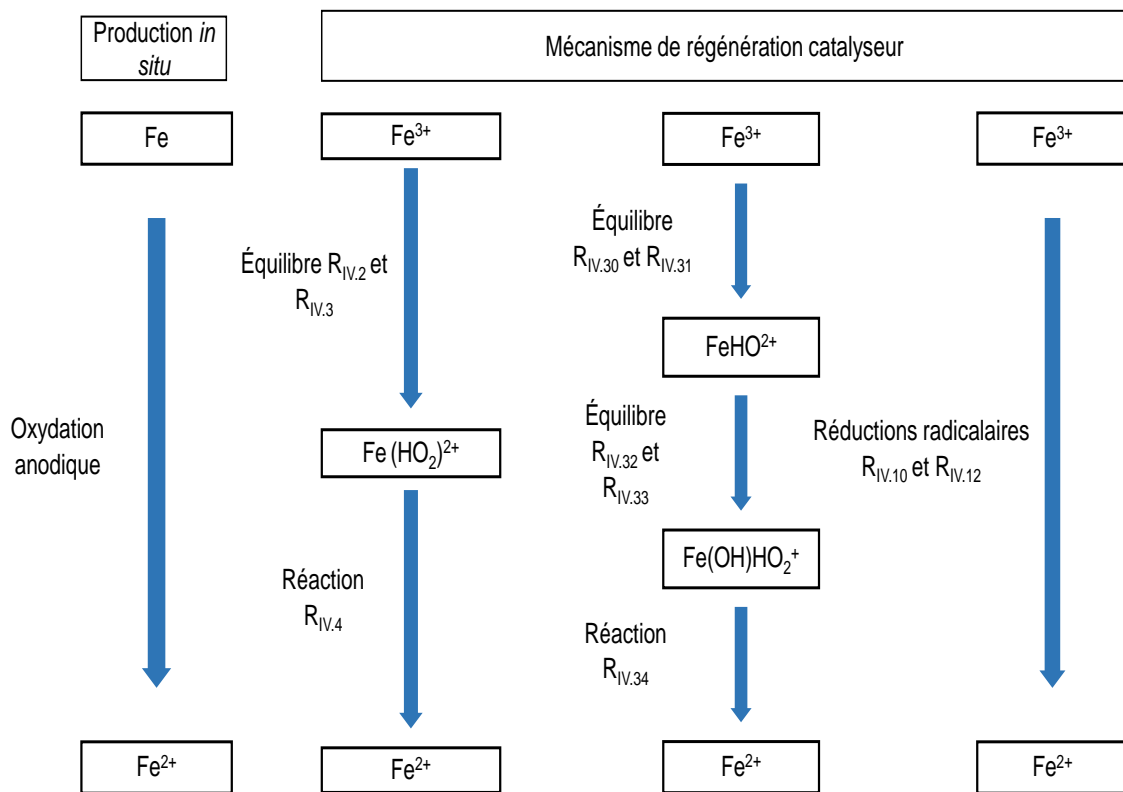
Le fer dans son état d'oxydation +2 est principalement présent sous forme de fer ferreux Fe<sup>2+</sup> à une concentration de 2,65 µM, et de précipité de sulfate de fer à la concentration infime de 0,03 µM. Néanmoins, le Fe(III) reste l'espèce prédominante dans la solution électrolytique avec plus

de 85% de la concentration totale des espèces de fer. Selon ce schéma final, il apparaît que la régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  n'est pas seulement conditionnée par la réactivité du  $\text{Fe}^{3+}$  avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  et par les réactions  $R_{\text{IV}.2}$ ,  $R_{\text{IV}.3}$  and  $R_{\text{IV}.4}$  mais principalement par la transformation du complexe ferrique  $\text{FeOH}^{2+}$  par les réactions  $R_{\text{IV}.32}$  à  $R_{\text{IV}.35}$ . En outre, la réduction radicalaire de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{HO}_2^\bullet$  et le radical très réactif de l'anion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  peuvent participer à la régénération du catalyseur ferreux suite aux réactions  $R_{\text{IV}.10}$  and  $R_{\text{IV}.12}$ .



**Fig III. 8** : Evolution de la concentration en Fe(III) dans l'expérience, et des concentrations en espèces de fer obtenues par simulation en fonction du temps selon le 4ème scénario. Les courbes de  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont superposées en raison de la faible concentration en  $\text{FeSO}_4$ . L'axe des concentrations est en échelle logarithmique.

L'intégralité des trois mécanismes de régénération est partiellement responsable de la fourniture continue de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'électrolyte, parallèlement à sa production continue par corrosion galvanique selon la réaction I, comme schématisé dans la Figure III.9.



**Fig III. 9** : Diagramme schématisé des voies cinétiques de production et de régénération du catalyseur à ions ferreux dans le procédé Galvano-Fenton.

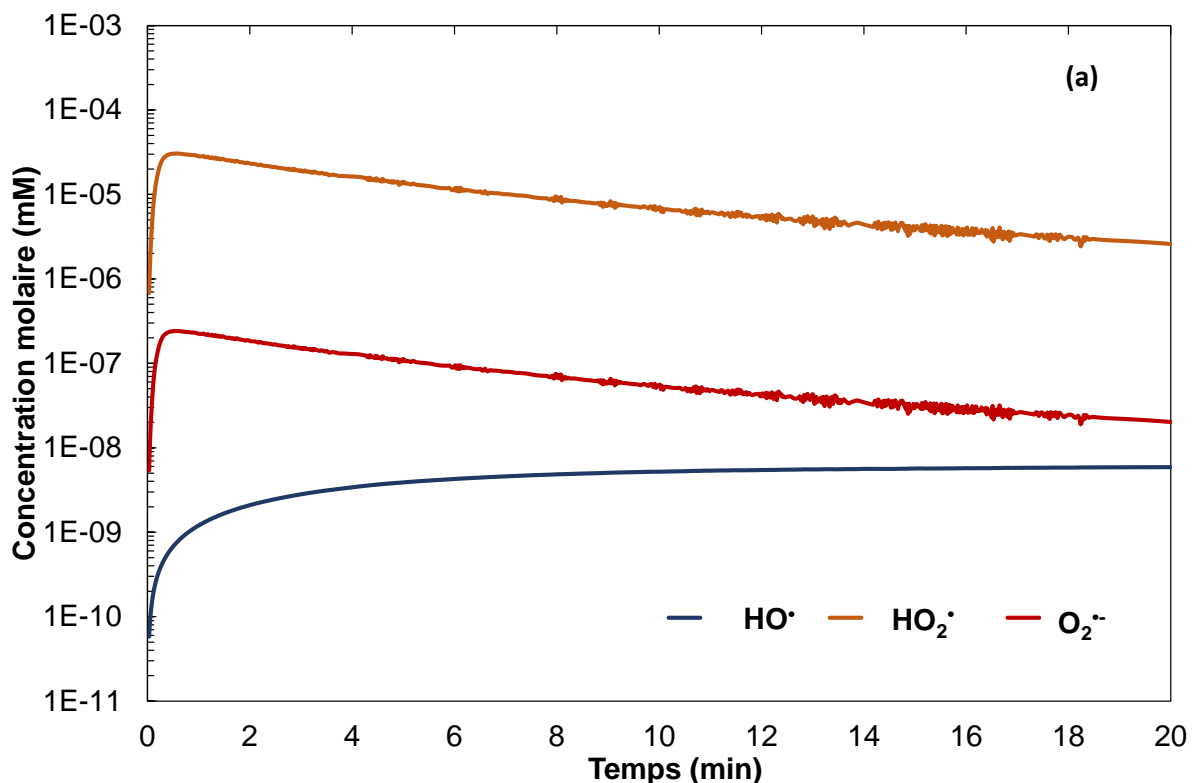
### III.2.2.2 En présence du substrat organique

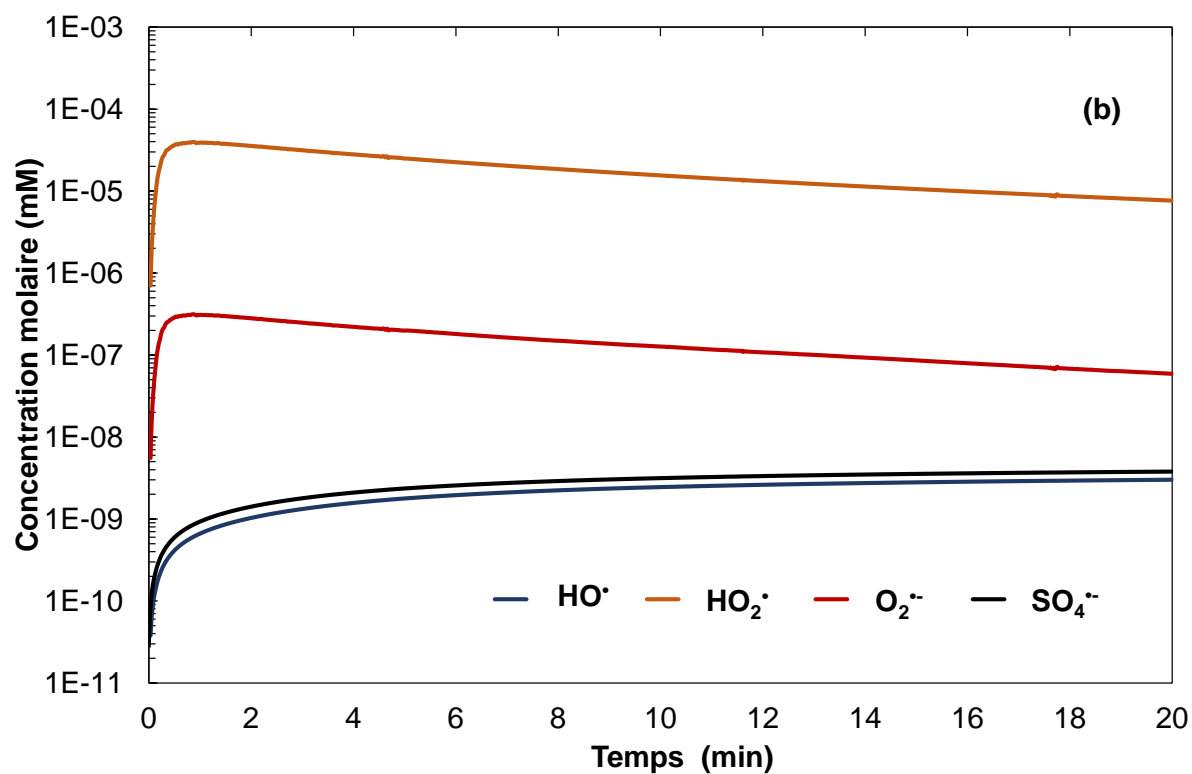
La cinétique de dégradation d'un substrat organique, en l'occurrence l'acide orange 7, par le procédé Galvano-Fenton a également été étudiée expérimentalement et simulée numériquement afin de déterminer le mécanisme de génération et de consommation des radicaux libres. Dans cette étude, les deux scénarios, le plus simple et le plus complexe, précédents rapportés dans les Tableaux III.1 et III.4, sont utilisés pour modéliser la production de radicaux libres. Dans un premier temps, les concentrations molaires ont été estimées numériquement en fonction du temps pour  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$  selon le premier scénario, et pour  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  et  $SO_4^{\bullet-}$  selon le quatrième scénario, en l'absence d'AO7. Les résultats sont présentés dans les Figures.III.10 (a) et (b), respectivement.

La Figure III.10 (a) montre que  $HO_2^\bullet$  représente le radical libre émergent prédominant, suivi de  $O_2^\bullet$  puis de  $HO^\bullet$ . Les tendances d'évolution des concentrations molaires de  $HO_2^\bullet$  et  $O_2^\bullet$  montrent une augmentation importante au début du processus, pour atteindre des maximas

respectivement de  $3 \times 10^{-4}$  et  $2,4 \times 10^{-7}$  mM. Cependant,  $HO^\bullet$  montre une allure progressivement croissante en continu dans le temps atteignant à la fin des 20 minutes de réaction une concentration molaire de  $5,9 \times 10^{-9}$  mM. La Figure.III.10 (b) présente des tendances similaires d'évolution des concentrations molaires pour  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$ , mais elle montre également que si l'on tient compte de la réactivité des ions sulfates, le radical sulfate  $SO_4^{\bullet-}$  est produit en quantité quasi-équivalente à celle de  $HO^\bullet$  et suivant exactement la même courbe d'évolution en fonction du temps.

D'après la Figure III.11, qui est une proposition de mécanisme réactionnel pour la dégradation du substrat organique, on constate que les radicaux libres produits sont responsables de l'oxydation de l'AO7, dans laquelle  $HO^\bullet$  est censée jouer le rôle principal en raison de son pouvoir oxydant élevé par rapport aux autres oxydants.





**Fig III. 10** : Cinétique de formation des radicaux libres dans la solution d'électrolyte en absence d'AO7 selon les deux schémas de modélisation chimique : ignorant la formation de complexes et la réactivité des sulfates (a) et considérant la formation de complexes et la réactivité des sulfates (b).

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

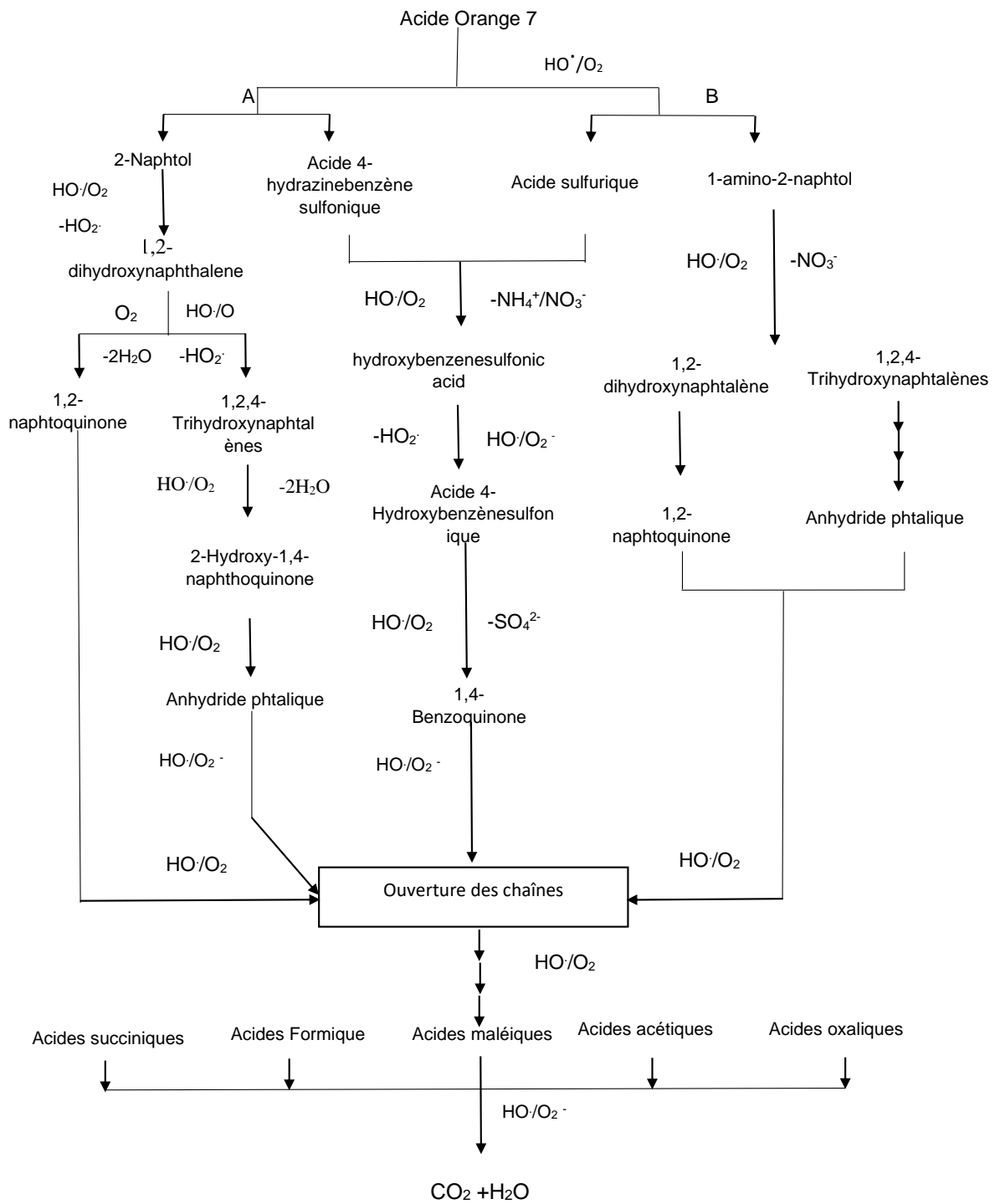
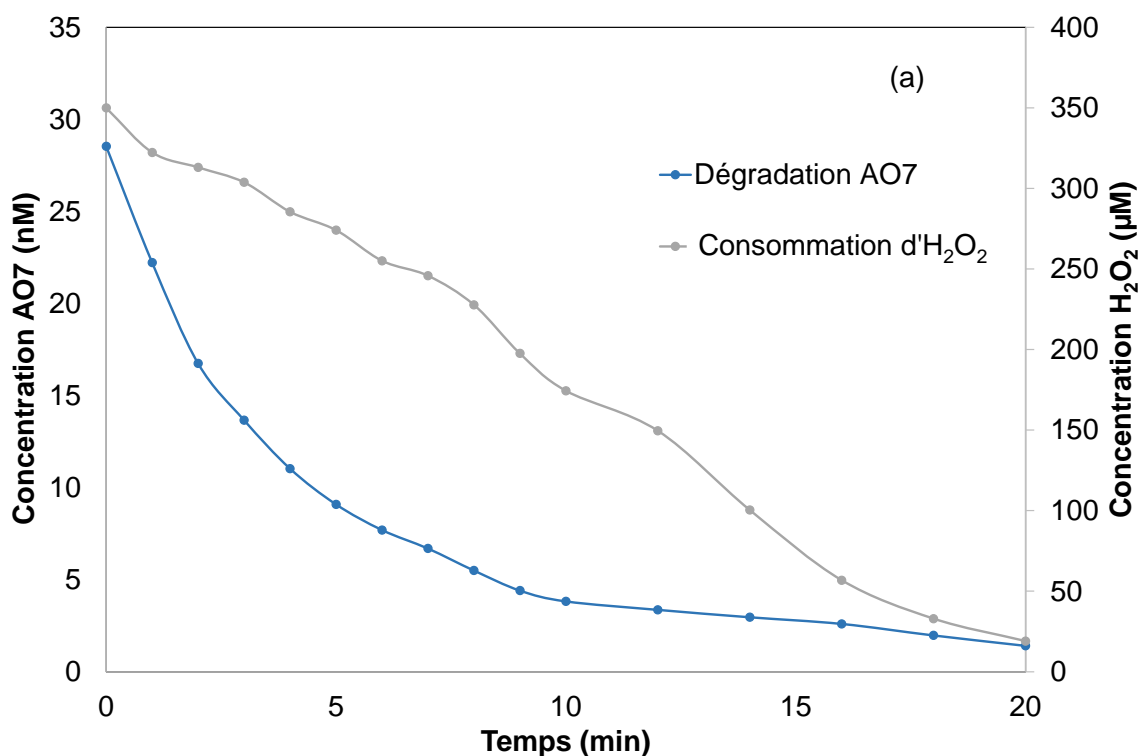


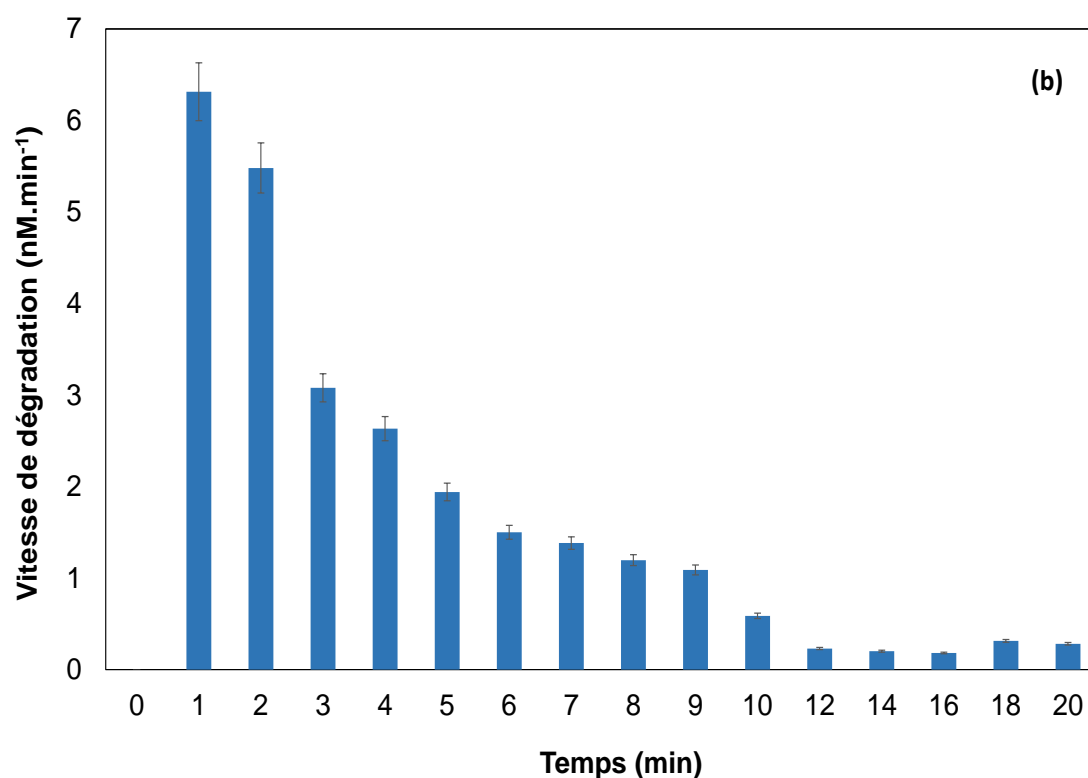
Fig III. 11 : Mécanisme présumé de l'oxydation avancée de l'AO7.

Afin de mieux comprendre l'effet des radicaux libres sur la dégradation du substrat organique, la cinétique de décoloration de l'AO7 a été suivie expérimentalement à l'aide de mesures spectrophotométriques. La concentration molaire et la vitesse initiale de dégradation de l'AO7



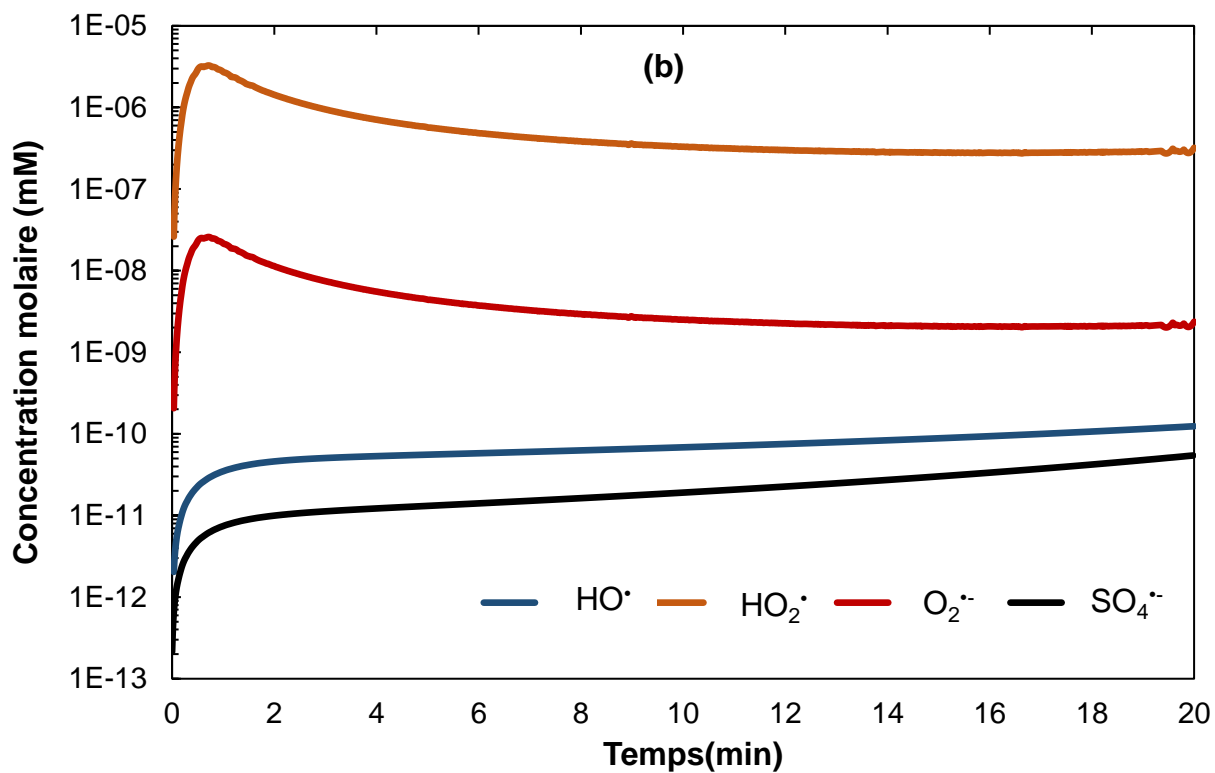
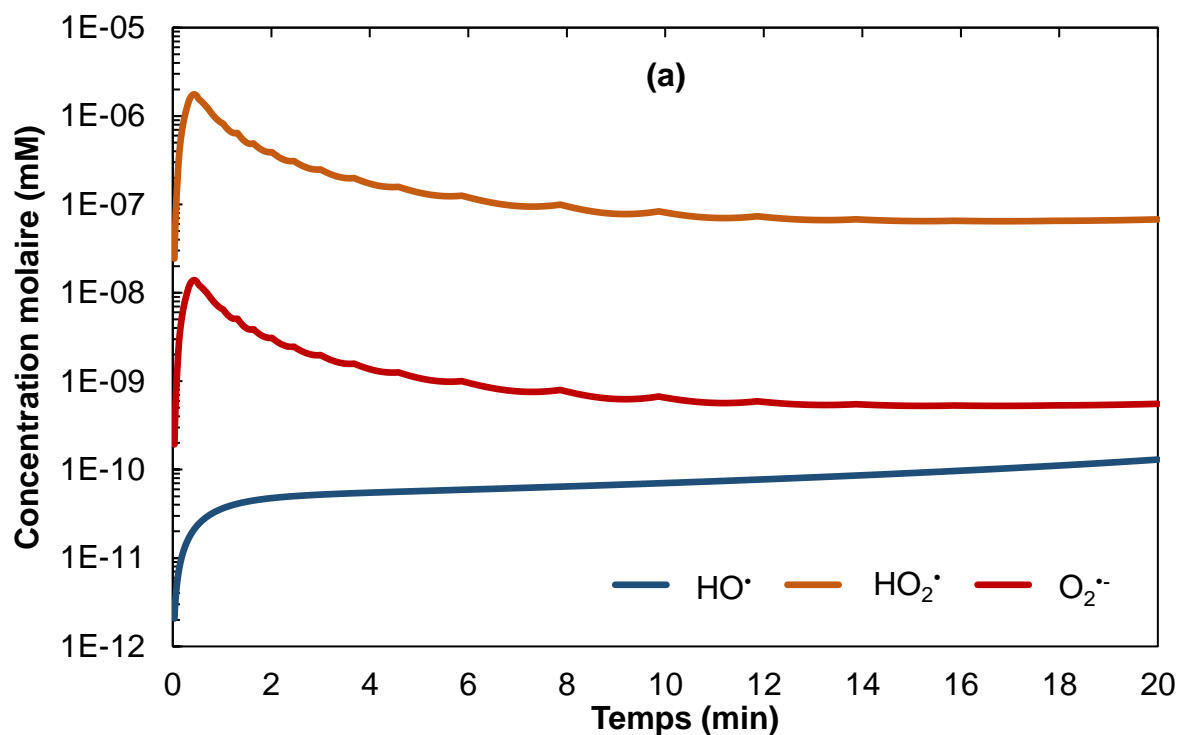
sont rapportés dans les Figure III.12 (a) et (b), respectivement. La Figure.III.12(a) montre une allure exponentielle négative, avec une diminution maximale entre 0 et 8 minutes. La concentration de l'AO7 au bout de 20 minutes de réaction est estimée à 5,2% de la concentration initiale, ce qui équivaut à l'élimination de 0,027 mM de colorant AO7. La vitesse de dégradation moyenne est alors estimée à 1,35  $\mu\text{M/s}$ . Cependant, la Figure III.12 (b) montre que la vitesse initiale de dégradation instantanée diminue considérablement en fonction du temps. Elle atteint la valeur la plus élevée à  $t = 1$  min, avec une vitesse de 6,31  $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette observation s'explique par la forte concentration disponible en peroxyde d'hydrogène ajouté à  $t = 0$  min, et le début de la libération des ions ferreux par la corrosion de l'anode sacrificielle. La vitesse initiale de dégradation de l'AO7 chute rapidement à 0,97  $\mu\text{M}/\text{min}$  à  $t = 6$  min. Cette chute s'explique par la diminution de la concentration du colorant, significativement éliminé au début du procédé, mais aussi par la diminution de la concentration en peroxyde d'hydrogène. La vitesse de dégradation atteint un état d'équilibre entre 10 et 20 minutes, avec une valeur variante entre 0,6 et 0,3  $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ .





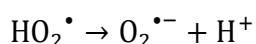
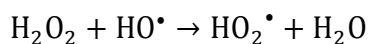
**Fig III. 12 :** Mesures expérimentales de la cinétique de consommation de  $H_2O_2$  et de dégradation de l'AO7 (a) et de la vitesse de dégradation de l'AO7 (b) en utilisant le procédé Galvano-Fenton. Conditions expérimentales :  $V= 100$  mL,  $[VM] = 10$  mg.L<sup>-1</sup>,  $[H_2O_2] = 2$  mM, pH 3, A/C =1/1, T= 25 °C)

Afin de comprendre le mécanisme de dégradation du colorant par le procédé Galvano-Fenton, une étude numérique de la cinétique de formation et de transformation des radicaux libres en présence de l'AO7 a été réalisée. Ceci en considérant la réaction d'initiation d'oxydation par  $HO^\bullet$  selon le 1er scénario, et les deux réactions d'initiation d'oxydation par  $HO^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$  selon le 4ème scénario. Les résultats sont rapportés dans les Figures III.13 (a) et (b), respectivement.



**Fig III. 13** : Cinétique de formation des radicaux libres dans la solution d'électrolyte en présence d'AO7 selon les deux schémas de modélisation chimique : en ignorant la formation des complexes et la réactivité des sulfates (a) et en considérant la formation des complexes et la réactivité des sulfates (b).

Les concentrations molaires de  $HO_2^{\bullet}$ ,  $O_2^{\bullet-}$  et  $HO^{\bullet}$  rapportées en fonction du temps sur la Figure III.13 (a) indiquent une nette diminution par rapport à la Figure III.10 (a), mais avec des tendances d'évolution similaires. Par exemple, les quantités de  $HO_2^{\bullet}$  et de  $O_2^{\bullet-}$  atteignent leur maximum de, et atteignent,  $1,49 \times 10^{-6}$  and  $1,26 \times 10^{-8}$  mM, respectivement, au bout de 31 secondes de réaction, soit, 200 et 20 fois inférieures aux concentrations molaires maximales enregistrées pour les deux espèces radicalaires en l'absence d'AO7. La concentration molaire du radical hydroxyle montre une évolution croissante pour atteindre  $1.3 \times 10^{-10}$  mM à la fin des 20 minutes de réaction. Cette quantité est 45 fois inférieure à celle retrouvée en l'absence d'AO7, révélant que la différence instantanée de la concentration molaire de  $HO^{\bullet}$  a été consommée dans la réaction d'oxydation de l'AO7, initiant le mécanisme de réactions en chaîne, comme cela est indiqué dans la Figure III.11. Comme conséquence directe à la baisse de la concentration molaire de  $HO^{\bullet}$  dans la solution électrolytique, les réactions de formation de  $HO_2^{\bullet}$  et de  $O_2^{\bullet-}$ , selon le 1er scénario, sont freinées, à savoir :



En considérant les deux réactions d'oxydation par  $HO^{\bullet}$  et  $SO_4^{\bullet-}$ , selon le 4ème scénario, la Figure III.13 (b) indique une nette diminution dans les concentrations molaires de tous les radicaux libres formés dans la solution électrolytique en présence de l'AO7, à savoir  $HO_2^{\bullet}$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO^{\bullet}$  et  $SO_4^{\bullet-}$ .  $HO^{\bullet}$  et  $SO_4^{\bullet-}$ , supposés participer directement aux réactions d'initiation, sont présents dans l'électrolyte à des concentrations molaires de  $1.23 \times 10^{-10}$  et  $5.44 \times 10^{-11}$  mM, respectivement. Il est intéressant de noter qu'en présence d'AO7, la quantité de  $SO_4^{\bullet-}$  devient plus faible que celle de  $HO^{\bullet}$  et la différence entre les quantités des deux espèces est de l'ordre de 1 à 2. Alors que la Figure III.10 (b) montre la quantité la plus élevée pour  $HO^{\bullet}$  et un rapport de 1 à 1,26 entre les concentrations molaires de  $HO^{\bullet}$  et  $SO_4^{\bullet-}$ . Les différences représentées par les Figures III.10 (b) et 13 (b) révèlent que  $SO_4^{\bullet-}$  participe significativement à la réaction d'initiation dans le mécanisme des réactions en chaîne de dégradation de l'AO7. Par ailleurs,

une diminution considérable est également observée dans les concentrations molaires de  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  aux mêmes ordres de grandeur montrés dans la Figure III.13(a). Cette diminution s'explique par la consommation de  $HO^\bullet$  dans l'oxydation de l'AO7, et donc le freinage des deux réactions de formation de  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  mentionnées précédemment, mais qui pourrait également être due à la réactivité des ions sulfates consommant les deux radicaux comme le montre le Tableau.III.4 dans la partie « Matériel et Méthode ».

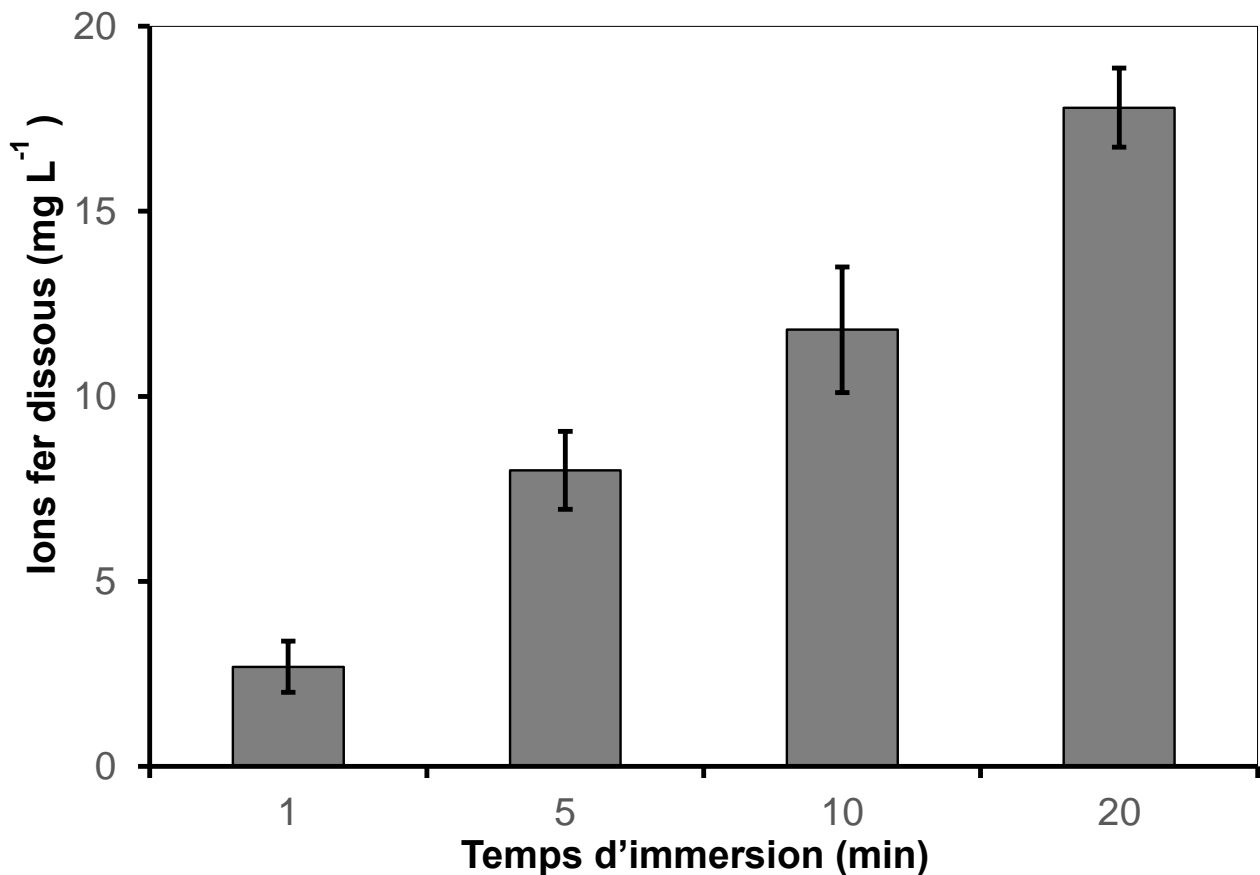
Il est intéressant de noter que, selon les Figures III.10 et 13, l'existence de radicaux  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  en quantités importantes, par rapport aux deux radicaux  $HO^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$  supposés être responsables de la réaction d'initiation, peuvent suggérer que  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  sont susceptibles de participer au mécanisme des réactions en chaîne. Alors que la littérature ne rapporte pas d'investigations mécanistiques approfondies de la contribution des radicaux  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  à la dégradation de l'AO7 dans les procédés d'oxydation avancée. En effet, ces études se concentrent principalement sur l'activité des radicaux  $HO^\bullet$  et  $SO_4^{\bullet-}$  [203,204] en raison de leurs potentiels d'oxydation élevés (2,80 et 2,60 V/ENH, respectivement), en comparaison avec les potentiels redox des deux radicaux  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$ , estimés à 1,46 et 0,63 V/ENH, respectivement [205,206]. Les résultats obtenus indiquent une possibilité d'une contribution significative de l'attaque radicalaire par  $HO_2^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  dans le mécanisme de réactions en chaîne de la dégradation de l'AO7.

### III.2.3 Optimisation du procédé Galvano-Fenton

Dans la présente étude, le vert malachite (VM), le colorant triphénylméthane, a été utilisé en tant que modèle de polluant organique pour étudier l'effet de différents paramètres de fonctionnement sur les performances du procédé GF. Ce modèle de polluant organique, a été largement utilisé comme colorant dans les industries de textiles et présente un facteur de risques pour la santé [65]. Par conséquent, de nombreuses technologies de traitement ont été appliquées à l'étude de la dégradation du VM en milieu aqueux [207–209].

#### *III.2.3.1 Etude comparative de la dégradation du VM par Fenton classique et par deux configurations de GF.*

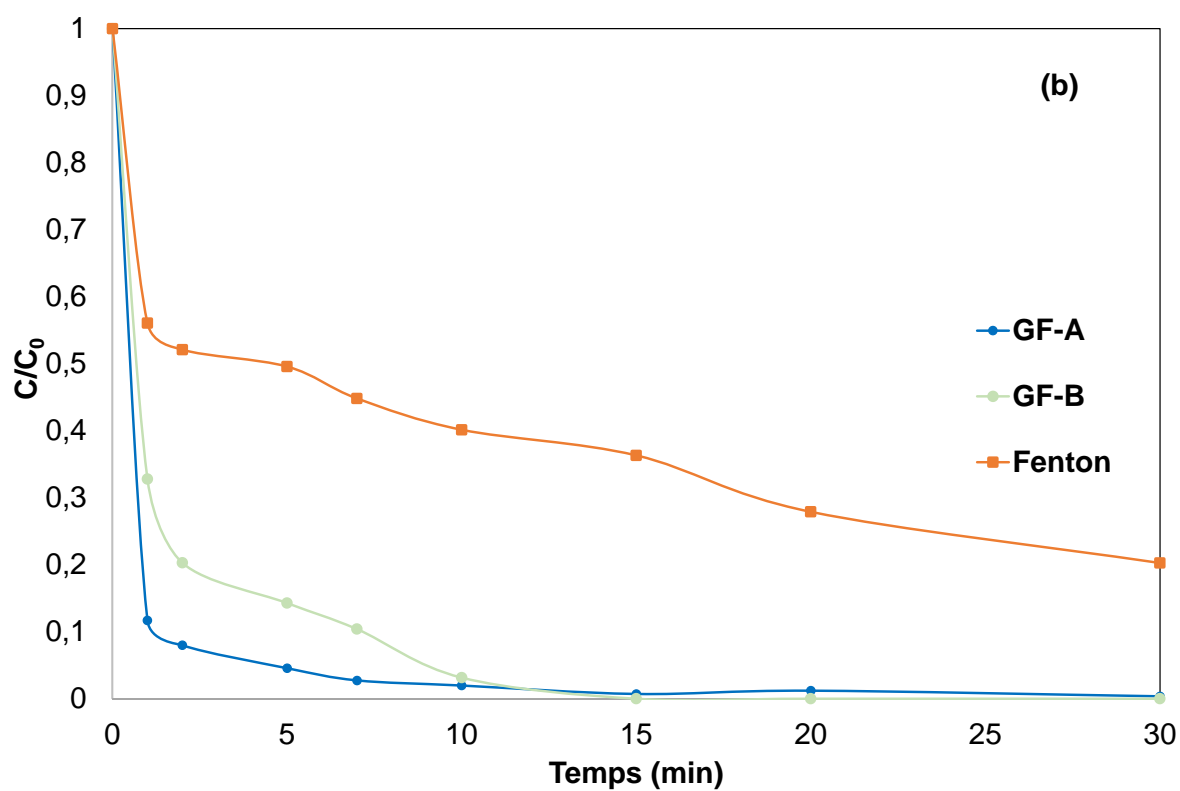
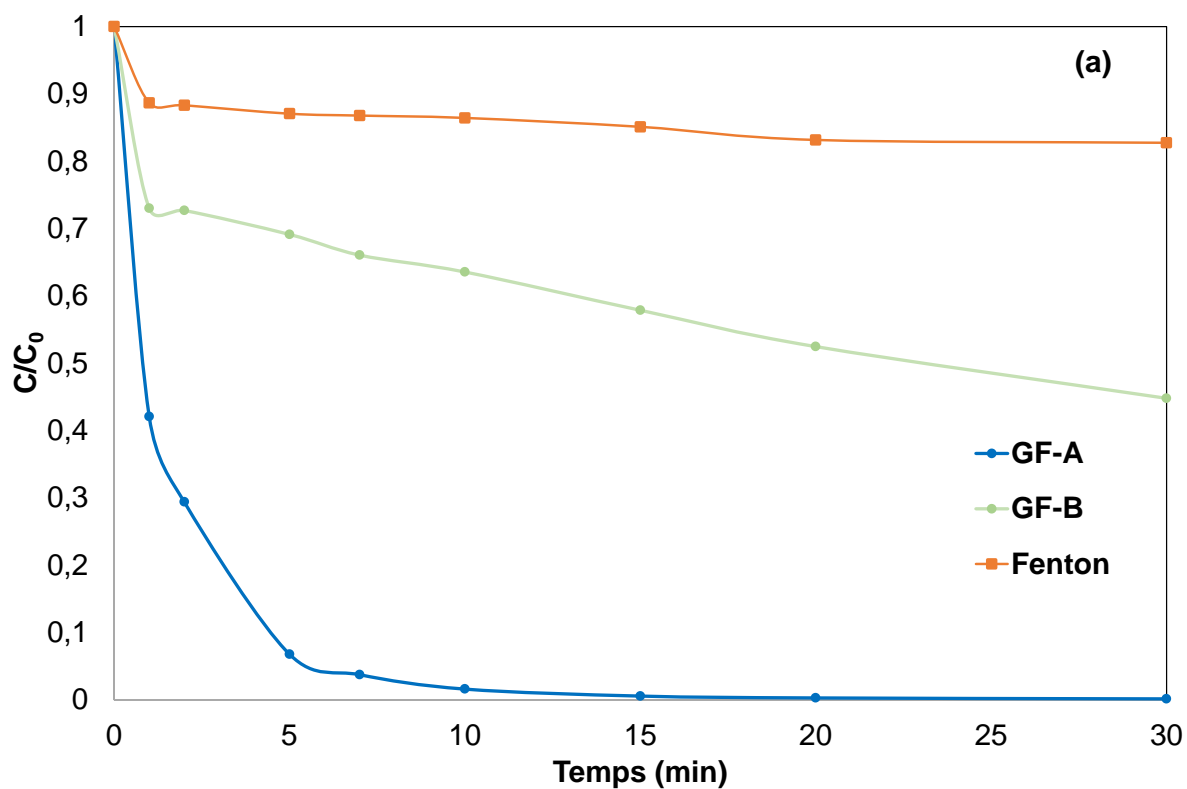
Les performances de dégradation du procédé GF ont été examinées avec 10 mg.L<sup>-1</sup> de VM en solutions avec deux variantes du procédé (GF-A et GF-B). Dans la première configuration (GF-A), les électrodes ont été immergées dans les solutions pendant la dégradation et en présence de 2 mM d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dans la deuxième configuration (GF-B), l'anode de fer et la cathode de cuivre ont été enlevées des solutions après différents temps d'immersion et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été ajoutée à une concentration finale de 2 mM pour initier la réaction de dégradation. La production d'énergie électrique a été caractérisée avant la dégradation pour le procédé GF-B ou pendant la dégradation pour le procédé GF-A. Afin de comparer les performances de dégradation des procédés GF avec celles de la réaction de Fenton classique, la concentration des ions de fer libérée par la corrosion galvanique a été déterminée. Pour réaliser cette étude, la concentration de fer total dissous produit par la corrosion galvanique d'une plaque de fer (6 cm<sup>2</sup> la surface immergée) connecté électriquement à une cathode de cuivre de même surface en solutions aqueuses (100 mL), à un pH initial de 3.00 a été déterminé pour différents temps d'immersion. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure.III.14.



**Fig III. 14** : Détermination des ions fer dissous pour différents temps d'immersion.

Les performances de dégradation des deux conditions du procédé GF ont été comparées à la dégradation du VM obtenue par le procédé classique Fenton (CF) dans les mêmes conditions de fonctionnement pour des concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  équivalentes aux ions de fer total dissous déterminés pour les quatre temps d'immersion. Pour 1, 5, 10 et 20 minutes temps d'immersion, des concentrations totales de fer dissous de 2,7, 8, 11,8, et 17.8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  sont respectivement obtenues. La Figure III.15 montre les cinétiques de dégradation du VM obtenus avec les trois procédés de traitement. Comparé au procédé classique de Fenton, les deux configurations du procédé GF mènent à des améliorations notables dans la vitesse initiale de dégradation du VM mais permet également d'augmenter la capacité d'oxydation maximale.

Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique





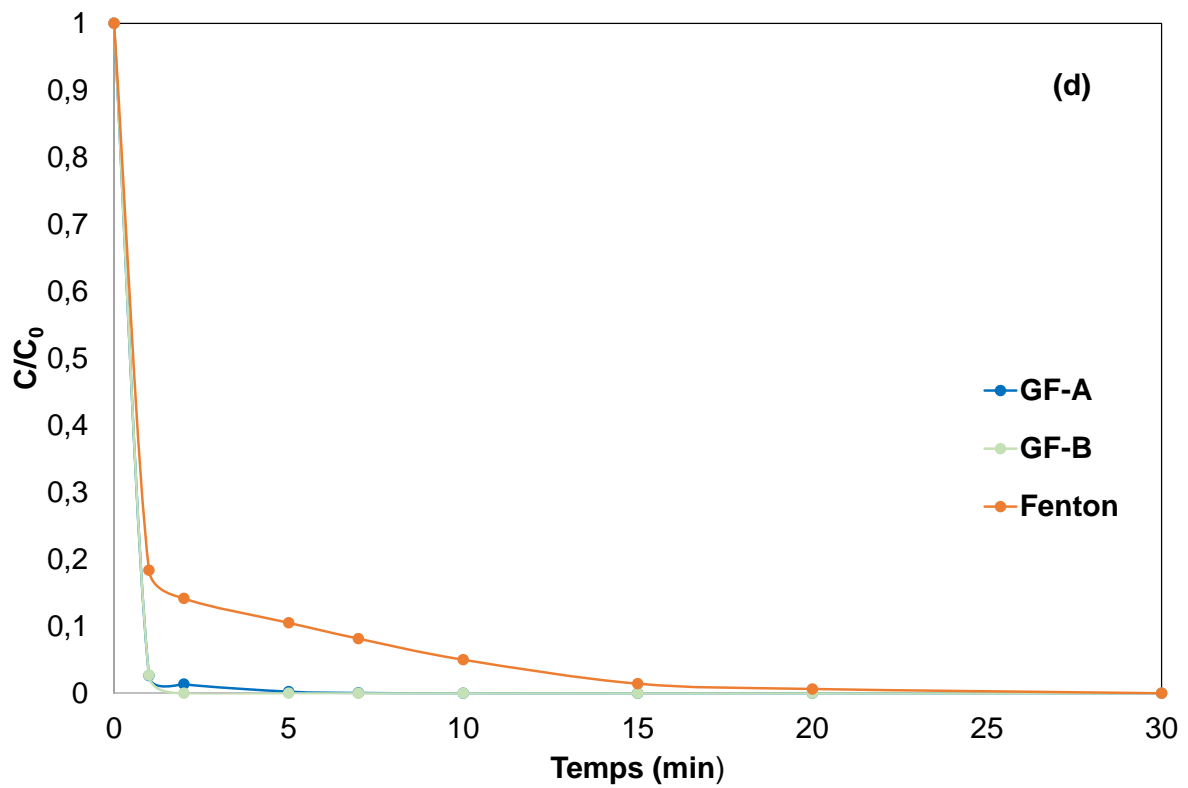
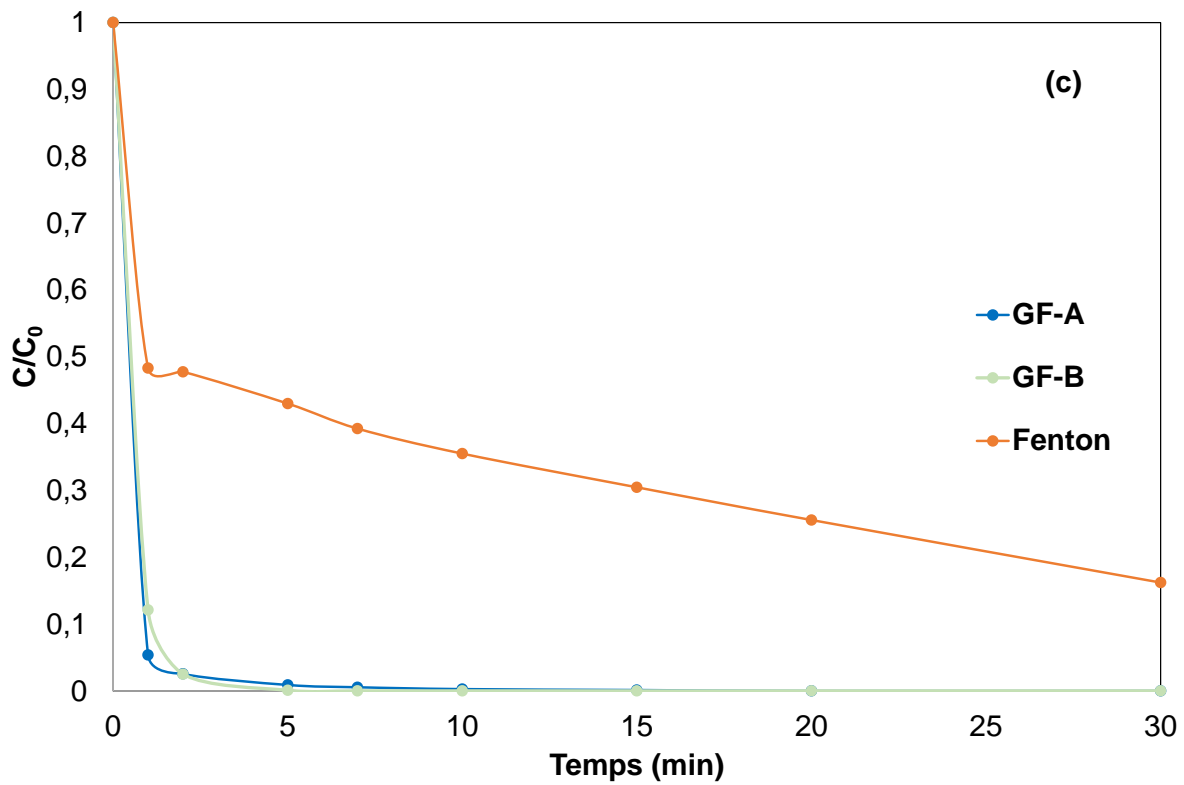


Fig III. 15 : Comparaison des performances des techniques CF, GF-A (ligne bleue) et le procédé GF-B (ligne verte) en termes de dégradation du VM pour des concentrations initiales de: (a) 2,7

### Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

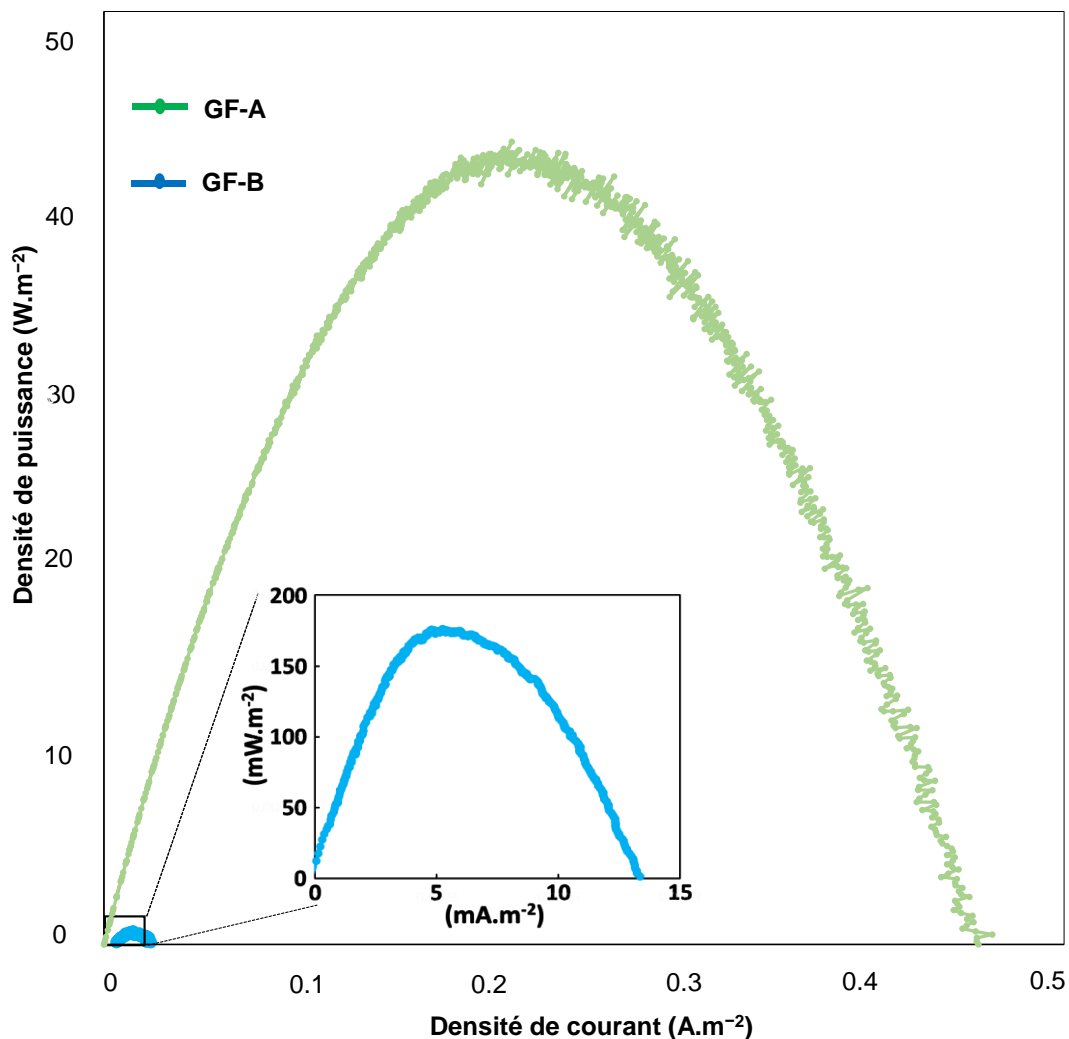
mg·L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> /1 min d'immersion, (b) 8 mg·L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>/5 min d'immersion, (c) 11,8 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> /10 min d'immersion, (d) 17,8 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> /20 min d'immersion.

Dans le procédé Fenton classique CF, une cinétique de dégradation rapide est observée dans la première minute, suivi d'un stade de dégradation beaucoup plus lent en raison de l'épuisement du catalyseur Fe<sup>2+</sup> dans la solution. L'augmentation de la concentration initiale des ions Fe<sup>2+</sup>, augmente à la fois la vitesse initiale de dégradation et la capacité d'oxydation maximale du Fenton classique.

Des courbes de décroissance similaires sont obtenues avec le procédé GF-B mais avec des vitesses initiales de dégradation plus rapides et des capacités de dégradation maximale plus élevées pour des concentrations équivalentes d'ions fer total dissous. Les différences de performances de dégradation entre les procédés CF et GF-B peut-être dû à la formation d'espèces plus réactives ou des espèces plus stables en fer dissous dans le cas de Fenton à base de ZVI, comme cela a été décrit précédemment [210,211]. La configuration GF-A montre une dégradation plus rapide et plus complète du VM par rapport au GF-B pour une 1 min d'immersion. Il est indiqué que la présence des électrodes pendant le traitement accélère la dégradation VM en fonction du temps. Ce résultat peut être expliqué par la corrosion galvanique de l'électrode du fer déposé lors du traitement qui pourrait améliorer la libération d'espèces de fer totale dissous. La présence d'électrodes pourrait également régénérer le catalyseur Fe<sup>2+</sup> en réduisant les ions Fe<sup>3+</sup> sur la cathode de cuivre ou sur la surface du fer comme rapporté précédemment [212,213]. Pour des temps d'immersion plus longs, les deux configurations GF-A et GF-B montrent des performances de dégradation similaires.

La Figure.III.16 représente les courbes de puissance tracées dans les deux conditions. Une augmentation importante de la densité de puissance maximale fournie par le procédé GF est observée en passant de la configuration GF-A (175 mW·m<sup>-2</sup>) à la configuration GF-B (40 Wm<sup>-2</sup>).

En effet, cette étude montre que la configuration GF-B permet de produire plus d'énergie électrique en absence de la réaction de dégradation mais présente cependant une limitation liée au temps long d'immersion d'électrodes, nécessaires pour atteindre une concentration suffisante en catalyseur Fe<sup>2+</sup>. La configuration GF-A permet de réduire la durée du traitement mais produit 228 fois moins de densité de puissance électrique.



**Fig III. 16** : Courbes de puissance du procédé GF obtenues sous GF-A (ligne verte) et GF-B (bleu ligne) Conditions :  $V = 100mL$ ,  $[VM] = 10mg/L$ ,  $[H_2O_2] = 2mM$ ,  $pH 3$ ,  $T = 25\text{ }^{\circ}C$ .

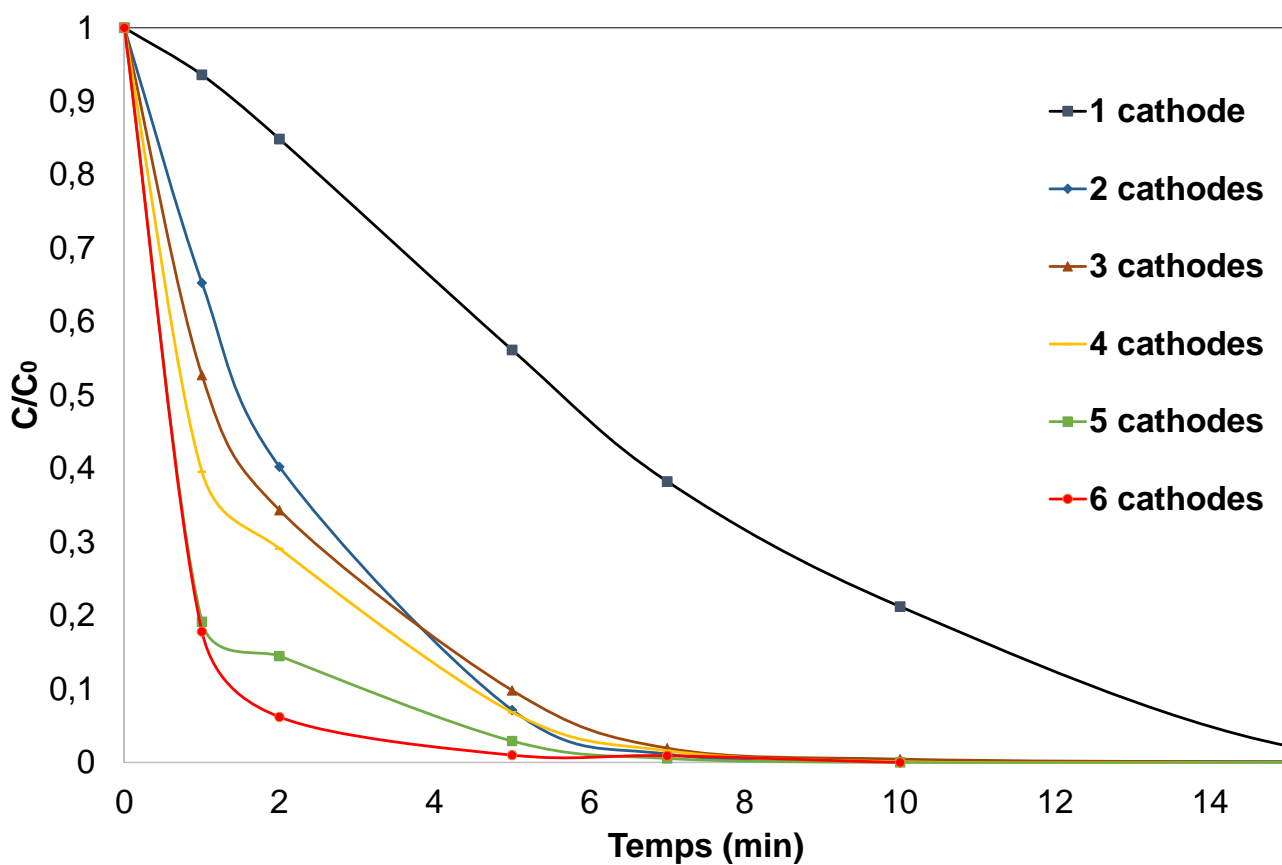
Toutefois, les deux configurations offrent de meilleures performances de dégradation que le Fenton classique et que le Fenton à base de ZVI conventionnel. En outre, les performances énergétiques électriques des procédé GF obtenus avec les configurations GF-A et GF-B sont plus élevés que les performances électriques des piles à combustible microbiennes. Cette autre technologie électrochimique qui utilise les bactéries pour produire de l'énergie électrique à partir des molécules organiques biodégradables, des eaux usées, et qui produit une densité de puissance maximale comprise entre  $1\text{ mW}.m^{-2}$  et  $1\text{ W}.m^{-2}$  [214,215].

### III.2.3.2 *Effet de rapport de surfaces Anode/Cathode sur les performances de la GF.*

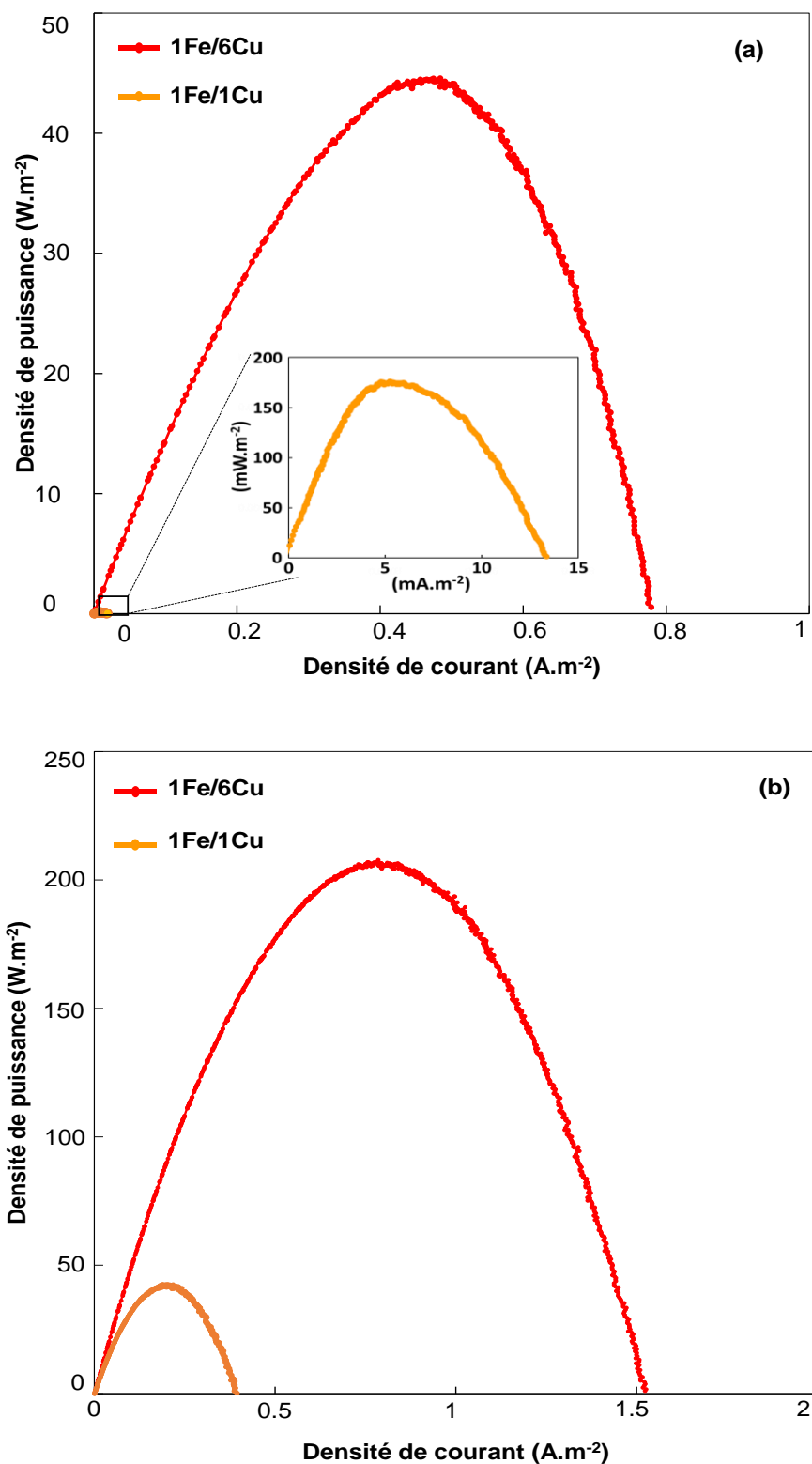
Un autre facteur important dans l'énergie électrique produite avec la cellule galvanique est l'effet du rapport entre les surfaces de l'anode et de la cathode qui affecte directement le courant galvanique [193]. Le diagramme Evans indique que la cathode de cuivre est l'électrode limitant la vitesse pendant la corrosion galvanique. Ainsi, plus la cathode est grande par rapport à l'anode, plus la réduction de protons peut se produire et plus le courant galvanique est important. Pour étudier l'effet du rapport de surface sur le procédé GF, la surface de cuivre a été modifiée de 6 à 36 cm<sup>2</sup>, avec une surface d'anode constante de 6 cm<sup>2</sup>. Les performances de dégradation du procédé GF pour ces rapports de surface cuivre/fer ont été étudiées dans des réacteurs discontinus (en batch), utilisant des solutions de 100 mL de 10 mg.L<sup>-1</sup> de VM à un pH initial de 3,00 en présence de 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.17.

Comme le montre la figure précédente, l'augmentation du rapport de surface cuivre/fer améliore la vitesse initiale de dégradation du VM. Elle augmente de 1,7 à 6 M.min<sup>-1</sup> en changeant le rapport de surface de 1 à 6, en réduisant la durée de dégradation totale du VM de 15 à 5 min. Cela est très probablement due à l'augmentation de la vitesse de corrosion galvanique et, par conséquent, la concentration de fer total dissous libéré en solution.

Les courbes de puissance tracées pendant le traitement en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont représentées dans la Figure III.18(a). La figure montre une augmentation importante de la densité de puissance maximale de 175 mW.m<sup>-2</sup> à 45 W.m<sup>-2</sup> en augmentant la surface de la cathode de 6 à 36 cm<sup>2</sup>. Cette forte augmentation de puissance ne peut être uniquement due à l'augmentation de la densité du courant de corrosion. De plus, comme le montre la Figure III.18(b), la production d'énergie électrique dans les cellules en l'absence de réaction de Fenton (sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est plus élevée. Ainsi, des P<sub>max</sub> de 40 et 200 W.m<sup>-2</sup> sont obtenus avec 6 et 36 cm<sup>2</sup> de surface cathodique, respectivement. Dans ce dernier cas, l'augmentation de P<sub>max</sub> est uniquement due à l'augmentation de la densité du courant de corrosion puisqu'elle est directement liée à la surface de la cathode. Dans la suite de l'optimisation du procédé GF, l'effet des paramètres de la performance du procédé sera analysée avec la configuration GF-A qui permet de produire un maximum d'énergie électrique.

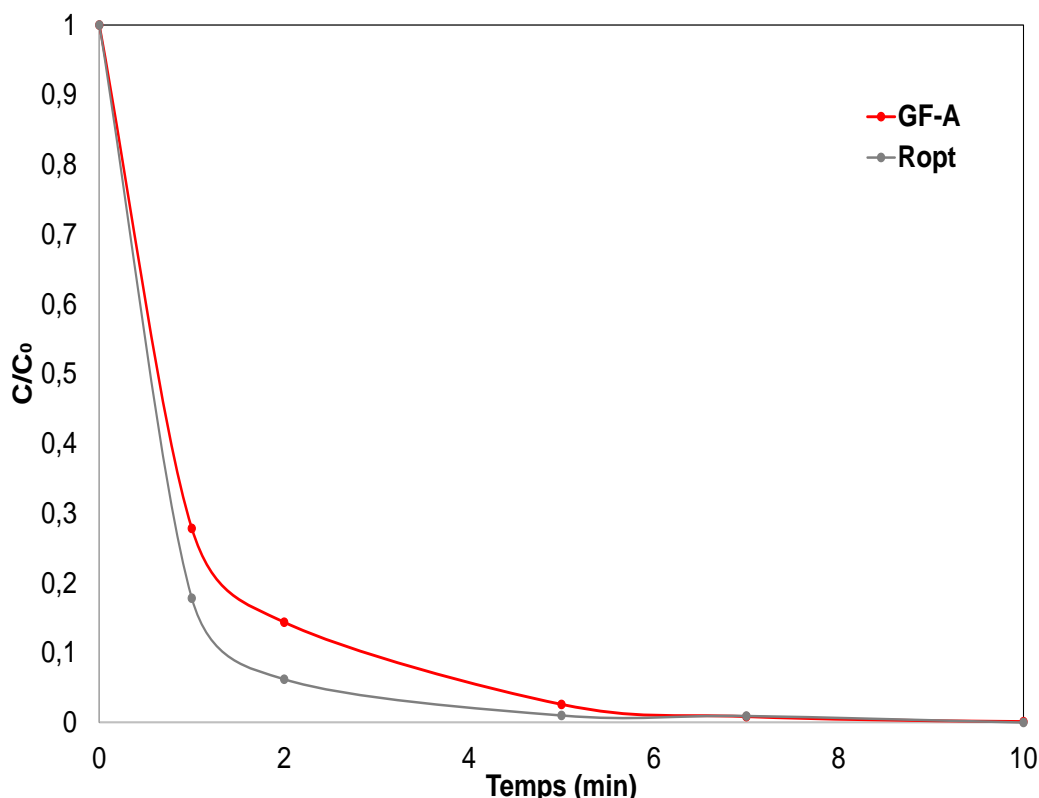


**Fig III. 17** : Effet du rapport de surface Cu/Fe sur la dégradation du colorant VM pendant le procédé GF (Conditions :  $V= 100\text{mL}$ ,  $[\text{VM}] = 10\text{mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{mM}$ ,  $\text{pH } 3$ ,  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$  ).



**Fig III. 18** : Courbes de puissance du couple Fe/Cu obtenues avec différents rapports de surface Cu/Fe (A) avec réaction de Fenton (configuration GF-A). (B) sans réaction fenton (configuration GF-B).

L'énergie électrique générée par le procédé GF peut être récoltée en plaçant une résistance externe permettant de débiter la cellule galvanique au maximum de densité de puissance électrique. En effet, un maximum de puissance électrique est obtenu pour une résistance externe égale à la résistance interne de la cellule galvanique. Ainsi, une étude de l'effet de la résistance externe sur les performances de dégradation du VM par le procédé GF a été réalisée pour vérifier la possibilité d'exploiter la production optimale d'énergie. Les résultats obtenus indiquent que la cinétique de dégradation du VM avec une résistance externe permettant la récupération d'un maximum de puissance électrique est équivalente à celle du couplage direct des deux électrodes (Figure III.19). Cela traduit la possibilité de combiner la génération de puissance avec la meilleure efficacité de dégradation. L'énergie électrique générée par le procédé GF peut être récoltée avant ou pendant le traitement, puis exploitée à l'aide d'un circuit basé sur des convertisseurs électronique de puissance qui traquent le point de puissance électrique maximale (dispositif MPPT Maximum Power Point Tacker) et qui augmentent la tension en fonction des besoins.



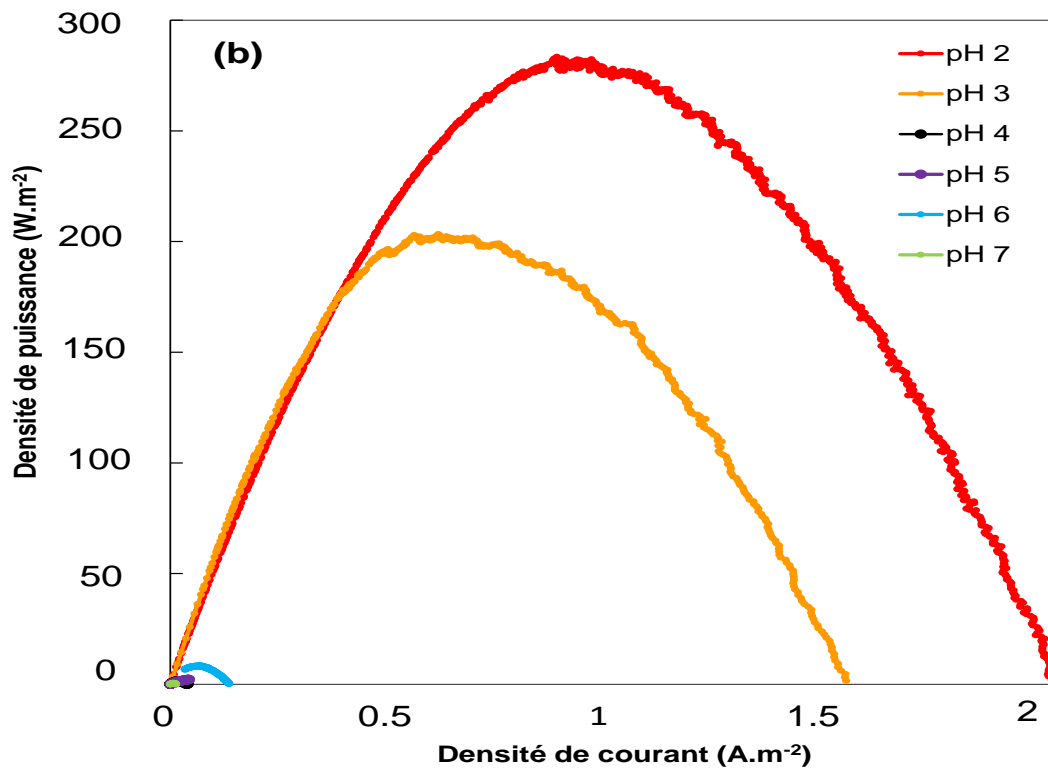
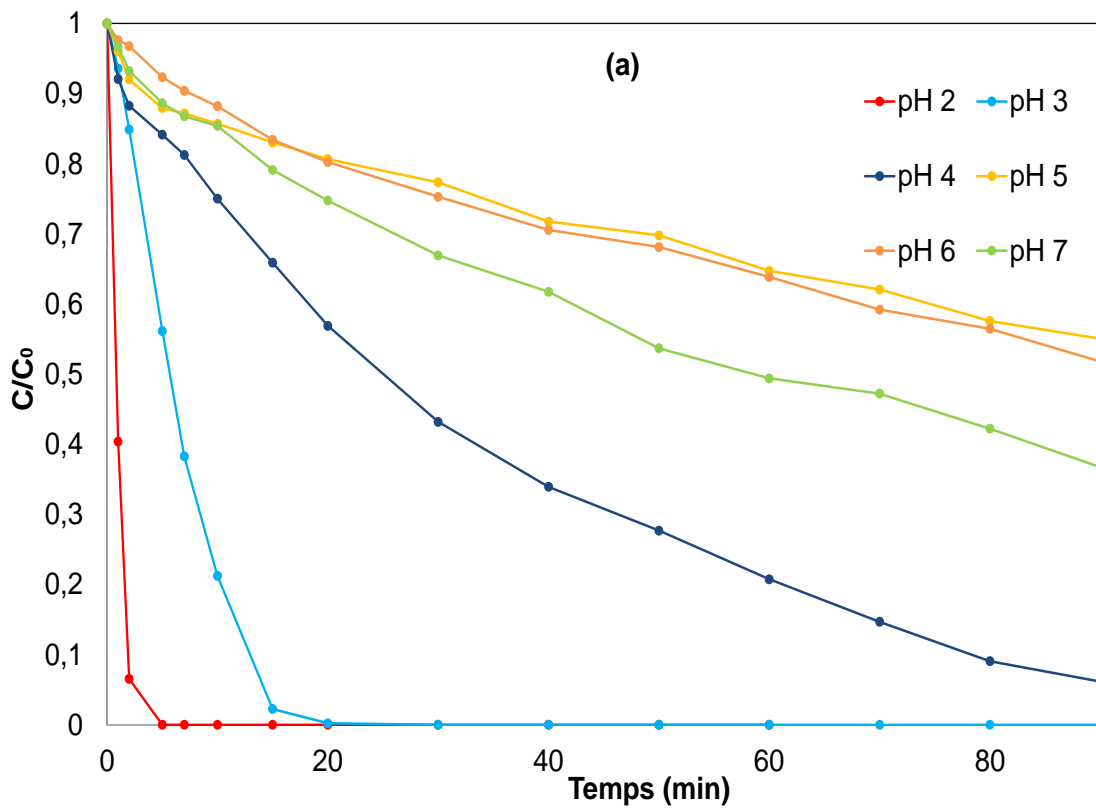
**Fig III. 19** : Effet de la résistance externe sur la cinétique de dégradation du VM. Conditions de réaction :  $[VM]_0 = 10\text{mg/L}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 2\text{mM}$ ,  $\text{pH}=3$  et Température= $25^\circ\text{C}$ .

### III.2.3.3 *Effet de pH de la solution sur la dégradation du VM*

L'effet du pH sur la performance du procédé GF a été étudié en utilisant la configuration GF-A avec une gamme de pH de 2 à 7. Le pH de la solution a été ajusté à la valeur désirée en utilisant de l'acide sulfurique. L'effet du pH sur la production d'énergie a été étudié avant la réaction de dégradation dans un réacteur discontinu composé d'une anode de fer (6 cm<sup>2</sup> surface) reliée électriquement à six cathodes de cuivre (36 cm<sup>2</sup> de surface totale immergée) dans 300 mL de solutions de 10 mg.L<sup>-1</sup> de VM. Les performances de dégradation ont été étudiées en retirant l'anode de fer et la cathode de cuivre de l'électrolyte après 5 min de temps d'immersion et en ajoutant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à une concentration finale de 2 mM pour initier la réaction de dégradation. Comme présentées sur la Figure III.20 (a) et (b), les densités puissance maximale (200-280 W.m<sup>-2</sup>) et les meilleures vitesses initiales de dégradation du VM (20–77 μM.m<sup>-1</sup>) sont obtenues pour des pH acides (2–3). Dans la plage de pH, de 4 à 7, on remarque une diminution considérable de la densité de puissance maximale (0,1–10 mW.m<sup>-2</sup>) ainsi que de la vitesse initiale de dégradation (0,4–2,3 μW.m<sup>-2</sup>). Cette forte baisse de puissance et d'efficacité de dégradation du procédé, est probablement due à la transformation du fer et des ions de ferreux en hydroxydes amorphes insolubles à pH plus élevé. La précipitation des hydroxydes amorphes peut également conduire à la passivation des électrodes. De plus, l'augmentation du pH ralentit la cinétique de réductions des protons à la cathode. En effet, les taux de réduction de l'hydrogène sont plus rapides dans les environnements acides [216]. A un pH plus élevé, la densité du courant de corrosion pourrait diminuer car il est directement proportionnel au taux de réduction de l'hydrogène à la surface de la cathode. Comme la réaction de Fenton, le pH initial optimal de la dégradation du VM pour le procédé GF est compris entre 2 et 3. A un pH plus élevé, le peroxyde d'hydrogène est instable et peut se décomposer en perdant sa capacité d'oxydation [217]. A partir de l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que l'efficacité maximale du procédé GF pour la dégradation du VM peut être obtenue à pH 2-3.



Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

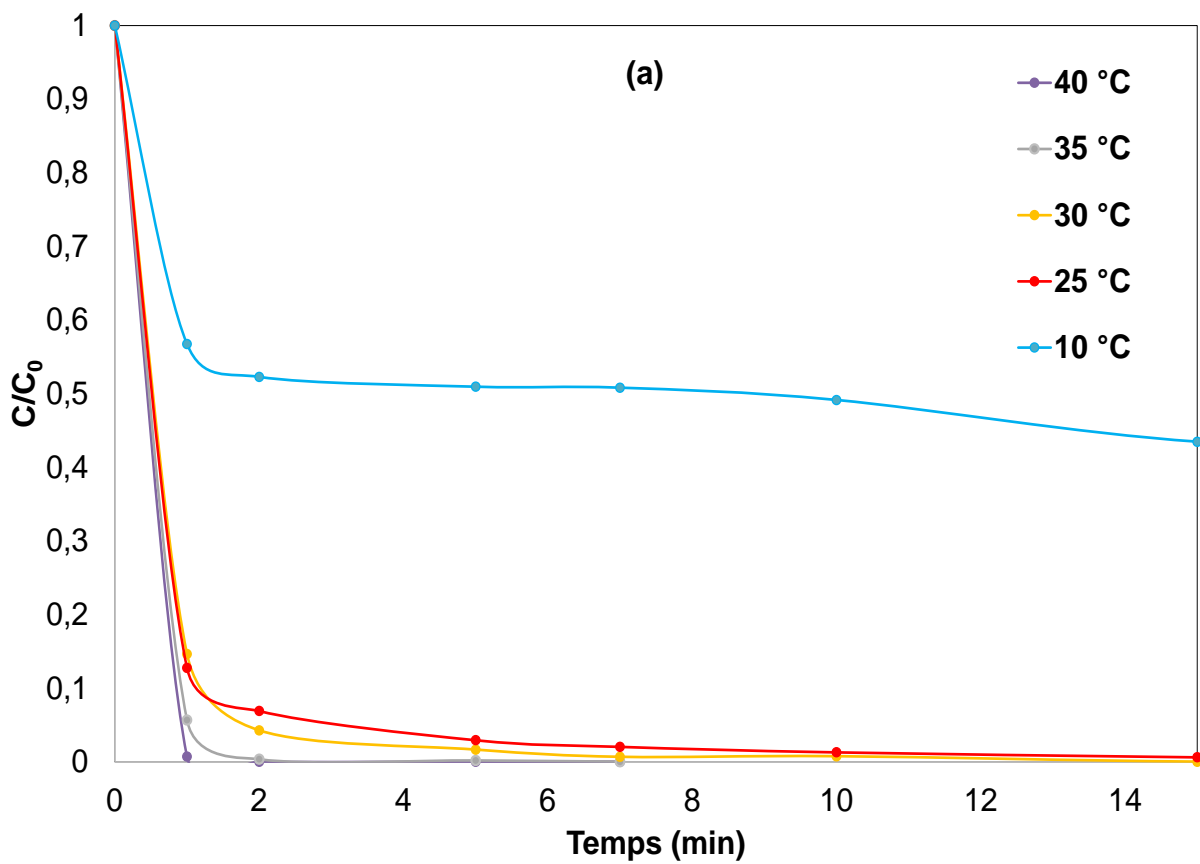


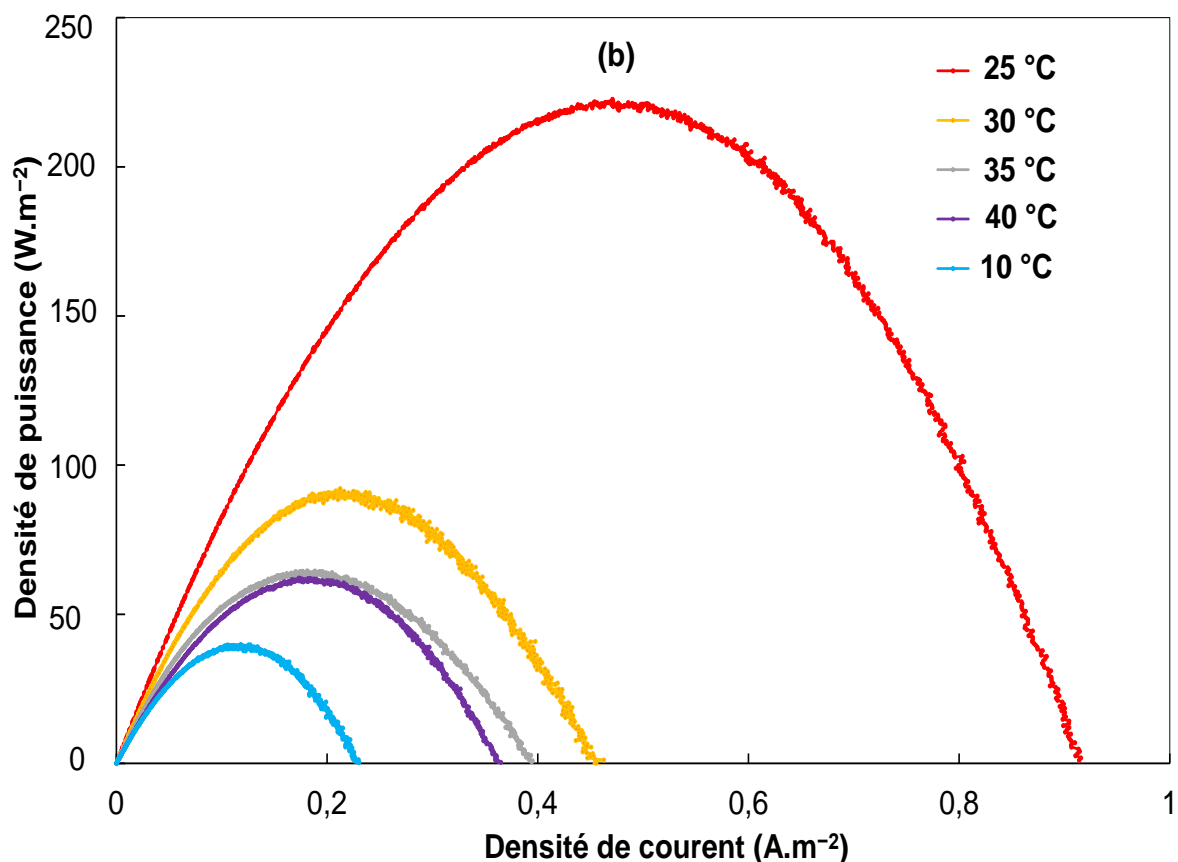
**Figure III. 20** : Effet du pH sur : (a) la dégradation du colorant VM par le procédé GF et (b) sur les courbes de puissance du procédé GF (Conditions :  $V= 100\text{mL}$ ,  $[\text{VM}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2\text{mM}$ ,  $\text{pH } 2\text{-}7$ ,  $A/C = 1/6$ ,  $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ).

#### III.2.3.4 *Effet de la température de la solution sur la dégradation du VM.*

L'effet de la température sur la production d'énergie et la vitesse initiale de dégradation du VM par le procédé GF a été étudié en configuration GF-A dans une plage de température de 10 à 40°C. Les températures des solutions VM (300 mL solutions pour 10 mg.L<sup>-1</sup>) ont été ajustées dans le réacteur. La production d'énergie a été étudiée par immersion d'une plaque de fer (6 cm<sup>2</sup> de surface) connectée électriquement à une cathode de cuivre (36 cm<sup>2</sup> de surface immergée) dans les solutions. Les performances de dégradation ont été évaluées en retirant les électrodes des solutions après 5 min de temps d'immersion et en ajoutant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à une concentration finale de 2 mM. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.21. La Figure III.21(a) montre l'évolution de la dégradation du VM en fonction du temps à différentes températures. Il est clair que la vitesse initiale de dégradation du VM augmente avec la température. A 10 °C, la vitesse initiale de dégradation est beaucoup plus faible comparé aux valeurs obtenues à des températures plus élevées. Après 15 min de dégradation, 57% de décoloration du VM est obtenue à 10 °C, tandis que 100% de décoloration est atteint à des températures plus élevées. Selon la Figure III.21(b), la densité de puissance maximale est obtenue à une température de 25°C ( $P_{\text{max}} = 220 \text{ mW.m}^{-2}$ ).  $P_{\text{max}}$  diminue à 40 mW.m<sup>-2</sup> en diminuant la température à 10°C. L'augmentation de la température à 30 et 35 °C, fournit respectivement une  $P_{\text{max}}$  de 90 et 65 mW.m<sup>-2</sup>. La production d'énergie dépend des taux de réaction d'oxydoréduction, du potentiel galvanique et de la conductivité électrique de la solution d'électrolytique et des électrodes métalliques. Chacun de ces paramètres réagit aux changements de température. Avec l'augmentation de la température, la surtension pour la réduction d'hydrogène sur la cathode diminue et la vitesse de la corrosion galvanique augmente [218]. La conductivité ionique de La solution électrolyte augmente également avec l'augmentation de la température [219]. L'un ou les deux paramètres sont probablement prédominants dans le processus de production d'énergie à basse température, ce qui conduit à l'augmentation de  $P_{\text{max}}$  avec l'augmentation de la température de 10 à 25°C.

La conductivité électrique des électrodes métalliques diminue avec l'augmentation de la température [220]. L'augmentation de la température accélère également le taux d'auto corrosion des électrodes [221]. Les effets de la température et l'inversion de polarité sont possibles si le potentiel des métaux couplés changait différemment [222]. La façon dont chacun de ces paramètres répond au changement de température pourrait expliquer la diminution de la production d'énergie pour les températures supérieures à 25°C. Ces résultats indiquent que la concentration initiale des ions  $Fe^{2+}$  à 10 °C était beaucoup plus faible par rapport à des températures plus élevées en raison de la diminution de la vitesse de corrosion galvanique. Sur la base de ces résultats, on peut conclure que l'efficacité maximale du procédé GF peut être obtenue à 25°C.

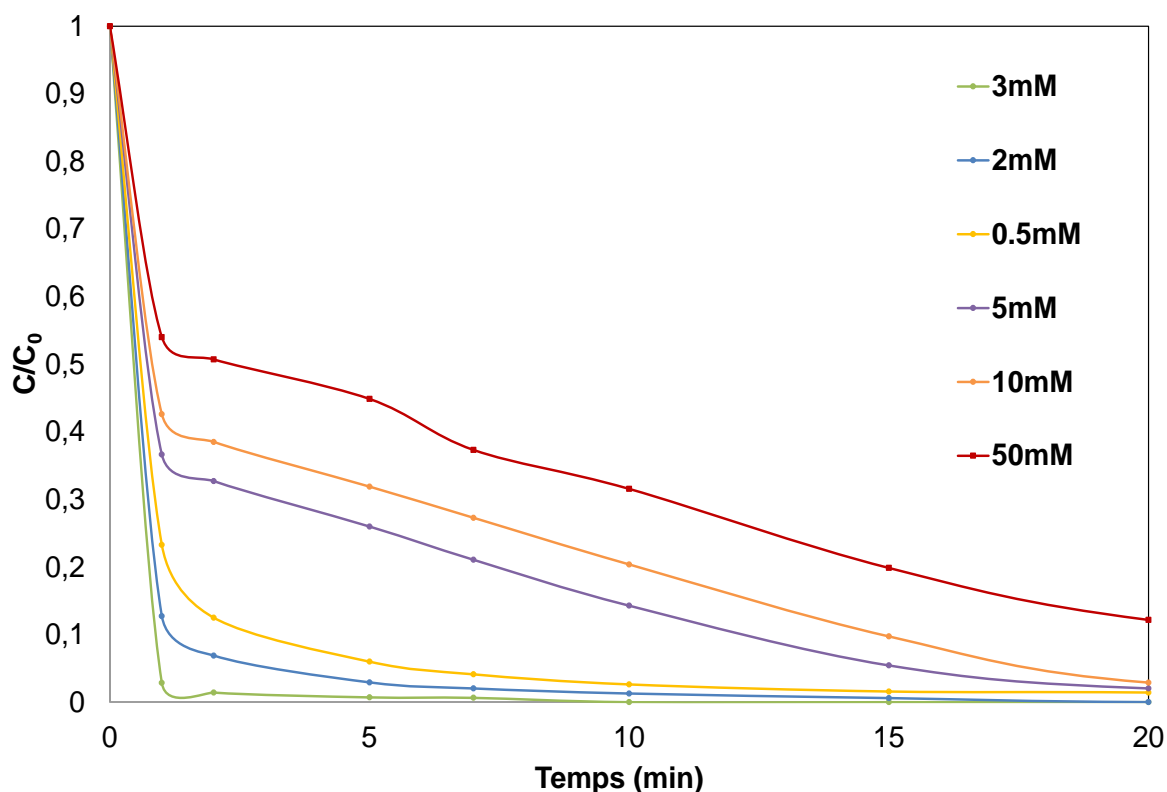




**Fig III. 20** : Effet de la température de la solution sur (a) la cinétique de dégradation du VM, (b) courbes de puissances obtenues différentes températures par le procédé GF-A (Conditions : V= 100 mL, [VM] = 10 mg.L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 mM, pH 3, A/C = 1/6, T= 10-35 °C).

#### III.2.3.5 Effet de la concentration d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur les performances de la GF

L'effet de la concentration d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de dégradation du VM par le procédé GF a été étudié dans les conditions optimales de la configuration GF-A à 25 °C. Les performances de dégradation ont été analysées en retirant les électrodes des solutions après 5 min d'immersion et en ajoutant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans une plage de concentration finale allant de 0,5 à 50 mM. La Figure III.22 montre les vitesses initiales de dégradation VM en fonction du temps à différents concentrations initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

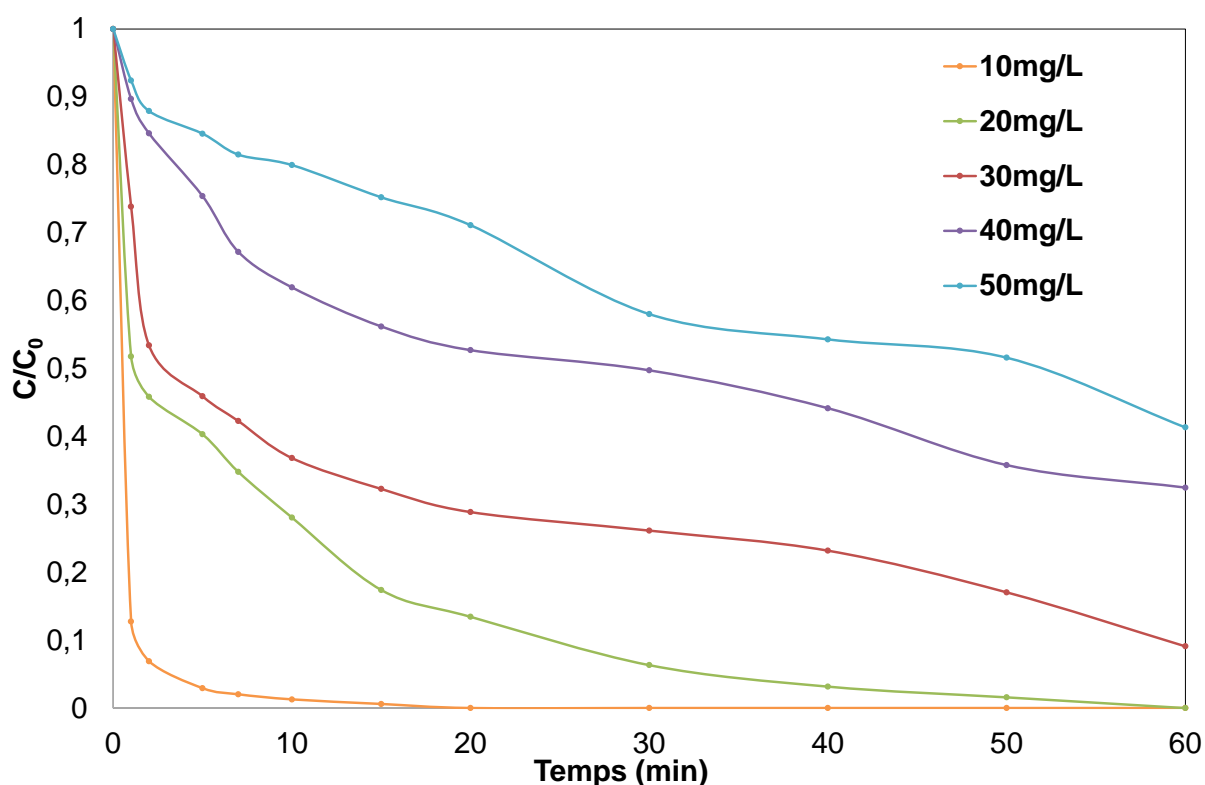


**Fig III. 21** : Effet de la concentration d' $H_2O_2$  sur la dégradation du colorant VM pendant le procédé de GF-A (Conditions :  $V = 100$  mL,  $[VM] = 10$  mg.L $^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 0,5-50$  mM, pH 3, A/C = 1/6,  $T = 25$  °C).

On observe que la cinétique de dégradation augmente avec la concentration de  $H_2O_2$  de 0,5 à 3 mM. Dans cette gamme de concentration, 98% de décoloration est observée après moins de 10 minutes de réaction. Pour des concentrations plus élevées de  $H_2O_2$ , la vitesse initiale de dégradation du VM diminue, conduisant après 1 heure de réaction à 99%, 98% et 88% de décoloration pour 5, 10 et 50 mM, respectivement. Une concentration optimale de peroxyde d'hydrogène a déjà été rapportée dans l'oxydation Fenton des colorants [223,224]. En effet, pour des concentrations élevées, l'excès d' $H_2O_2$  agit comme un piègeur de radical hydroxyle, ce qui entraîne une moins performante dégradation du colorant. Dans ces conditions de rapport de surface cuivre/fer et de rapport surface fer/volume de solution, l'efficacité maximale du procédé GF peut être obtenue à la concentration optimale de  $H_2O_2$  de 3 mM.

III.2.3.6 Effet de la concentration initiale du VM sur les performances de la GF

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la dégradation du VM a été étudié en configuration GF-A dans les mêmes conditions optimales décrites précédemment pour les expériences de l'effet d' $H_2O_2$ . La concentration de ce dernier a été fixée à 2 mM. La Figure III.23 montre les vitesses initiales de dégradation de VM en fonction du temps à cinq concentrations initiales différentes du colorant allant de 10 à 50 mg.L<sup>-1</sup>.

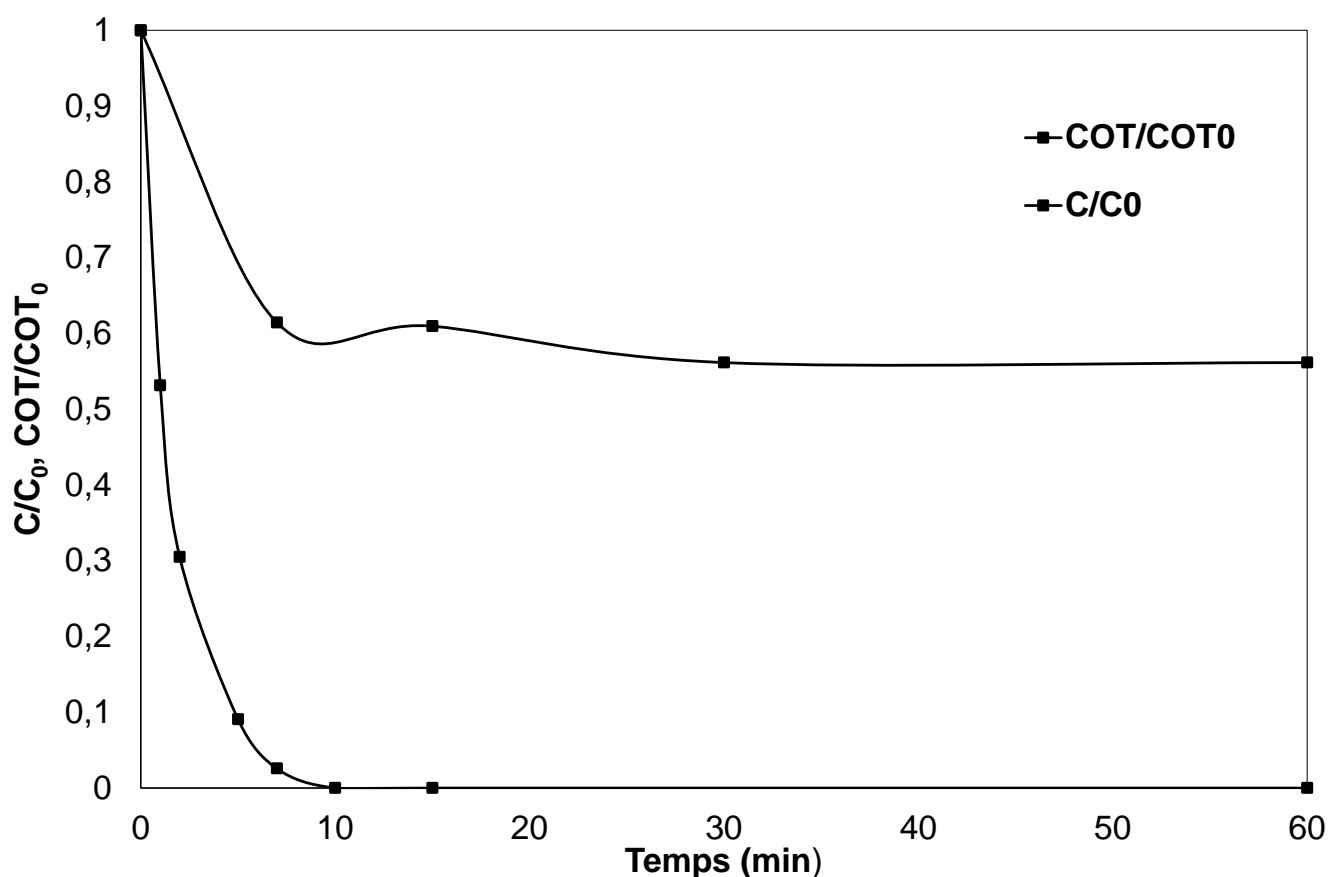


**Fig III. 22** : Effet de la concentration initiale du colorant VM pendant le procédé GF-A, (Conditions : V= 100mL, [VM] = 10-50 mg.L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 mM, pH 3, A/C = 1/6, T= 25°C ).

D'après la Figure III.23, on constate que la vitesse initiale de dégradation du VM diminue lorsque la concentration initiale du colorant augmente. Ceci est principalement dû à l'augmentation du nombre de molécules de colorant disponibles pour la réaction de dégradation. Ainsi, l'efficacité de dégradation diminue considérablement avec une augmentation de la concentration du VM. En effet, 100 % de décoloration de 10 mg.L<sup>-1</sup> de VM est atteint après 20 min, tandis que 100 % de décoloration de 20 mg.L<sup>-1</sup> est obtenue après 1h de réaction. Pour des concentrations initiales plus élevées de VM, la décoloration totale de la solution n'est jamais atteinte après 1h, conduisant à 91 %, 68 % et 59 % de décoloration pour 30, 40 et 50 mg.L<sup>-1</sup> de

concentration du VM, respectivement. On peut conclure que dans ces conditions expérimentales, le procédé GF permet d'obtenir une décoloration totale des solutions de VM pour les concentrations en dessous de 20 mg.L<sup>-1</sup> en moins d'1h.

Après avoir optimisé les paramètres de la technique GF, il était intéressant d'évaluer l'action de cette technique sur le niveau d'oxydation et de minéralisation de la solution de colorant. Des expériences de dégradation ont été réalisées dans les conditions optimales requises : 1A/6C immergées dans une solution de 10 mg.L<sup>-1</sup> à une concentration de 2 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH 3, dans le but d'évaluer l'élimination du carbone organique total (COT) lors de la dégradation du vert malachite. Les résultats de ces expériences sont présentés dans la Figure III.24. Selon les résultats de la figure montrent après 60 minutes de réaction, un abattement de 60% de carbone organique total. Ce fort taux d'abattement est essentiellement dû au bon rapport Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorable à la minéralisation des produits de dégradation du VM.



**Fig III. 24** : Abattement du carbone organique total (COT) pendant le traitement GF-A de la solution VM(Conditions : V= 100 mL, [VM] = 10 mg.L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 mM, pH 3, A/C =1/6, T= 25°C ).

## Conclusion

Une nouvelle approche pour produire de l'énergie électrique et dégrader les micropolluants récalcitrant a été développée via le procédé Galvano-Fenton. Dans un premier temps, l'étude s'est concentrée sur les voies de la formation et de la régénération *in situ* des espèces de fer impliquées dans les mécanismes électrochimiques et chimiques du procédé Galvano-Fenton. Le but était de comprendre le mécanisme cinétique et d'identifier les voies de réaction prédominantes. La cinétique de formation du Fe(III) a été évaluée expérimentalement tandis que le schéma chimique évoluant dans l'électrolyte a été examiné à l'aide de modélisations numériques, et en supposant quatre scénarios évolutifs de mécanismes réactionnels. Le scénario mécaniste tenant compte de la réactivité des ions sulfates et de la formation de complexes de fer a montré la corrélation la plus élevée avec les résultats expérimentaux (93,5 %). Il a démontré que le fer à l'état d'oxydation +3 représente 85% des formes de fer produit, principalement sous forme de complexe  $\text{FeOH}^{2+}$ , mais a également prouvé que les voies de régénération prédominantes du  $\text{Fe}^{2+}$  sont radicalaires, activées par  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

Afin de mieux comprendre le mécanisme de génération et de consommation des radicaux libres, en présence d'un substrat organique, la cinétique de dégradation de l'acide orange 7 (AO7) par le procédé Galvano-Fenton a été évaluée expérimentalement et numériquement. Les réactions électrochimiques et électrolytiques sont abordées suivant deux scénarios. Le plus complexe des deux scénarios combinait les réactions cathodiques et anodiques, le schéma de la réaction de Fenton, la formation des fers ferriques et ferreux ainsi que la réactivité des ions sulfates. Les résultats numériques ont montré une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux en utilisant ce dernier scénario (coefficient de corrélation de 93,5%). Les voies identifiées de génération et de consommation de  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , en considérant leur contribution aux réactions d'initiation du mécanisme en chaîne de la dégradation de l'AO7, ont démontré une participation significative du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .

Par la suite, une étude paramétrique a été réalisée pour optimiser les performances du procédé GF en présence du polluant modèle « vert de malachite ». Il s'est avéré que l'utilisation du cuivre comme matériau cathodique permet d'obtenir de bonnes performances de dégradation et de production d'énergie électrique. De plus, ces performances sont améliorées en augmentant la surface de la cathode. L'efficacité de la dégradation a également été étudiée en fonction de l'influence des paramètres du processus. Les conditions optimales comprenaient une plage de



### Chapitre III : Dégradation des micropolluants par Galvano-Fenton : étude paramétrique, énergétique et mécanistique de la technique

pH de 2-3, une température de 25 °C et une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 3 mM. Les résultats ont indiqué que le procédé GF était opérationnel avec une efficacité de décoloration de 100% atteinte en 30 minutes de réaction avec une concentration initiale de VM de 10 mg.L<sup>-1</sup>, et de 98% avec une concentration initiale de VM de 20 mg.L<sup>-1</sup> obtenue après une heure de réaction.

## ***Chapitre IV***

*Etudes préliminaires de la  
synergie de dégradation lors du  
traitement sono-hybride US/GF.*

## **IV. Etudes préliminaires de la synergie de dégradation lors du traitement sono-hybride US/GF**

### Introduction

La quantification de la production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, principalement générée par la recombinaison des radicaux hydroxyles, est connue pour être un excellent outil d'évaluation de l'efficacité des procédés sonochimiques pour la dégradation des micropolluants dans l'eau. Indépendamment des variations des différents facteurs affectant la cavitation, tels que la fréquence acoustique, la température du liquide, les modes d'irradiation continue et pulsée et la nature du gaz dissous, l'une des limitations majeures du procédé sonochimique reste son efficacité énergétique. Il est connu et vérifié que l'augmentation de la puissance acoustique (jusqu'à un certain seuil) conduit à l'amélioration de la performance du procédé de traitement sonochimique, cependant, ceci affecte négativement l'efficacité énergétique du procédé, la consommation d'énergie devient en effet très importante. La modération de la dépense énergétique du procédé sonochimique doit donc être prise en compte pour surmonter les limites de sa mise à l'échelle pour la dégradation des micropolluants dans l'eau. Le procédé GF, quant à lui, est basé sur la production *in situ* de peroxyde d'hydrogène, réactif de la réaction de Fenton. Comme dans de nombreux procédés d'oxydation avancés basés sur la réaction de Fenton, à la fin du traitement, des ions ferreux sont présents dans l'effluent traité. Face à ces deux situations problématiques, et afin de bénéficier des différents avantages des deux procédés, à savoir la réduction de la puissance acoustique utilisée en sonication, la substitution de l'agitation mécanique, la suppression partielle ou totale des ajouts de réactifs, ainsi que l'optimisation du rendement et du temps de dégradation, il était opportun de réaliser des études préliminaires relatives à la combinaison des deux procédés. Ceci en se basant sur leurs paramètres optimaux définis précédemment, dans la perspective d'améliorer la mise au point d'une nouvelle technique de traitement hybride. En effet, cette technologie hybride permettrait de valoriser l'énergie électrique générée lors du procédé de dégradation et de l'utiliser directement pour réduire voire éliminer les boues en fin de traitement et régénérer les électrodes de fer consommées. De plus, l'énergie produite pourrait être utilisée pour la production *in situ* du réactif H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par voie sonochimique.

## IV.1 Matériel et méthode

### IV.1.1 Réactifs

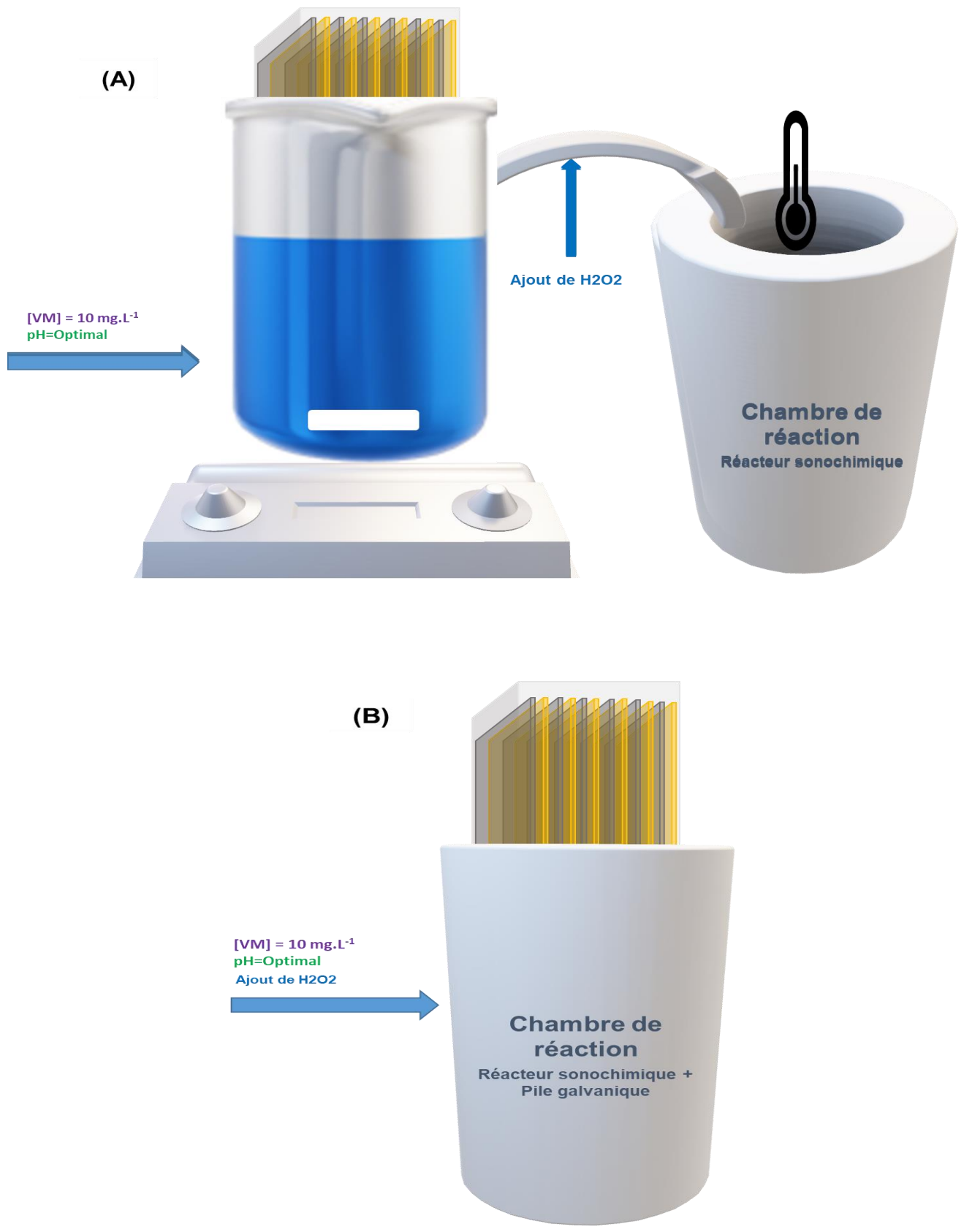
Toutes les solutions destinées aux tests de couplage hybride ont été préparées à partir d'eau distillée. Les différentes substances utilisées sans purification préalable sont les suivantes :

- Le vert de malachite ou MAG Basic Green 4, C.I. 42000, est caractérisé par sa couleur bleu verte, Il a une formule moléculaire  $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$  et une masse molaire 927,02 g/mol.
- L'acide sulfurique (pureté 96-98% ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) produit de Prolabo.
- L'hydrogène peroxyde (30 wt.% solution) fournis par Sigma-Aldrich
- Les plaques de fer et de cuivre ont été achetées de GoodFellow (Lille, France).

### IV.1.2 Matériels

Le suivi de la concentration du colorant vert malachite au cours de sa dégradation a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Lightwave. La Figure IV.1 (a) et (b) illustre les schémas de réalisation de deux configurations de couplage entre les deux procédés en série et en parallèle, comportant l'utilisation d'un :

- Un réacteur sonochimique d'une capacité de 500 ml, équipé d'une céramique piézoélectrique fonctionnant à une fréquence de 600 kHz et une puissance de 120 W.
- Un réservoir de même capacité à travers lequel le GF s'effectue devant les électrodes.



**Fig IV. 1** : Schéma représentatif des deux configurations du couplage hybride : (A) connexion en série notée GF-US, (B) connexion en parallèle notée US/GF.

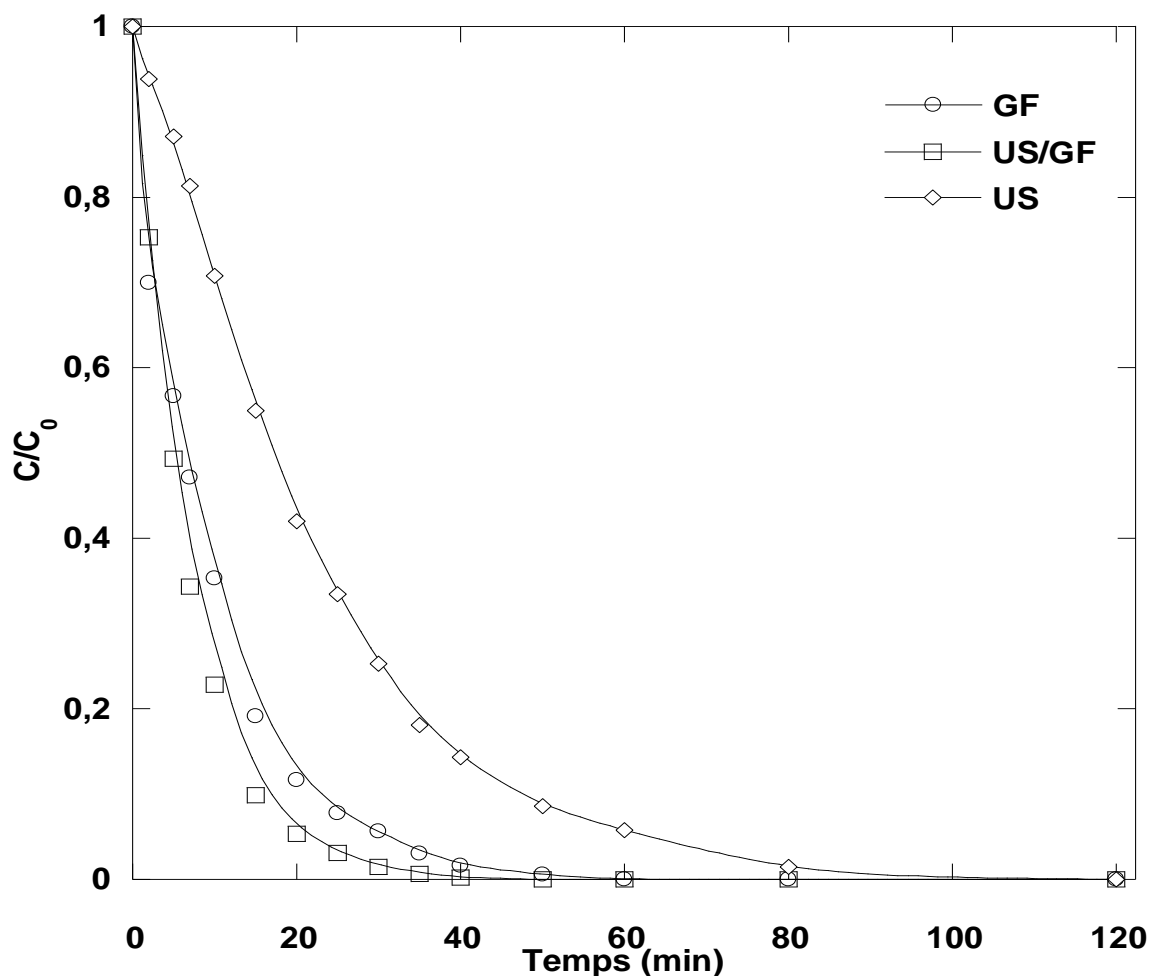
## IV.2 Résultat et discussion

Dans cette section, sont décrits les résultats obtenus par le couplage des deux procédés de traitement. Le procédé de traitement aux ultrasons a été réalisé dans un réacteur ultrasonique thermostaté d'une capacité de 500 mL équipé d'une céramique piézoélectrique fonctionnant à une fréquence de 600 kHz et une puissance de 120 W. Le procédé Galvano-Fenton a été mis en fonctionnement dans ses conditions optimales de rapport de surfaces (1 anode/6 cathodes) et de concentration de 2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH 3. Les performances des deux procédés couplés selon différentes configurations, ont été étudiées pour l'élimination de 10 mg.L<sup>-1</sup> de vert malachite, comme modèle de polluant organique.

### IV.2.1 Effet mécanique des ondes acoustiques

L'agitation acoustique (Streaming acoustique) est l'un des phénomènes physiques importants associés à la propagation des ondes sonores. Sous l'effet de cette propagation, des forces physiques exercées par ses ondes fournissent une force motrice pour déplacer les ions et les petites molécules [71,225]. Conformément à des études récentes [226], il a été démontré qu'une fontaine est créée à l'interface air/eau en raison des effets du flux acoustique, à partir de laquelle des microgouttelettes sont éjectées. Le phénomène d'agitation acoustique à grande échelle est donc important pour favoriser les processus de transfert de chaleur et de masse dans les liquides et également autour des surfaces solides. De plus, dans d'innombrables applications sonochimiques, les auteurs ont approuvé la preuve que le flux acoustique peut améliorer la qualité du mélange dans les réacteurs soniques et également contrôler la distribution des particules pour favoriser le transfert des espèces chimiques dans le mélange [227–229].

Dans le cadre de la réalisation d'une combinaison hybride des deux procédés, nous avons initialement envisagé de coupler simultanément les deux procédés en remplaçant l'agitation mécanique par une agitation acoustique (streaming acoustique). Ainsi, une solution de 300 mL de VM (10 mg.L<sup>-1</sup>) a été utilisée pour étudier les performance de dégradation du procédé technique hybride US/GF. La Figure IV.2 présente une comparaison, dans des conditions opératoires similaires, entre les résultats du couplage et ceux obtenus pour chaque procédé séparément.

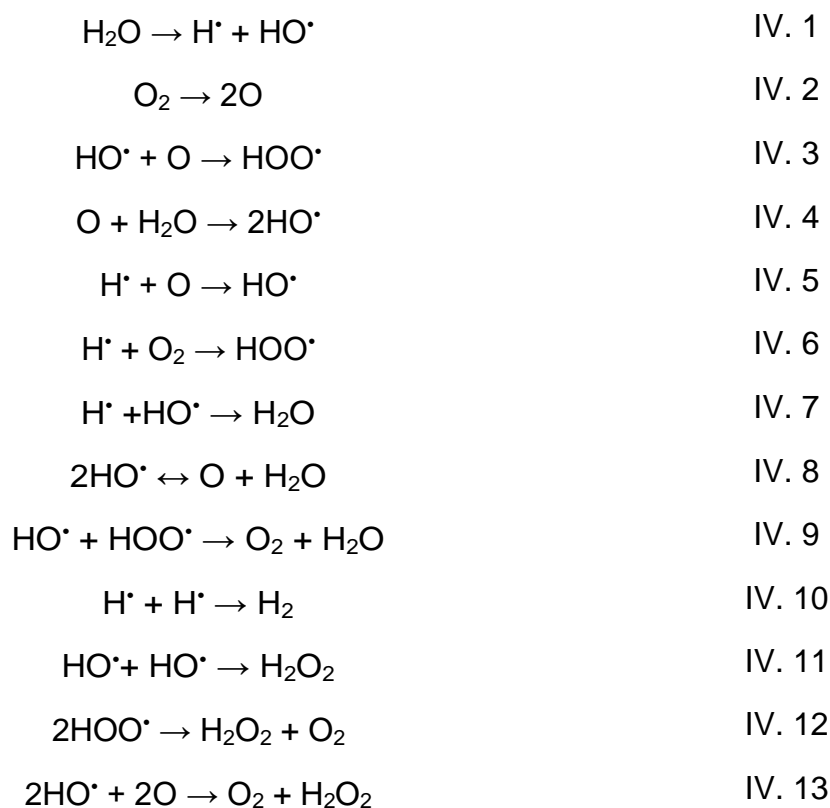


**Fig IV. 2** : Effet de la substitution de l'agitation mécanique sur le couplage hybride (Condition : V= 300mL ; [VM] =10 mg/L ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2mM ; 1A/6C ; pH 3 ; température : 25 ± 1 °C, fréquence : 600 kHz ; puissance : 120 W).

D'après les résultats présentés dans la Figure IV.2, nous observons que le couplage US/GF présente une cinétique de dégradation marginalement plus rapide que celle obtenue avec GF en présence d'une agitation mécanique et bien meilleure sous US seul. Cette observation laisse entrevoir la possibilité que la dégradation sous agitation mécanique est susceptible d'être remplacée par une agitation acoustique (Acoustique Streaming) puisque ce dernier permet un bon transfert de chaleur et de masse. De plus, la superposition des deux techniques nous permet de supposer que les radicaux libres émanent des deux techniques et participent mutuellement à la dégradation du polluant organique, et il est possible que la technique sonochimique contribue également à un apport du réactif de Fenton. Une telle hypothèse sera étudiée ultérieurement.

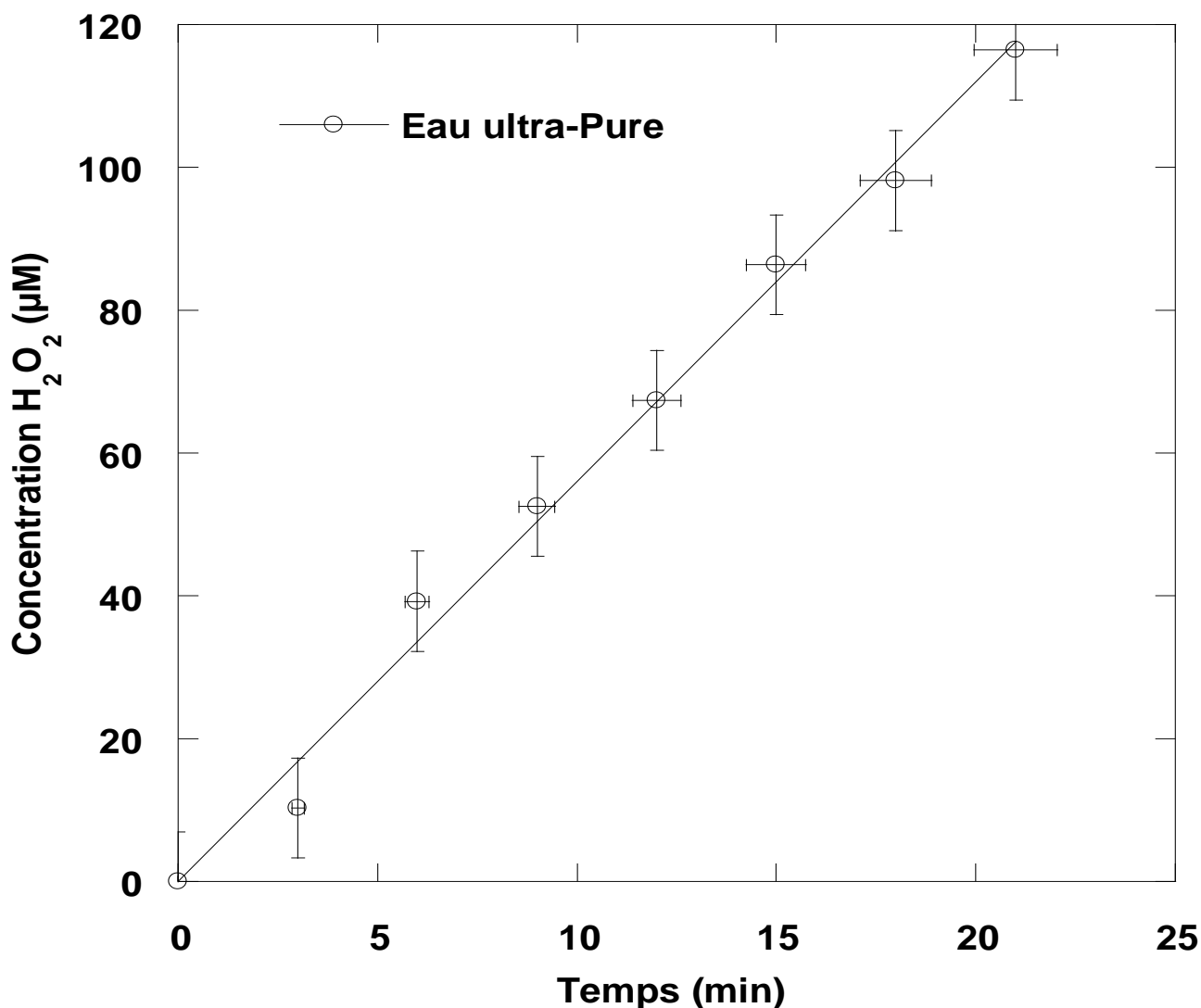
#### IV.2.2 Production sonochimique du peroxyde d'hydrogène *in situ*

Dans la sonochimie, le peroxyde d'hydrogène est formé à partir de la recombinaison des radicaux hydroxyle et per-hydroxyle à l'interface bulle-liquide selon les réactions suivantes. Ceci est en contraste avec le procédé GF, où le peroxyde d'hydrogène est ajouté pour activer la réaction de Fenton et générer des radicaux permettant dégrader le polluant présent dans la solution. Par conséquent, dans cette section, nous avons réalisé une combinaison des deux procédés, sans l'ajout d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, afin d'étudier l'éventualité de produire ce dernier *in situ* par voie sonochimique. Ceci permet par ailleurs de réduire la consommation de réactifs prévue initialement dans le procédé GF.



Pour cela, La quantité de peroxyde d'hydrogène pendant la sonolyse de l'eau pur (600 kHz, 120 W) a été déterminée analytiquement par la méthode iodométrie [230], dont les résultats sont présentés dans la Figure IV.3. Comme indiqué sur la figure, la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente linéairement dans l'eau pure avec une vitesse d'accumulation de 5,6 µM.min<sup>-1</sup> (une quantité de 114 µM est produite durant 20 minutes de sonolyse).

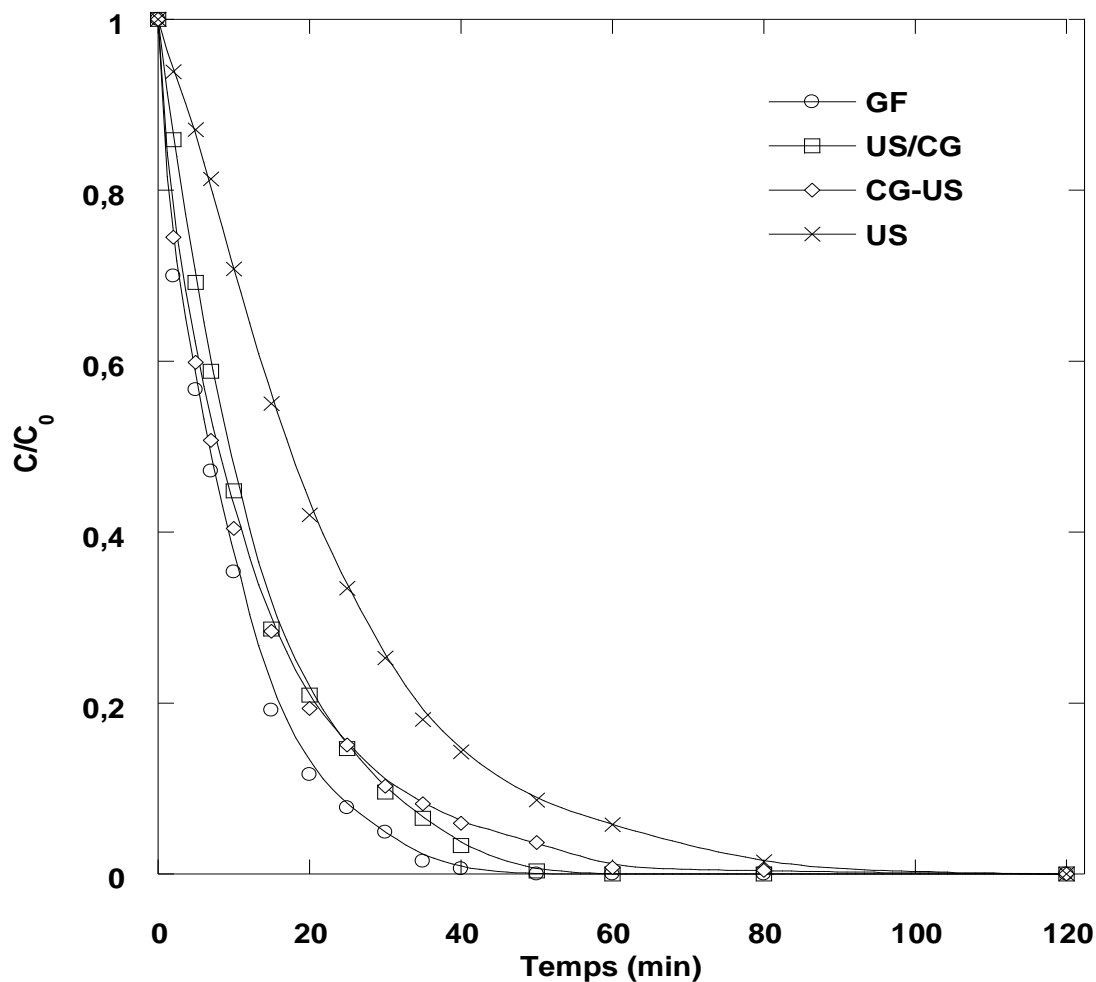




**Fig IV. 3** : Évolution de  $H_2O_2$  pendant la sonolyse de l'eau pure (conditions :  $V = 300$  mL, température :  $25 \pm 1$  °C, fréquence : 600 kHz, puissance : 120 W).

Après avoir quantifié le peroxyde d'hydrogène produit par la sonolyse de l'eau, un couplage entre une cellule galvanique et la sonication a été réalisé parallèlement (US/CG) et en série (CG-US), sans ajout de peroxyde d'hydrogène, pour la dégradation du VM. Ceci dans le but de mettre à profit la formation sonochimique *in situ* de peroxyde d'hydrogène, pour activer la réaction de Fenton sans aucun ajout de  $H_2O_2$ . La Figure IV.4 présente les résultats obtenus.

Aussi bien pour la configuration parallèle qu'en série, nous pouvons observer que la cinétique de dégradation du VM obtenue avec le procédé hybride est significativement meilleure que celle obtenue avec US uniquement. Toutefois la cinétique de dégradation du procédé GF seul est plus rapide que celles obtenues avec les deux configurations de procédé hybride. Ceci s'explique par le fait que la concentration du peroxyde d'hydrogène produit pendant la sonolyse est plus faible que celle utilisée pour le procédé GF seul (comme le montre la Figure IV.3, la production est 20 fois inférieure à celle ajoutée directement), ce qui impacte négativement les vitesses initiales de dégradation des procédés hybrides. De plus, le couplage en série par lequel la solution est d'abord chargée en ions ferreux grâce à la corrosion galvanique de l'électrode de Fer, puis envoyée dans le réacteur sonochimique, procure vraisemblablement une concentration initiale en ions ferreux de l'ordre de 122  $\mu\text{M}$ , tandis que la production de peroxyde d'hydrogène par voie sonochimique est 20 fois inférieure à la quantité rajoutée du même réactif dans le procédé GF. Ceci nous conduit à un rapport  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  de l'ordre de 1,17 et qui est 20 fois plus grand que celui habituellement rencontré dans les essais de dégradation de VM menés précédemment. Ce résultat démontre que dans la configuration CG-US, la production de catalyseur devient en excès, mettant en jeu une quantité supplémentaire d'ions ferreux qui s'avère inutile devant la faible quantité de peroxyde d'hydrogène produit par voie sonochimique. Cette explication est davantage appuyée par le résultat observé avec la configuration US/CG. En effet, dans cette dernière, la production d'ions ferreux par corrosion galvanique est lancée en parallèle à la sonication. Le catalyseur est ainsi continuellement produit, cependant, la cinétique de dégradation du VM est quasi identique à celle rencontrée avec la configuration CG-US, prouvant qu'ici encore, la production de  $\text{Fe}^{2+}$  est excédentaire. La dégradation du VM dans les deux configurations est alors régie par la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , réaction avérée limitante. L'interprétation précédente rejoint les résultats présentés par Bouaffia-Chergui [231], ayant démontré qu'une concentration élevée de catalyseur ( $\text{Fe}^{2+}$ ) par rapport au peroxyde d'hydrogène dans la solution, n'est pas favorable à une meilleure vitesse de dégradation des polluants par la réaction de Fenton. L'auteur avance qu'une concentration élevée des ions ferreux jouant le rôle de catalyseur entraîne une diminution de l'efficacité en raison de la réaction parasite entre  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Fig IV. 4** : Effet de la substitution du peroxyde d'hydrogène sur le couplage hybride en parallèle (US/CG) et en série (CG-US) sous les conditions :  $V= 300 \text{ mL}$  ;  $[VM] =10 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $1A/6C$  ;  $\text{pH } 3$  ; température :  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , fréquence :  $600 \text{ kHz}$  ; puissance :  $120 \text{ W}$ ).

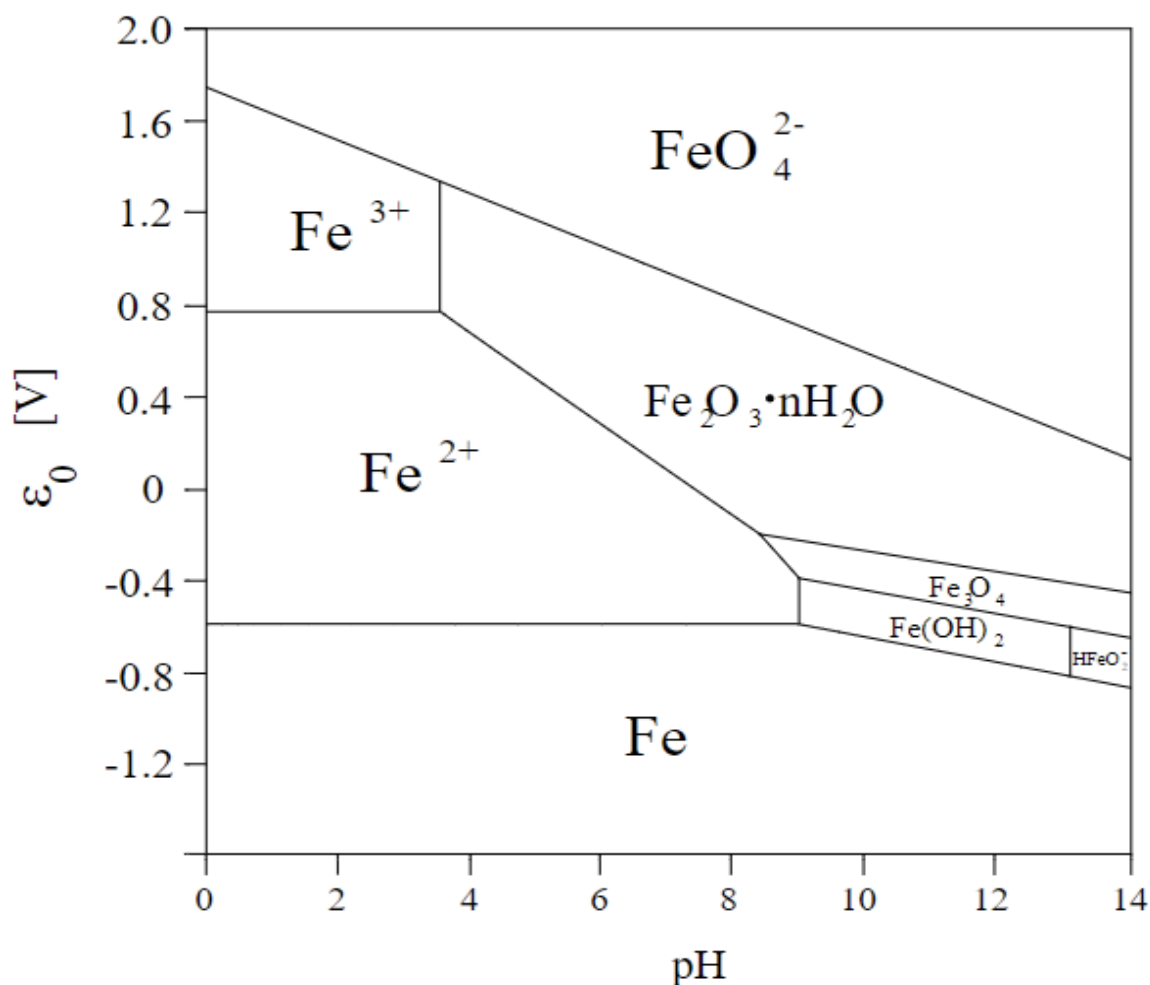
A partir des résultats obtenus, il apparaît que le procédé hybride nécessite d'avoir un temps de sonication important pour produire une quantité de peroxyde d'hydrogène suffisante pour réagir avec les ions ferreux libérés en solution. La combinaison des deux procédés pourrait toutefois se présenter comme une nouvelle stratégie à optimiser pour réduire la consommation de peroxyde d'hydrogène durant le traitement.

#### IV.2.3 Acidification par voie sonochimique

## Chapitre IV : Etudes préliminaires sur la synergie de dégradation lors du traitement hybride Sono-Galvano-Fenton US/GF

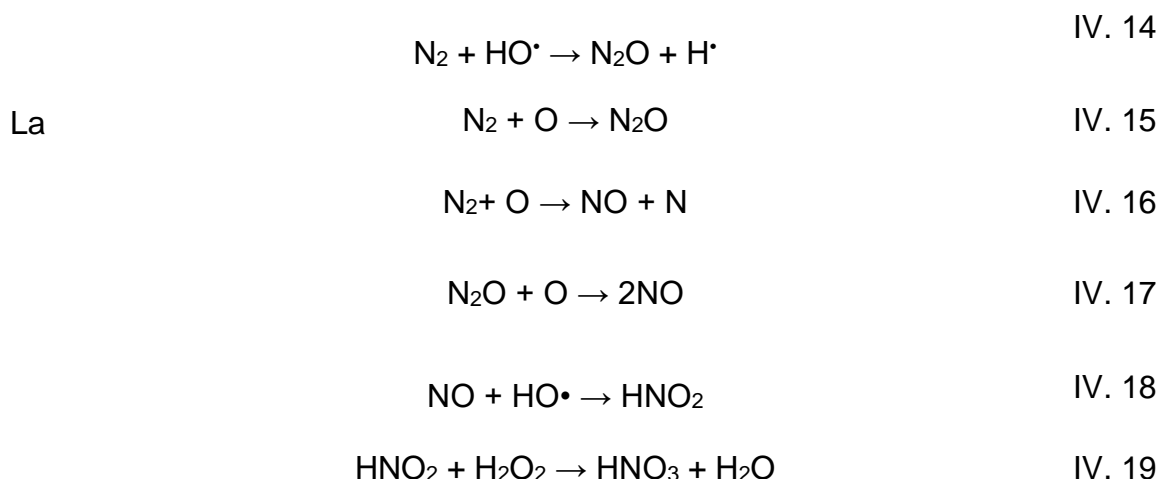
L'un des principaux facteurs affectant la réaction de Fenton est le pH. Plusieurs travaux antérieurs traitant des processus de réaction de Fenton ont montré qu'un pH initial du milieu égal à 3 serait la valeur recommandée pour initier la réaction de Fenton [232,233].

La particularité de la technique Galvano-Fenton est d'assurer la production du catalyseur de la réaction Fenton *in situ*, à savoir les ions ferreux libérés en solution à partir du métal ferreux. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, des valeurs de pH très acides ( $< 2$ ) favorisent la catalyse de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A des valeurs de pH plus élevées ( $> 4$ ), une formation de précipités sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aura lieu. Comme ce précipité est très stable, la réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente. Les domaines de prédominance des différentes formes de fer (Ions, Complexes, Précipité et Métal) sont représentés dans la Figure IV.5. D'après le diagramme, il apparaît clairement qu'à pH 3, en présence d'espèces de Fe, ce dernier serait en équilibre avec  $\text{Fe}^{2+}$ , qui permet de garantir l'une des conditions clés du procédé GF, à savoir la corrosion du fer en ions ferreux. En dehors de cette zone, d'autres espèces sont susceptibles de se former, notamment des oxydes et des hydroxydes de fer, ce qui n'est pas à l'avantage du procédé GF.



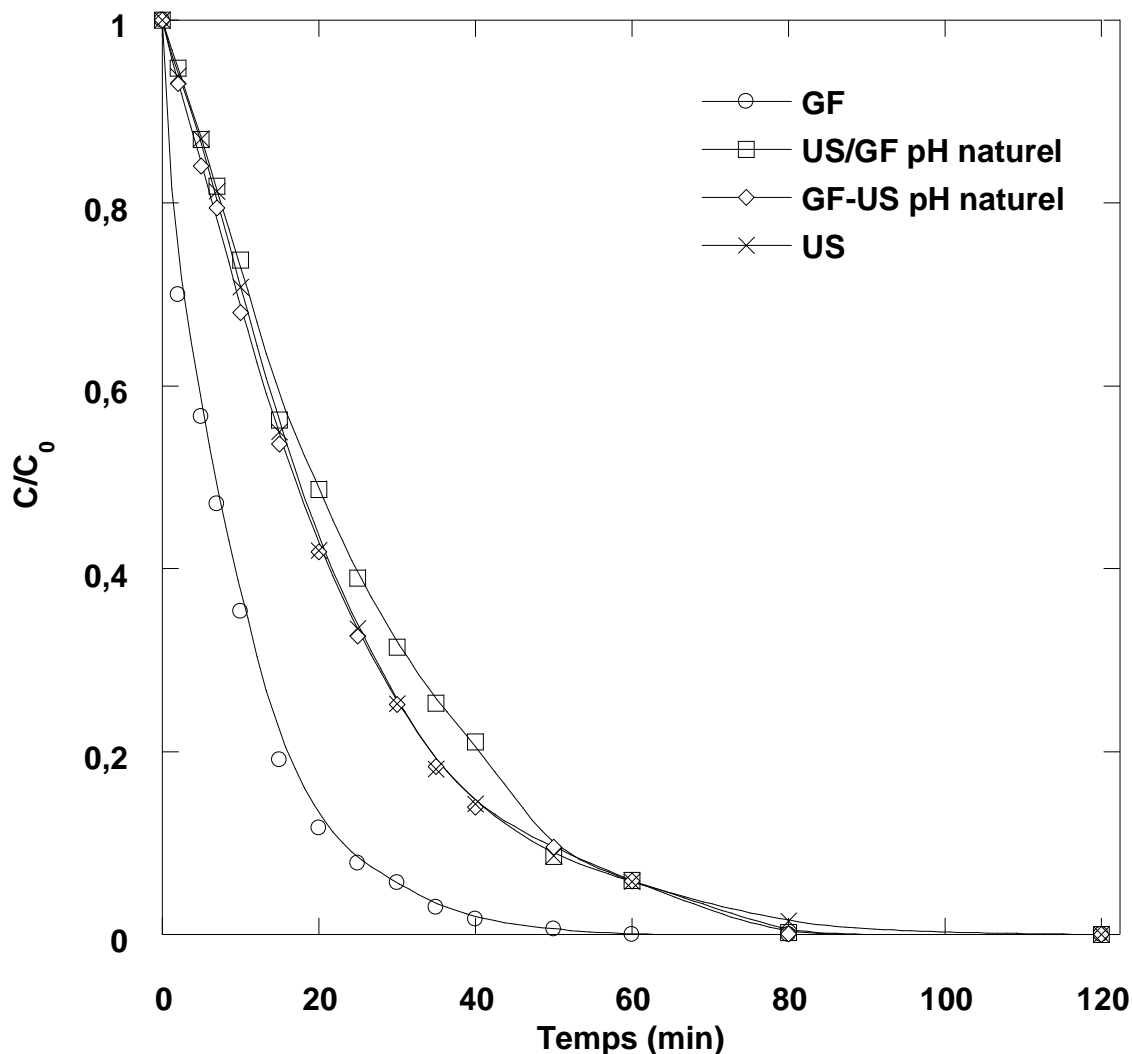
**Fig IV. 5** : Diagramme Pourbaix du Fer.

Plusieurs travaux ont montré la possibilité d'abaisser le pH de différents milieux par sonolyse, *Merouani et al* ont démontré que la formation de radicaux libres dans l'air est un effet combiné, mécanique et réactionnel, dû au fait que la saturation de l'air équivaut à la combinaison d'oxygène et d'azote dans des proportions molaires de 21% et 79% respectivement, dans laquelle 73 réactions chimiques [172]. Outre H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) sont formés après irradiation de l'eau pure en présence d'air [135]. Afin d'expliquer la formation de ces acides, un mécanisme est proposé, impliquant une étape initiale d'oxydation de l'azote moléculaire N<sub>2</sub> par des radicaux HO• et des atomes d'oxygène (O) provenant de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation. Associé à l'oxydation de NO par HO•, cela conduit à la formation d'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) qui est à son tour oxydé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour produire de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) selon les réactions suivantes :



formation de ces deux acides, nitreux et nitrique, entraîne une diminution du pH de la solution avec l'augmentation du temps de sonolyse. A cet effet, un volume de 300 mL de solution de vert de malachite à pH naturel a été utilisé afin de vérifier l'éventualité d'acidification *in situ* de l'électrolyte par voie sonochimique avec les deux configurations du procédé hybride en série et en parallèle. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.6.

D'après les résultats obtenus, aucune amélioration significative de la cinétique de dégradation n'a été observée avec le couplage en série et en parallèle dans des conditions naturelles par rapport à l'US seul. De plus, une mesure du pH de la solution a été effectuée avant et après le procédé de dégradation et les valeurs de pH étaient respectivement de 4,8 et 3,78. Ce résultat est principalement dû à l'acidification par voie sonochimique, où la formation d'acide nitrique et d'acide nitreux par sonolyse sous atmosphère d'air n'est pas suffisante pour atteindre la valeur de pH d'équilibre  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  de 3 selon le diagramme de Pourbaix du fer. Par conséquent, le mécanisme clé de la technique Galvano-Fenton basé sur la libération des ions ferreux du fer métallique n'a pas lieu, le mécanisme de Fenton n'est donc pas activé selon les réactions présentées dans les tableaux III.1-4.



**Fig IV. 6** : Cinétique de dégradation du VM par le procédé hybride en série (GF-US) et en parallèle (US/GF) à pH naturel (Condition :  $V= 300\text{mL}$  ;  $[\text{VM}] = 10 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mM}$ ;  $1\text{A}/6\text{C}$  ; pH 4,8 ; température :  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , fréquence : 600 kHz ; puissance : 120 W).

### IV.3 Perspective de couplage en série à flux continu

Sur la base des résultats de cette étude préliminaire du couplage de la sonolyse avec la pile galvanique en série, il est révélé que dans la configuration en batch, le colorant subit un temps de séjour relativement long sous sonication, ce qui permet la dégradation d'une bonne partie par l'effet sonochimique pur. Tous les radicaux libres produits par voie sonochimique, principalement le radical hydroxyle, attaquent la molécule organique. Cette réaction devient dans ce cas, prédominante devant la réaction permettant la formation de peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, la combinaison des deux procédés en série et en batch serait inefficace pour la production *in situ* des réactifs de Fenton, compte tenu de la faible quantité de peroxyde d'hydrogène produite par voie sonochimique, ainsi que de l'insuffisance de l'acidification du milieu par sonolyse, prévenant la formation la libération des ions ferreux par corrosion galvanique.

Afin de réduire le temps de séjour sous sonication du colorant à dégrader, et favoriser l'apparition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par voie sonochimique il est envisageable de mettre les deux procédés en série en injectant un flux continu et en boucle. Cette configuration de couplage permettrait de transférer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rapidement vers la cellule galvanique., Les deux compartiments seraient reliés par une pompe péristaltique permettant une circulation continue du liquide entre les deux compartiments et une réinjection en boucle de la solution. Avec un tel coulage, il serait possible de vérifier la capacité du procédé sonochimique à fournir instantanément la quantité nécessaire de peroxyde d'hydrogène au procédé GF à travers la dégradation des colorants. En effet, les recherches effectuées doivent s'appuyer sur un travail d'investigation expérimentale visant à réaliser une étude des performances de ce procédé hybride en termes de dégradation des polluants émergents dans l'eau. Ceci serait possible d'une part, par le contrôle et le suivi de la conformité des eaux à travers les indicateurs de qualité du milieu aqueux, à savoir la DCO, la DBO, le COT et le TOX, et d'autre part, par une évaluation des conditions optimales de fonctionnement de ce couplage hybride US/GF.



*CONCLUSION GENERALE*

## Conclusion Générale

### Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier la dégradation de micropolluants dans des solutions aqueuses, par le biais de procédés d'oxydation avancés, à savoir, le procédé sonochimique, le procédé Galvano-Fenton, et l'éventualité de leur couplage donnant lieu au procédé Sono-Galvano-Fenton.

Le furosémide, un polluant organique, a été pris comme modèle pour un traitement sonochimique via un sono-réacteur multifréquences (585, 860 et 1140 kHz) opérant à trois amplitudes. Au départ, la caractérisation de ce réacteur a été réalisée par des méthodes calorimétriques, conductimétriques, pH-métriques et dosimétriques par l'acide ascorbique AA pour un volume de 300 mL. A partir de ces méthodes de caractérisation, de nombreux résultats ont été obtenus. D'abord, les puissances acoustiques déterminées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux amplitudes acoustiques transmises par le générateur. Par ailleurs, la fréquence et la puissance acoustiques sont les principaux paramètres qui affectent simultanément le pH et la conductivité de l'eau au cours du temps. L'oxydation de l'acide ascorbique augmente progressivement avec l'intensité de la puissance acoustique. De plus, l'augmentation de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz entraîne une diminution de la concentration des espèces oxydantes produites lors de la dosimétrie AA.

Ensuite, la dégradation du polluant organique FSM a été réalisée en utilisant des ondes ultrasonores à haute puissance pour favoriser son oxydation dans des solutions synthétiques relativement diluées. L'ampleur de cette dégradation dépend fortement des conditions opératoires, à savoir la variation de la fréquence, de l'intensité acoustique, de la concentration initiale et du pH de la solution. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de l'intensité acoustique génère une amélioration significative de la dégradation sonochimique ainsi que de la vitesse initiale de dégradation. Ainsi, la vitesse initiale de dégradation augmente d'un facteur 5 lorsque l'intensité acoustique passe de 0,83 à 4,3 W.cm<sup>-2</sup>. En augmentant la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz, la vitesse initiale de dégradation diminue de 10% et 25%, respectivement. Cette vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de FSM dans la gamme de 0,5-20 mg.L<sup>-1</sup>. Il a été constaté que la capacité d'élimination sonochimique des FSM est plus efficace dans un milieu très acide (pH 2). L'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonolytique du FSM a été examiné. La vitesse initiale de dégradation obtenue en présence d'argon est

## Conclusion Générale

deux fois plus élevée que celui obtenu sous air. En présence d'azote, le taux de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pendant l'effondrement de la bulle diminue de manière significative, ceci s'explique par la formation d'acide nitrique qui est proportionnelle à son tour à la production de peroxyde d'hydrogène. Dans les expériences menées lors de l'élimination du furosémide dans des solutions aqueuses, la zone de réaction et le mécanisme d'oxydation ont été explorés en utilisant deux substrats : l'alcool Tert-butylique et le 2-Propanol. Les tests de piégeage du radical  $\text{HO}^\bullet$  ont confirmé que le radical  $\text{HO}^\bullet$  est responsable de la dégradation de la substance polluante.

Bien qu'une dégradation efficace des molécules de FSM ait été obtenue dans les conditions sonochimiques optimales de fréquence et d'amplitude (585 kHz,  $4,3 \text{ W.cm}^{-2}$  et pH naturel), ces conditions conduisent à un taux d'abattement faible avec un rendement d'élimination de la DCO de moins de 23% au bout de 4h de traitement. Pour cela, dans la suite de l'étude, une nouvelle approche a été adoptée, permettant la production d'énergie électrique par un procédé d'oxydation avancée et de pallier au faible degré de minéralisation induit par le traitement sonochimique lors de l'élimination des micropolluants organiques (MPs) dans les eaux usées. Ce procédé, baptisé Galvano-Fenton, a été mis en œuvre dans une cellule électrochimique avec un circuit externe permettant de récupérer les électrons échangés pendant le processus.

Le développement de cette technique au cours de nos recherches nous a permis de déterminer les paramètres physico-chimiques optimaux pour aboutir au meilleur compromis entre la production d'énergie électrique et la cinétique de dégradation de deux colorants fortement solubles dans l'eau, à savoir l'acide Orange 7 (AO7) et le vert de Malachite VM.

La première partie de ce travail vise à coupler les résultats expérimentaux et numériques relatifs à la dégradation du colorant AO7 dans l'eau par le procédé Galvano-Fenton. En effet, l'étude numérique de l'effet du courant de corrosion a donné lieu à des résultats intéressants en termes d'atteinte de l'état d'équilibre pour les quantités de  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  dans l'électrolyte, mais a également révélé l'existence d'un second maximum pour  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Cette observation a été expliquée par la libération continue du catalyseur ionique ferreux dans le procédé Galvano-Fenton par corrosion galvanique. Contrairement au procédé classique de Fenton, simulé numériquement dans des conditions comparables pendant 20 minutes, le procédé Galvano-Fenton a conduit à des concentrations plus élevées de radicaux libres dans la solution d'électrolyte avec des rapports allant de 100 à

## Conclusion Générale

400 estimés à 20 minutes de réaction. Ce phénomène s'explique également par la libération graduelle et permanente de  $\text{Fe}^{2+}$  par la corrosion du fer, qui maintient un taux plus élevé de la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par  $\text{Fe}^{2+}$  pendant un temps prolongé.

Les résultats de l'étude des paramètres de conception du procédé Galvano-Fenton ont indiqué que l'utilisation du cuivre comme matériau cathodique à faible coût permet d'obtenir de bonnes performances de traitement et de production électrique. De plus, ces performances sont améliorées en augmentant la surface de la cathode ( $220 \text{ mW.m}^{-2}$ ). L'effet des paramètres du procédé, notamment le pH, la température et les concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de colorant VM, sur l'efficacité de la dégradation a également été étudié. Les paramètres optimaux se présentaient à un pH compris entre 2 et 3, une température de  $25^\circ\text{C}$  et une concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 3 mM. Les résultats ont indiqué que le procédé GF était opérationnel puisqu'une efficacité de dégradation du colorant de 100% a été atteinte en 30 minutes avec une concentration initiale de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , et de 98% avec une concentration initiale de VM de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  obtenue après 1h.

Sur la base de tous ces paramètres optimaux, une dernière phase de ce travail de thèse visant à coupler le procédé Galvano-Fenton au procédé sonochimique dans le but de former du peroxyde d'hydrogène *in situ* a été élaboré sous forme d'expériences préliminaires. Des perspectives de passage à un procédé hybride en série avec flux continu de matière, associé à un procédé de stockage d'énergie "redox flow batteries" permettant d'exploiter l'énergie produite lors de l'élimination des boues ferreuses ont été annoncées. Cette nouvelle technologie hybride constituerait une méthode efficace de dégradation des polluants émergents sans ajout de réactifs pouvant faire l'objet de recherches futures.

## Références bibliographiques

### Références Bibliographiques

- [1] I.B. Gomes, L.C. Simões, M. Simões, The effects of emerging environmental contaminants on *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from drinking water in planktonic and sessile states, *Sci. Total Environ.* 643 (2018) 1348–1356.
- [2] T. Heberer, Occurrence , fate , and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data, *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5–17.
- [3] P.M. Bradley, C.A. Journey, K.M. Romanok, L.B. Barber, H.T. Buxton, W.T. Foreman, E.T. Furlong, S.T. Glassmeyer, M.L. Hladik, L.R. Iwanowicz, D.K. Jones, D.W. Kolpin, K.M. Kuivila, K.A. Loftin, M.A. Mills, M.T. Meyer, J.L. Orlando, T.J. Reilly, K.L. Smalling, D.L. Villeneuve, Expanded Target-Chemical Analysis Reveals Extensive Mixed- Organic-Contaminant Exposure in U.S. Streams, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 4792–4802. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00012>.
- [4] L.M. Bexfield, P.L. Toccalino, K. Belitz, W.T. Foreman, E.T. Furlong, Hormones and Pharmaceuticals in Groundwater Used As a Source of Drinking Water Across the United States, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 2950–2960. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05592>.
- [5] S. Letsinger, P. Kay, Comparison of Prioritisation Schemes for Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 3479–3491. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3834-9>.
- [6] O.A.H. Jones, P.G. Green, N. Voulvoulis, J.N. Lester, Questioning the excessive use of advanced treatment to remove organic micropollutants from wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5085–5089. <https://doi.org/10.1021/es0628248>.
- [7] P. Burkhardt-Holm, Endocrine disruptors and water quality: A state of the art review, *Int. J. Water Resour. Dev.* 26 (2010) 477–493. <https://doi.org/10.1080/07900627.2010.489298>.
- [8] J. Liu, M. Wong, Pharmaceuticals and personal care products ( PPCPs ): A review on environmental contamination in China, *Environ. Int.* 59 (2013) 208–224. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>.

## Références bibliographiques

- [9] K. Kiimmerer, Pharmaceuticals in the Environment - Scope of the Book and Introduction, in: Pharm. Environ., 2004: pp. 3–11.
- [10] A. Yadav, S. Mishra, G. Kaithwas, A. Raj, Organic Pollutants and Pathogenic Bacteria in Tannery Wastewater and their, in: Microbes Environ. Manag., 2016: pp. 102–127.
- [11] E. Brillas, C.A. Marti, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, Appl. Catal. B Environ. 87 (2009) 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>.
- [12] S. Babu, M. Ashokkumar, B. Neppolian, The role of ultrasound on advanced oxidation processes, Top Curr Chem. 5 (2016) 1–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s41061-016-0072-9>.
- [13] G. V Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, G. V Buxton, C.L. Greenstock, P. Helman, A.B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$  in Aqueous Solution, Phys. Chem. Ref. Data. 17 (1988) 375. <https://doi.org/10.1063/1.555805>.
- [14] D. Ghime, P. Ghosh, Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds, in: C. Bustillo-Lecompte (Ed.), Adv. Oxid. Process. Trends, Prospect., 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90192>.
- [15] K. Kerboua, O. Hamdaoui, Sonochemistry in Green Processes: Modeling, Experiments, and Technology, in: Sustain. Green Chem. Process. Their Allied Appl., 2020: pp. 409–460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-42284-4>.
- [16] R.E. Apfel, Acoustic cavitation series: part four. Acoustic cavitation inception, Ultrasonics. 22 (1984) 167–173.
- [17] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Höchemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, Ultrason. Sonochem. 3 (1996). [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(96\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00022-3).
- [18] P. Riesz, T. Kondo, Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications, Free Radic. Biol. Med. 13 (1992) 247–270. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(92\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0891-5849(92)90021-8).

## Références bibliographiques

- [19] F. Haber, J. Weiss, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 147 (1932) 332–351. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>.
- [20] S.I. Liochev, I. Fridovich, The Haber-Weiss cycle - 70 years later: An alternative view [1], *Redox Rep.* 7 (2002) 55–57. <https://doi.org/10.1179/135100002125000190>.
- [21] D.F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman, L.S. Marshall, Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 7 (1968) 110–117. <https://doi.org/10.1021/i260025a022>.
- [22] N. Oturan, M.A. Oturan, Electro-fenton process: Background, new developments, and applications, in: *Electrochem. Water Wastewater Treat.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 193–221. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>.
- [23] R. Daghrir, P. Drogui, Coupled electrocoagulation-electro-Fenton for efficient domestic wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 11 (2013) 151–156. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0390-2>.
- [24] H. Monteil, Y. Péchaud, N. Oturan, M.A. Oturan, A review on efficiency and cost effectiveness of electro and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water, *Chem. Eng. J.* 376 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.179>.
- [25] Naoufel Haddour, Rochdi Kharrat, Procédé de traitement d'un effluent liquide comprenant un polluant organique, assurant la production d'énergie électrique et dispositif associé, WO2016097601, 2014.
- [26] R. Meffe, I. de Bustamante, Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy, *Sci. Total Environ.* 481 (2014) 280–295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.053>.
- [27] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>.
- [28] P. Burkhardt-Holm, Linking Water Quality to Human Health and Environment: The Fate of Micropollutants, *Inst. Water Policy.* (2011) 62. <https://doi.org/10.1080/07900627.2010.489298>.

## Références bibliographiques

- [29] W. Ben, B. Zhu, X. Yuan, Y. Zhang, M. Yang, Z. Qiang, Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes, *Water Res.* 130 (2018) 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.057>.
- [30] A. Mudhoo, Microwave-Assisted Organic Pollutants Degradation., in: Sharma S., Sanghi R. *Adv. Water Treat. Pollut. Prev.*, Springer, Dordrecht, 2014: pp. 177–200. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-4204-8\\_7](https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-4204-8_7).
- [31] N. (50%) Haddour, R. (50%) Kherrat, Effluent Treatment Process and Device Producing Electrical Energy, WO2016097601, n.d.
- [32] Sébastien, Sauvé., Mélanie, Desrosiers., A review of what is an emerging contaminant, *Chem. Cent. J.* 8 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.035>.
- [33] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- [34] M. Moreau, J. Hadfield, J. Hughey, F. Sanders, D.J. Lapworth, D. White, W. Civil, A baseline assessment of emerging organic contaminants in New Zealand groundwater, *Sci. Total Environ.* 686 (2019) 425–439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.210>.
- [35] M. Collette-bregand, A. James, Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques Etat des lieux et perspectives, (2009) 1–44.
- [36] W. Brack, V. Dulio, J. Slobodnik, The NORMAN Network and its activities on emerging environmental substances with a focus on effect-directed analysis of complex environmental contamination, *Environ. Sci. Eur.* 24 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-29>.
- [37] A.B. R. MOILLERON, C. MORIN, L. PAULIC, A. MARCONI, V. ROCHER, R. MAILLER, L.G.- ANTAR, Caractérisation du potentiel toxique des eaux urbaines par bioessais : Cas de l'agglomération parisienne, *Tech. Sci. Méthodes.* 12 (2020) 175–



## Références bibliographiques

194.

- [38] J.A.B. Stefanakis, Alexandros I., A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources and Potential Risks., in: *Impact Water Pollut. Hum. Heal. Environ. Sustain.*, 2015: pp. 55–80. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003>.
- [39] M. Işık, D.T. Sponza, Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.011>.
- [40] M.A.M. Martins, N. Lima, A.J.D. Silvestre, M.J. Queiroz, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere.* 52 (2003) 967–973. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00286-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00286-8).
- [41] C. López, A.G. Valade, B. Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J.M. Lema, Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry, *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.08.037>.
- [42] J.T. Alexander, F.I. Hai, T.M. Al-aboud, Chemical coagulation based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential, *J. Environ. Manage.* 111 (2012) 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.023>.
- [43] P.C. Chiang, E. Chang, C.H. Liang, NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes, *Chemosphere.* 46 (2002) 929–936. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00181-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00181-3).
- [44] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.007>.
- [45] A.E. O'Connor, W.M. Gallagher, A.T. Byrne, Porphyrin and nonporphyrin photosensitizers in oncology: Preclinical and clinical advances in photodynamic therapy, *Photochem. Photobiol.* 85 (2009) 1053–1074. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2009.00585.x>.
- [46] S. Esteban, M. Gorga, S. González-Alonso, M. Petrovic, D. Barceló, Y. Valcárcel,

## Références bibliographiques

- Monitoring endocrine disrupting compounds and estrogenic activity in tap water from Central Spain, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 9297–9310. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2847-2>.
- [47] C. Haman, X. Dauchy, C. Rosin, J.F. Munoz, Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review, *Water Res.* 68 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.030>.
- [48] E. Touraud, B. Roig, J.P. Sumpter, C. Coetsier, Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans?, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214 (2011) 437–441. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.06.003>.
- [49] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045>.
- [50] J. Opperl, G. Broll, D. Löffler, M. Meller, J. Römbke, T. Ternes, Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil testing systems: A part of an environmental risk assessment for groundwater protection, *Sci. Total Environ.* 328 (2004) 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.004>.
- [51] V.L. Cunningham, S.P. Binks, M.J. Olson, Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 53 (2009) 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.10.006>.
- [52] T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel, M. Adeel, H.M.N. Iqbal, Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment, *Environ. Int.* 122 (2019) 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>.
- [53] C. Viguié, Les perturbateurs endocriniens, *L'alimentation à Découvert.* (2017) 199–200. <https://doi.org/10.4000/books.editions-cnrs.10428>.
- [54] D. Geneviève, S. Brigitte, Les perturbateurs endocriniens : un enjeu sanitaire pour le XXI<sup>ème</sup> siècle, *Air Pur.* 79 (2010) 9.
- [55] C. Mimeault, A.J. Woodhouse, X.S. Miao, C.D. Metcalfe, T.W. Moon, V.L. Trudeau, The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in

## Références bibliographiques

- the goldfish, *Carassius auratus*, *Aquat. Toxicol.* 73 (2005) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.01.009>.
- [56] R. Renner, The Kow controversy, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 411–413. <https://doi.org/10.1021/es022457+>.
- [57] S.F. Webb, Perspective on the Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals II — Aquatic Risk Characterisation, in: *Pharm. Environ.*, 2001: pp. 203–219.
- [58] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, M.F. Grenier-Loustalot, Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters, *Environ. Chem. Lett.* 9 (2011) 103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>.
- [59] T. Carmen-Alice, Teacă., Marioara, Nechifor., Fulga, Lignocellulosic Waste Materials for Industrial Water Purification, in: *Sustain. Green Chem. Process. Their Allied Appl.*, 2020: p. 601. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-42284-4>.
- [60] J. Roth, R.S. Rapaka, K. Vadlamani, An HPLC Procedure for the Analysis of Furosemide in of Furosemide Tablets and Furosemide Injection, *Anal. Letters.* 14 (2007) 1013–1030. <https://doi.org/10.1080/00032718108081445>.
- [61] J. Besse, J. Garric, Human pharmaceuticals in surface waters Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation, *Toxicol. Lett.* 176 (2008) 104–123. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.10.012>.
- [62] W.. Lee, W.. Yoon, W.. Shin, I.. Song, M.. Lee, Pharmacokinetics and pharmacodynamics of Furosemide after direct administration into the stomach or duodenum, *Biopharm. Drug Dispos.* 18 (1997) 753–767.
- [63] W. Yang, M.M. De Villiers, Aqueous solubilization of furosemide by supramolecular complexation with 4-sulphonic calix [ n ] arenes, *Pharm. Pharmacol.* 56 (2004) 703–708. <https://doi.org/10.1211/0022357023439>.
- [64] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Nanoparticles Loaded Biopolymer as Effective Adsorbent for Adsorptive Removal of Malachite Green from Aqueous Solution, *Water Conserv. Sci. Eng.* 1 (2016) 69–81. <https://doi.org/10.1007/s41101-016-0004-0>.
- [65] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 3407–3445.

## Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>.

- [66] Y. Xia, G. Wang, L. Guo, Q. Dai, X. Ma, Electrochemical oxidation of Acid Orange 7 azo dye using a PbO<sub>2</sub> electrode: Parameter optimization, reaction mechanism and toxicity evaluation, *Chemosphere*. 241 (2020) 125010. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125010>.
- [67] S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, B. Gourich, Removal of Acid Orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin Amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherms, and thermodynamics study, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 2993–3012.
- [68] L.G. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V., Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process., in: *Emerg. Compd. Remov. from Wastewater*. SpringerBriefs Mol. Sci., Springer, Dordrecht., 2012: pp. 15–37. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1\\_2](https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2).
- [69] P.R. Gogate, A.B. Pandit, Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A Critical Review, *AIChE J.* 50 (2004) 1051–1079. <https://doi.org/10.1002/aic.10079>.
- [70] S. Husain, Literature overview: Emerging organic contaminants in water and their remediation, *Remediation*. 18 (2008) 91–105. <https://doi.org/10.1002/rem.20186>.
- [71] K. Kerboua, O. Hamdaoui, Sonochemistry for Water Remediation: Toward an Up-Scaled Continuous Technology, in: and T.A.R. Inamuddin, Mohd Imran Ahamed, Rajender Boddula (Ed.), *Appl. Water Sci.*, Scrivener Publishing LLC, 2021: pp. 437–467. <https://doi.org/10.1002/9781119725282.ch13>.
- [72] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, F. Manzano-Agugliaro, Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 17 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>.
- [73] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng. J. Int. Ozone Assoc.* 9 (1987) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [74] S. PARSONS, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.*, Alliance H, IWA Publishing, Londres; Angleterre, 2004.

## Références bibliographiques

- [75] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
- [76] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 609–614. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.111>.
- [77] C.W. Scheeren, J.N.G. Paniz, A.F. Martins, Comparison of advanced processes on the oxidation of acid orange 7 dye, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 37 (2002) 1253–1261. <https://doi.org/10.1081/ESE-120005984>.
- [78] E. do Vale-Júnior, S. Dosta, I.G. Cano, J.M. Guilemany, S. Garcia-Segura, C.A. Martínez-Huitle, Acid blue 29 decolorization and mineralization by anodic oxidation with a cold gas spray synthesized Sn-Cu-Sb alloy anode, *Chemosphere.* 148 (2016) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.015>.
- [79] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- [80] C. Von Sonntag, Advanced oxidation processes: Mechanistic aspects, *Water Sci. Technol.* 58 (2008) 1015–1021. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.467>.
- [81] E.J. Land, M. Ebert, Pulse Radiolysis Studies of Aqueous Phenol. Water Elimination from Dihydroxycyclohexadienyl Radicals to form Phenoxy, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181–1190.
- [82] W.R. Haag, C.C.D. Yao, Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005–1013. <https://doi.org/10.1021/es00029a021>.
- [83] C. Pulgarin, N. Adler, P. Péringier, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Res.* 28 (1994) 887–893. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90095-7).
- [84] S.H. Lin, C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res.* 31 (1997) 2050–2056. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00024-9).

## Références bibliographiques

- [85] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants, *Rev. Des Sci. l'eau*. 22 (2009) 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [86] I. Akmeahmet, B. Glu, Pre-Treatment of Antibiotic Formulation Wastewater by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/UV Processes, *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 28 (2004) 325–331.
- [87] D.D. Dionysiou, A.P. Khodadoust, A.M. Kern, M.T. Suidan, I. Baudin, J.M. Laîné, Continuous mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO<sub>2</sub> rotating disk reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 24 (2000) 139–155. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00103-4).
- [88] S. Srithep, S. Phattarapattamawong, Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), *Chemosphere*. 176 (2017) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.107>.
- [89] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 33–50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00371-5).
- [90] S.F. Kang, C.H. Liao, S.T. Po, Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, *Chemosphere*. 41 (2000) 1287–1294. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00524-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00524-X).
- [91] F. Christiane, J. Jean-paul, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 1542–1575. <https://doi.org/https://doi.org/10.1139/v99-162>.
- [92] M.F. Petrier, C., Jiang, Y., Francony, A., & Lamy, Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation : Yields and by-products., *Ultrasound Env. Eng.* 25 (1999) 23–37.
- [93] C.G. Joseph, G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 583–589. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.002>.
- [94] R. Ameta, A.. Chohadia, A. Jain, P.. Punjabi, Fenton and Photo-Fenton Processes, in: *Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat.*, 2018: pp. 49–87.

## Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>.

- [95] M.A.O. N. Oturan, Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications, *Electrochem. Water Wastewater Treat.*, Elsevier Inc. (2018) 193–221. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813160-2.00008-0>.
- [96] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, M. Angeles, Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts e A review Ver o Sanrom a, *Chemosphere*. 201 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.002>.
- [97] E.B. H. Olvera-Vargas, N. Oturan, M.A. Oturan, Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale, *Sep. Purif. Technol.* 146 (2015) 127–135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.046>.
- [98] S. Qiu, D. He, J. Ma, T. Liu, T.D. Waite, Kinetic Modeling of the Electro-Fenton Process: Quantification of Reactive Oxygen Species Generation, *Electrochim. Acta*. 176 (2015) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.103>.
- [99] H. Liu, X.Z. Li, Y.J. Leng, C. Wang, Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution., *Water Res.* 41 (2007) 1161–1167. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.006>.
- [100] K. Thirugnanasambandham, S. Kandasamy, V. Sivakumar, R.K. kumar, R. Mohanavelu, Modeling of by-product recovery and performance evaluation of Electro-Fenton treatment technique to treat poultry wastewater, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 46 (2015) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.004>.
- [101] M. Kahoush, N. Behary, V. Nierstrasz, A. Cayla, Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater, *Process Biochem.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.10.003>.
- [102] Q. Shima, R. Pourn, A.R.A. Aziz, W. Mohd, A. Wan, Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters, *J. Ind. Eng. Chem.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>.
- [103] H. Olvera-vargas, N. Oturan, M.A. Oturan, E. Brillas, Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale, *Sep. Purif. Technol.* 146 (2015) 127–135.

## Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.046>.

- [104] V. Naddeo, M. Landi, D. Scannapieco, V. Belgiorno, Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 6601–6608. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.769696>.
- [105] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.013>.
- [106] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: A new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.038>.
- [107] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 593–598. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.006>.
- [108] M.T. Elias, A.J. Chandran, B.U.K.A. A, C.T. Aravindakumar, Oxidative degradation of ranitidine by UV and ultrasound : identification of transformation products using LC-Q-ToF-MS, *Environ. Chem.* 16 (2019) 41–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1071/EN18155>.
- [109] E. Villaroel, J. Silva-agredo, C. Petrier, G. Taborda, R.A. Torres-palma, Ultrasonic degradation of acetaminophen in water : Effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrason. Sonochem.* (2014) 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.002>.
- [110] Q.P. Isariebel, J.L. Carine, J.H. Ulises-Javier, W. Anne-Marie, D. Henri, Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 610–616. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.008>.
- [111] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.014>.
- [112] Z. Boutamine, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical and Photosonochemical



## Références bibliographiques

- Degradation of Endocrine Disruptor, *Sep. Purif. Technol.* (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.010>.
- [113] C. Petrier, B. David, S. Laguian, Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: Preliminary results, *Chemosphere*. 32 (1996) 1709–1718. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00088-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00088-4).
- [114] B. David, M. Lhote, V. Faure, P. Boule, Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution, *Water Res.* 32 (1998) 2451–2461. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00477-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00477-6).
- [115] B. Stefanovic, T. Rosenau, A. Potthast, Effect of sonochemical treatments on the integrity and oxidation state of cellulose, *Carbohydr. Polym.* 92 (2013) 921–927. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.039>.
- [116] J. Li, S. Guo, X. Li, Degradation kinetics of polystyrene and EPDM melts under ultrasonic irradiation, *Polym. Degrad. Stab.* 89 (2005) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.017>.
- [117] E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.M. Botero-Coy, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández, R.A. Torres-Palma, Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process, *Sci. Total Environ.* 670 (2019) 623–632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.153>.
- [118] P.B. C. Pétrier, N. Gondrexon, *Ultrasons et sonochimie*, 2008.
- [119] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: Science and Engineering*, Ind, *Eng. Chem, Res.* 4 (1999) 1215–1249.
- [120] C. PÉTRIER, N. GONDREXON, P. BOLDO, *Ultrasons et sonochimie*, Ref TIP142WEB - “Chimie Verte.” (2008).
- [121] J. T Mason, D. Peters, *Practical sonochemistry: power ultrasound uses and applications.*, 2nd ed., Woodhead Publishing, 2002.
- [122] T. Leong, M. Ashokkumar, K. Sandra, The fundamentals of power ultrasound- A review, *Acoust. Aust.* 39 (2011) 54–63.
- [123] A. Kalva, T. Sivasankar, V.S. Moholkar, Physical mechanism of ultrasound-assisted

## Références bibliographiques

- synthesis of biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 534–544.  
<https://doi.org/10.1021/ie800269g>.
- [124] K. Kerboua, O. Hamdaoui, Sonochemistry for Water Remediation: Toward an Up-Scaled Continuous Technology, in: and T.A.R. Inamuddin, Mohd Imran Ahamed, Rajender Boddula (Ed.), *Appl. Water Sci.*, Scrivener Publishing LLC, 2021: pp. 437–468. <https://doi.org/10.1002/9781119725282.ch13>.
- [125] K.S. Suslick, Sonochemistry, in: *Science* (80-. ), 1990: pp. 1439–1445.  
<https://doi.org/10.1126/science.247.4949.1439>.
- [126] K.S. Suslick, W.L. Nyborg, Ultrasound : Its Chemical , Physical and Biological Effects, *Acoust. Soc. Am.* 87 (1990) 88–90. <https://doi.org/10.1121/1.398864>.
- [127] E.A. Neppiras, Acoustic cavitation, *Phys. Rep.* 61 (1980) 159–251.  
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90115-5).
- [128] A. Henglein, Contribution to various aspects of cavitation chemistry, *Adv. Sonochemistry.* 38 (1998) 17–83.
- [129] M. Tarr A, Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial Applications, New York, 2003.
- [130] BOUTAMINE Zineb, Dégradation de polluants émergents dans l'eau par sonochimie et procédés d'oxydation avancés Option, 2018.
- [131] C.C. Church, E.L. Carstensen, "Stable" inertial cavitation, *Ultrasound Med. Biol.* 27 (2001) 1435–1437. [https://doi.org/10.1016/S0301-5629\(01\)00441-0](https://doi.org/10.1016/S0301-5629(01)00441-0).
- [132] R. Manasseh, Acoustic Bubbles, Acoustic Streaming, and Cavitation Microstreaming, in: M. Ashokkumar, F. Cavalieri, F. Chemat, K. Okitsu, A. Sambandam, K. Yasui, B. Zisu (Eds.), *Handb. Ultrason. Sonochemistry*, 2016: pp. 33–63.
- [133] P. Lomir, T. Mason, Sonochemistry : Part 1-The Physical Aspects, *Chem. Soc. Rev.* 16 (1987) 239–274. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/CS9871600239>.
- [134] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrason. Sonochem.* 1 (1994) S75–S79.
- [135] K. Kerboua, S. Merouani, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, M.H. Islam, H.E. Hansen, B.G. Pollet, How do dissolved gases affect the sonochemical process of hydrogen

## Références bibliographiques

- production? An overview of thermodynamic and mechanistic effects On the “hot spot theory,” *Ultrason. Sonochem.* 72 (2021) 105422. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105422>.
- [136] K. Yasui, *Fundamentals of Acoustic Cavitation and Sonochemistry*, in: *Theor. Exp. Sonochemistry Invol. Inorg. Syst.*, Springer, Dordrecht, Anagahora-Japan, 2011: pp. 1–29. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-90-481-3887-6\\_1](https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-90-481-3887-6_1).
- [137] B.E. Noltingk, E.A. Neppiras, Cavitation produced by ultrasonics, *Proc. Phys. Soc.* 63 (1950) 674–685. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/9/305>.
- [138] E. Dalodi, *Sonochimie du plutonium : synthèse et spéciation en solution et à l'état colloïdal* Elodie Dalodière To cite this version : HAL Id : tel-01865354 Présentée par Elodie Dalodière *Sonochimie du plutonium : synthèse et spéciation en solution et à l'état co*, (2018).
- [139] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination.* 277 (2011) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.049>.
- [140] Mason, T.J., Thiemann, A., *Advances in Sonochemistry*, 2001.
- [141] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, Evidence for HO• and H• by spin trapping, *Am. Chem. Soc.* (1982) 3537–3539. <https://doi.org/10.1021/j100231a020>.
- [142] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes - A review, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2474–2492. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.031>.
- [143] and F.I.M.G. Arnim Henglein, Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of iodide, bromide, and azide, (1991) 6044–6047.
- [144] C. Sehgal, T.J. Yu, R.E. Verrall, Use of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl to investigate the chemical behavior of free radicals induced by ultrasonic cavitation, *J. Phys. Chem.* (1982) 2982–2986.
- [145] F. Hamza, *Élimination du Colorant Azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'Eau par Sonochimie et Procédés Innovants d'Oxydation*, Université BM-Annaba, 2016.

## Références bibliographiques

- [146] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in Environmental Remediation . 1 . Combinative and Hybrid Sonophotochemical Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3409–3420.
- [147] B. Thokchom, A.B. Pandit, P. Qiu, B. Park, J. Choi, J. Khim, A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation., *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 210–234. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.015>.
- [148] Y. Wang, H. Zhang, L. Chen, S. Wang, D. Zhang, Ozonation combined with ultrasound for the degradation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor, *Sep. Purif. Technol.* 84 (2012) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.035>.
- [149] F. Rezaei, D. Vione, Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous Fenton and Fenton-like processes: A review, *Molecules.* 23 (2018). <https://doi.org/10.3390/molecules23123127>.
- [150] J.A. Donadelli, L. Carlos, A. Arques, F.S. García Einschlag, Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways, *Appl. Catal. B Environ.* 231 (2018) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.057>.
- [151] C. Noubactep, A critical review on the process of contaminant removal in Fe<sup>0</sup>-H<sub>2</sub>O systems, *Environ. Technol.* 29 (2008) 909–920. <https://doi.org/10.1080/09593330802131602>.
- [152] J. Wang, J. Farrell, Investigating the role of atomic hydrogen on chloroethene reactions with iron using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3891–3896. <https://doi.org/10.1021/es0264605>.
- [153] E. GilPavas, S. Correa-Sánchez, D.A. Acosta, Using scrap zero valent iron to replace dissolved iron in the Fenton process for textile wastewater treatment: Optimization and assessment of toxicity and biodegradability, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 1709–1718. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.104>.
- [154] E. GilPavas, S. Correa-Sánchez, Optimization of the heterogeneous electro-Fenton process assisted by scrap zero-valent iron for treating textile wastewater: Assessment of toxicity and biodegradability, *J. Water Process Eng.* 32 (2019)

## Références bibliographiques

100924. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100924>.
- [155] LL. Shrier, RA. Jarman, GT. Burstein, Corrosion Contro, 1994. <https://doi.org/10.3323/jcorr.62.471>.
- [156] I. Gasmi, N. Haddour, O. Hamdaoui, K. Kerboua, A. Alghyamah, F. Buret, A novel energy-from-waste approach for electrical energy production by galvano-fenton process, *Molecules*. 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26134013>.
- [157] W. Guo, Sonochemical degradation of the antibiotic cephalexin in aqueous solution, *Water S A*. 5 (2010) 651–654.
- [158] C. Laurencé, M. Rivard, T. Martens, C. Morin, D. Buisson, S. Bourcier, M. Sablier, M.A. Oturan, Anticipating the fate and impact of organic environmental contaminants: A new approach applied to the pharmaceutical furosemide, *Chemosphere*. 113 (2014) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.036>.
- [159] K. Schneider, C. Hafner, I. Jäger, Mutagenicity of textile dye products, *J. Appl. Toxicol*. 24 (2004) 83–91.
- [160] C. and D.C. PÉTRIER, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, in: *Adv. Sonochemistry*, 2001: pp. 91–109. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [161] C. Petrier, Y. Jiang, M.F. Lamy, Ultrasound and environment: Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environ. Sci. Technol*. 32 (1998) 1316–1318. <https://doi.org/10.1021/es970662x>.
- [162] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation, *Water Res*. 42 (2008) 585–594. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.002>.
- [163] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments, *J. Hazard. Mater*. 178 (2010) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.064>.
- [164] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrason. Sonochem*. 15 (2008) 981–987. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.03.011>.

## Références bibliographiques

- [165] I. Gültekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol-A: The operating parameters, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 524–529. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.05.005>.
- [166] A. Henglein, M. Gutiérrez, Chemical reactions by pulsed ultrasound: Memory effects in the formation of NO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in aerated water, *Int. J. Radiat. Biol.* 50 (1986) 527–533. <https://doi.org/10.1080/09553008614550921>.
- [167] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrason. - Sonochemistry.* 1 (1994) 2–6. [https://doi.org/10.1016/1350-4177\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)90004-3).
- [168] 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, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 1007–1014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>.
- [169] J.E.. Reynolds, Martindale : the extra pharmacopoeia, 29th ed., The Pharmaceutical Press, London, United Kingdom, 1989.
- [170] C. Yang, G. Song, W. Lim, A mechanism for the effect of endocrine disrupting chemicals on placentation, *Chemosphere.* 231 (2019) 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.133>.
- [171] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003>.
- [172] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2015) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.011>.
- [173] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Acoustic Cavitation, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.084302>.
- [174] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: Incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrason.*

## Références bibliographiques

- Sonochem. 4 (1997) 295–300. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(97\)00036-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(97)00036-9).
- [175] R.A. Torres, 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, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 605–611. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.003>.
- [176] R.A. Torres-palma, C. Pe, J. Gimenez, C. Pulgarin, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Res.* 42 (2008) 4243–4248. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.033>.
- [177] J.E. Cruz, D.D. Maness, G.J. Yakatan, Kinetics and mechanism of hydrolysis of furosemide, *Int. J. Pharm.* 2 (1979) 275–281.
- [178] M. Goel, H. Hongqiang, A.S. Mujumdar, M.B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds : A comparative study, *Water Res.* 38 (2004) 4247–4261. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.008>.
- [179] F. Guzman-duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Peñuela, R.A. Torres-palma, Ultrasonics Sonochemistry Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrason. - Sonochemistry.* 18 (2011) 440–446. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.019>.
- [180] D.G. Wayment, J. D.J.Casadonte, Frequency effect on the sonochemical remediation of alachlor, *Ultrason. - Sonochemistry.* 5 (2002) 251–257. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(02\)00081-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00081-0).
- [181] M. Kohno, T. Mokudai, T. Ozawa, Y. Niwano, Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases, *Clin. Biochem. Nutr.* 2 (2011) 96–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.3164/jcbn.10-130>.
- [182] A. Henglein, Sonochemistry: Historical developments and modern aspects, *Ultrasonics.* 25 (1987) 6–16. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(87\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0041-624X(87)90003-5).
- [183] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 1114–1120. <https://doi.org/10.1139/v76-159>.
- [184] M. Ashokkumar, R. Hall, P. Mulvaney, F. Grieser, Sonoluminescence from aqueous alcohol and surfactant solutions, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10845–10850.

## Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1021/jp972477b>.

- [185] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 325–329. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.06.007>.
- [186] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 13656–13660. <https://doi.org/10.1021/jp061441t>.
- [187] E. Ciawi, M. Ashokkumar, F. Grieser, Limitations of the methyl radical recombination method for acoustic cavitation bubble temperature measurements in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 9779–9781. <https://doi.org/10.1021/jp0618734>.
- [188] J. Peller, O. Wiest, P. V. Kamat, Sonolysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. Evidence for  $\cdot\text{OH}$ -radical-mediated degradation, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 3176–3181. <https://doi.org/10.1021/jp003478y>.
- [189] A. Tauber, G. Mark, H. Schuchmann, C. Von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 1129–1135.
- [190] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, Kinetic pathways of iron electrode transformations in Galvano-Fenton process: A mechanistic investigation of in-situ catalyst formation and regeneration, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 116 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.026>.
- [191] I. Gasmi, K. Kerboua, N. Haddour, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, F. Buret, The Galvano-Fenton process: Experimental insights and numerical mechanistic investigation applied to the degradation of acid orange 7, *Electrochim. Acta.* 373 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137897>.
- [192] Stephen K. Lower, Electrochemistry Chemical reactions at an electrode, galvanic and electrolytic cells, *A Chem1 Ref. Text.* 47 (2013) 3–37.
- [193] X.G. Zhang, Galvanic Corrosion Testing, in: R. Winston (Ed.), *Uhlig's Corros. Handb.*, Third Edit, USA, 2011: pp. 1101–1102. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch80>.



## Références bibliographiques

- [194] W.G. Cook, R.P. Olive, Pourbaix diagrams for the iron-water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions, *Corros. Sci.* 55 (2012) 326–331. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.034>.
- [195] G.G. Jayson, B.J. Parsons, A.J. Swallow, The mechanism of the fricke dosimeter, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 7 (1975) 363–370. [https://doi.org/10.1016/0020-7055\(75\)90075-3](https://doi.org/10.1016/0020-7055(75)90075-3).
- [196] M.F. McGuire, Corrosion Kinetics, *Stainl. Steels Des. Eng.* (2019) 19–25. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.ssde.t52310019>.
- [197] A. Machulek Jr, J.E.F. Moraes, L.T. Okano, C.A. Silvério, F.H. Quina, Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 985–991. <https://doi.org/10.1039/b900553f>.
- [198] J. De Laat, T.G. Le, Effects of chloride ions on the iron ( III ) -catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, 66 (2006) 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.008>.
- [199] W.C. Bray, The mechanism of reactions in aqueous solution Examples Involving Equilibria And Steady States, *Chem. Rev.* X (1931) 161–177. <https://doi.org/10.1021/cr60035a009>.
- [200] L. Khachatryan, B. Dellinger, The formation of olefins and alkynes from the reaction of hydroxyl radical and carbonaceous material, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 2 (2002) 779–783. <https://doi.org/10.1039/b110371g>.
- [201] K.L. Stewart, A.A. Gewirth, Mechanism of electrochemical reduction of hydrogen peroxide on copper in acidic sulfate solutions, *Langmuir.* 23 (2007) 9911–9918. <https://doi.org/10.1021/la7013557>.
- [202] R. Artusi, P. Verderio, E. Marubini, Bravais-Pearson and Spearman correlation coefficients: Meaning, test of hypothesis and confidence interval, *Int. J. Biol. Markers.* 17 (2002) 148–151. <https://doi.org/10.5301/JBM.2008.2127>.
- [203] M.A. Oturan, Jean-Jacques Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641.

## Références bibliographiques

<https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.

- [204] L. Zhou, W. Zheng, Y. Ji, J. Zhang, C. Zeng, Y. Zhang, Q. Wang, X. Yang, Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 422–430. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.056>.
- [205] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Properties of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> Formed in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and some ions, *Langmuir*. 18 (2002) 3247–3254. <https://doi.org/10.1021/la015685a>.
- [206] D.A. Armstronga, R.E. Huie, S. Lyman, W.H. Koppenol, G. Merényi, P. Neta, D.M. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals, *Bioinorg. React. Mech.* 9 (2013) 59–61. <https://doi.org/10.1515/irm-2013-0005>.
- [207] S. Thakur, M.S. Chauhan, Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Electrocoagulation with Stainless Steel Electrodes, *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.* 5 (2016) 515–521.
- [208] M. Teimouri, H. Khorsandi, A.A. Aghapour, S.J. Jafari, Degradation and Mineralization of Malachite Green Dye in Aqueous Solution by Electro-Fenton Process Using Iron Electrodes, *Int. J. Heal. Life Sci.* 4 (2018) 1–6. <https://doi.org/10.5812/ijhls.79605>.
- [209] J. Castañeda-Díaz, T. Pavón-Silva, E. Gutiérrez-Segura, A. Colín-Cruz, Electrocoagulation-Adsorption to Remove Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solution by PV-Energy, *J. Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/5184590>.
- [210] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Wörner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542–5550. <https://doi.org/10.1021/jp980129j>.
- [211] S. Tomy, S.I. Shylin, D. Bykov, V. Ksenofontov, E. Gumienna-Kontecka, V. Bon, I.O. Fritsky, Indefinitely stable iron(IV) cage complexes formed in water by air oxidation, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms14099>.
- [212] D.H. Bremner, A.E. Burgess, D. Houllé, K.C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl.*

## Références bibliographiques

- Catal. B Environ. 63 (2006) 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.005>.
- [213] K.C. Namkung, A.E. Burgess, D.H. Bremner, A fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: A batch process study using model pollutants, *Environ. Technol.* 26 (2005) 341–352. <https://doi.org/10.1080/09593332608618564>.
- [214] M. Saadi, J. Pézard, N. Haddour, M. Erouel, T.M. Vogel, K. Khirouni, Stainless steel coated with carbon nanofiber/PDMS composite as anodes in microbial fuel cells, *Mater. Res. Express.* 7 (2020). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c99>.
- [215] A. Paitier, A. Godain, D. Lyon, N. Haddour, T.M. Vogel, J.M. Monier, Microbial fuel cell anodic microbial population dynamics during MFC start-up, *Biosens. Bioelectron.* 92 (2017) 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.10.096>.
- [216] J. Rossmeisl, K. Chan, E. Skúlason, M.E. Björketun, V. Tripkovic, On the pH dependence of electrochemical proton transfer barriers, *Catal. Today.* 262 (2016) 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.016>.
- [217] L. Guzman, M. Segarra, J.M. Chimenos, M.A. Fernandez, F. Espiell, Gold cyanidation using hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy.* 52 (1999) 21–35. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00006-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00006-7).
- [218] V. V. Gerasimov, I.L. Rozenfeld, Effect of temperature on the rate of corrosion of metals, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 6 (1957) 1192–1197. <https://doi.org/10.1007/BF01167386>.
- [219] W. Zhang, X. Chen, Y. Wang, L. Wu, Y. Hu, Experimental and modeling of conductivity for electrolyte solution systems., *ACS Omega.* 5 (2020) 22465–22474. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03013>.
- [220] F. J. OHKAWA, Temperature Dependence of Electrical Resistivity of Metals., *J. Phys. Soc. Japan.* 44 (n.d.) 1105–1111.
- [221] C.L. Wang, J.H. Wu, M. Yuan, Effect of Temperature on the Galvanic Corrosion of Cu-Ni Alloy/High Strength Steel in Seawater, *MATEC Web Conf.* 67 (2016). <https://doi.org/10.1051/mateconf/20166707039>.
- [222] H. Norman, Effect of Temperature on Corrosion of Metals by Water., *Ind. Eng. Chem.* 44 (n.d.) 1752–1755. <https://doi.org/10.1021/ie50271a601>.

## Références bibliographiques

- [223] H.Y. Shu, M.C. Chang, H.J. Fan, Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and optimization of operating parameters, *J. Hazard. Mater.* 113 (2004) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.007>.
- [224] A.R.A. Giwa, I.A. Bello, A.B. Olabintan, O.S. Bello, T.A. Saleh, Kinetic and thermodynamic studies of fenton oxidative decolorization of methylene blue, *Heliyon*. 6 (2020) 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04454>.
- [225] D. Ma, A.M. Green, G.G. Willsey, J.S. Marshall, M.J. Wargo, J. Wu, Effects of acoustic streaming from moderate-intensity pulsed ultrasound for enhancing biofilm mitigation effectiveness of drug-loaded liposomes, *J. Acoust. Soc. Am.* 138 (2015) 1043–1051. <https://doi.org/10.1121/1.4927413>.
- [226] X. Luo, H. Gong, H. Yin, Z. He, L. He, Optimization of acoustic parameters for ultrasonic separation of emulsions with different physical properties, *Ultrason. Sonochem.* 68 (2020) 105221. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105221>.
- [227] S. Toma, A. Gaplovsky, J.L. Luche, The effect of ultrasound on photochemical reactions, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 201–207. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(00\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(00)00073-0).
- [228] B. Sajjadi, A.A.A. Raman, S. Ibrahim, Influence of ultrasound power on acoustic streaming and micro-bubbles formations in a low frequency sono-reactor: Mathematical and 3D computational simulation, *Ultrason. Sonochem.* 24 (2015) 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.013>.
- [229] J. Wu, Acoustic streaming and its applications, *Fluids*. 3 (2018). <https://doi.org/10.3390/fluids3040108>.
- [230] O. Hamdaoui, S. Merouani, M. Ait Idir, H.C. Benmahmoud, A. Dehane, A. Alghyamah, Ultrasound/chlorine sono-hybrid-advanced oxidation process: Impact of dissolved organic matter and mineral constituents, *Ultrason. Sonochem.* 83 (2022) 105918. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105918>.
- [231] S. Bouafia-Chergui, N. Oturan, H. Khalaf, M.A. Oturan, Parametric study on the effect of the ratios [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>3+</sup>] and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 45 (2010) 622–629.

## Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1080/10934521003595746>.

[232] J. Sanz, J.I. Lombraña, A.M. De Luis, M. Ortueta, F. Varona, Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 45–50.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-002-0007-2>.

[233] W.Z. Tang, C.P. Huang, 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent, *Environ. Technol.* 17 (1996) 1371–1378.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.1996.9618465>.

## Références bibliographiques