



**Université de Constantine 3 Salah Boubnider**  
**Faculté de Génie des Procédés**  
**Département de Génie Chimique**

**DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU PAR  
SONOCHIMIE ET PROCÉDES INNOVANTS D'OXYDATION**

**THESE**

Présentée pour l'Obtention du  
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés  
Option : Génie Chimique

**Par**

Nor Elhouda CHADI

**Année Universitaire**  
2019-2020





**Université de Constantine 3 Salah Boubnider**  
**Faculté de Génie des Procédés**  
**Département Génie Chimique**

N° de série :

N° d'ordre :

**DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU PAR  
SONOCHIMIE ET PROCÉDES INNOVANTS D'OXYDATION**

**THESE**

Présentée pour l'Obtention du  
Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés  
Option : Génie Chimique

**Par**

Nor Elhouda CHADI

**Devant le Jury Composé de :**

Mustapha CHIKHI	Président	Professeur	Université de Constantine 3
Kerroum DERBAL	Examineur	Professeur	ENP-Constantine
Hakim MADANI	Examineur	Professeur	Université Batna 2
Yacine BENGUERBA	Examineur	MCA	Université FA- Sétif 1
Slimane MEROUANI	Directeur	MCA	Université de Constantine 3
Salim BEKKOUCHE	Examineur	MCA	Université de Constantine 3
Mohamed S. KOUTCHOUCALI	Invité	MAA	ENP-Constantine

**Année Universitaire**  
2019-2020



Nom et Prénom : Nor Elhouda CHADI

Titre : Dégradation des Polluants Organiques dans l'Eau par Sonochimie et Procédés Innovants d'Oxydation

Thèse en vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Génie des Procédés  
option : Génie Chimique

### Résumé

La dégradation d'un colorant textile très persistant, le bleu de toluidine (BT), dans des solutions aqueuses a été réalisée en utilisant des ultrasons à très haute fréquence (1700 kHz), du persulfate activé thermiquement combiné avec des ultrasons (procédé sono-hybride) et d'un nouveau procédé d'oxydation avancé basé sur le système réactionnel  $H_2O_2$ /periodate.

Le réacteur sonochimique adopté a été initialement caractérisé. Il a été trouvé que la taille des bulles actives est entre 0,23 et 3  $\mu m$ . Le nombre de bulles actives augmente de  $6,1142 \cdot 10^8 s^{-1} L^{-1}$  à 25 °C à  $4,46844 \cdot 10^9 s^{-1} L^{-1}$  à 55 °C. Les bulles les plus actives étaient celles atteignant une température de 4000 K et une pression de 1000 atm à l'effondrement. Le champ de cavitation caractérisé élimine efficacement le BT par réaction avec les radicaux hydroxyles. Le meilleur taux d'élimination du BT a été obtenu sous saturation d'argon, mais le  $CO_2$  a complètement supprimé le processus de dégradation. Le taux de dégradation a été sensiblement amélioré avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat et du pH de la solution, tandis que la température du liquide n'a pas affecté le processus de dégradation. L'acide formique, en tant que concurrent organique, a considérablement réduit la vitesse de dégradation du colorant.

L'effet de la température du liquide sur la dégradation sonochimique du BT dépend fortement de la concentration initiale de colorant ( $C_0$ ). Pour  $C_0 = 0,5$  et  $2 mg L^{-1}$ , l'augmentation de la température du liquide jusqu'à 60 °C n'a pratiquement pas d'impact significatif sur la vitesse de dégradation du colorant. Cependant, pour des  $C_0$  plus élevées ( $> 2 mg L^{-1}$ ), la vitesse de dégradation augmente considérablement avec l'augmentation de la température du liquide jusqu'à 50 °C et puis diminue. Dans ce cas, plus la concentration initiale du colorant est élevée, plus la vitesse de dégradation est rapide.

La synergie résultant de l'application simultanée des ultrasons (1700 kHz, 15 W) et du persulfate activé thermiquement (PSAT) pour la dégradation du BT dépend également des paramètres opératoires. Dans le processus sono-hybride, les effets chimiques des ultrasons et de la cavitation sont importants à la fois pour la dégradation du substrat et l'activation du persulfate. L'effet synergique a été observé pour des températures élevées, de concentrations modérées en substrat, un pH neutre et une faible dose de persulfate.

Le système  $H_2O_2/IO_4^-$  a été exploré pour la première fois comme étant un nouveau procédé d'oxydation avancé pour l'élimination rapide du BT. Plusieurs espèces réactives, oxygénées ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $\bullet OH$ ,  $^1O_2$ ) et iodées ( $IO_3^{\bullet}$ ,  $IO_4^{\bullet}$ ), sont formées lors de la réaction du periodate avec le peroxyde d'hydrogène. En appliquant ce système, 98 % du BT et 73 % du COT initial ont été éliminés après seulement 1 min de traitement lorsqu'un rapport molaire de 10 entre le  $H_2O_2$  et le  $IO_4^-$  a été utilisé. Il a été montré que  $\bullet OH$ ,  $^1O_2$  et  $IO_3^{\bullet}$  participent à la dégradation, mais  $O_2^{\bullet-}$  n'agit qu'un précurseur aux autres espèces réactives. Les conditions expérimentales affectant la performance du procédé ont été soigneusement examinées après avoir discuté du mécanisme réactionnel. Le procédé a montré une grande similitude aux autres POAs. L'addition des sels minéraux ralentisse l'efficacité de dégradation du BT. La seule exception est celle des ions bicarbonate qui ont accéléré l'efficacité du procédé (à un pH spécifique), via l'implication potentielle du radical carbonate généré par la réaction des espèces réactives avec les ions  $HCO_3^-$ . L'effet bénéfique du bicarbonate n'a été observé qu'à une faible concentration de cette espèce. La dégradation du BT dans l'eau de mer, l'eau minérale et l'effluent secondaire de la station d'épuration a montré une diminution significative de l'efficacité du procédé à pH 5,4, mais pour un pH de 7,6, la perte dans le rendement de dégradation est moins faible.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancés (POA), Ultrasons (US), Procédé sono-hybride US/PSAT,  $H_2O_2$ /periodate, Bleu de Toluidine (BT), Dégradation.

Directeur de thèse : Slimane MEROUANI, Université Salah Bounider-Constantine 3

Année Universitaire : 2019/2020

## REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) du Département de Génie des Procédés de l'Université Saleh Boubnider-Constantine 3.

Louange à Dieu. Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur MEROUANI Slimane, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider et directeur de cette thèse, pour son encadrement scientifique, son soutien et disponibilité. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée au cours de la réalisation de ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur HAMDAOUI Oualid, Professeur à l'Université de Annaba, Monsieur BOUHELASSA Mohamed, Professeur à l'Université de Constantine 3, Madame CHIKHI Fouzia, MCA à l'Université de Constantine 3 ; pour leurs encouragements et leurs orientations.

Je suis très heureuse et honorée que Monsieur CHIKHI Mustapha, Professeur à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, Monsieur DERBAL Kerroum, Professeur à L'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, Monsieur MADANI Hakim, Professeur à l'Université de Batna 2, Monsieur BENGUERBA Yacine, Maître de conférences à l'Université de FA-Sétif 1, Monsieur BEKKOUCHE Salim, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3-Salah Boubnider, et Monsieur KOUTCHOUCALI Mohamed Salah, Maître-assistant à l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils y ont porté.

## DEDICACE

Un travail de thèse n'est jamais le fruit d'une seule personne, il est le résultat de nombreuses interactions et discussions, que ce soit dans un cadre professionnel ou personnel. A ce titre, je souhaite dédier ce travail à :

- ✓ Mes parents en témoignage de mon affection et mon admiration, pour leur courage et leur patience et pour qui je ne trouverai jamais assez de mots pour les qualifier et je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...
- ✓ Mes chers frères Zaki et Chemsou, pour leurs aides, leurs sympathies et leurs encouragements,
- ✓ Ma chère sœur Fatima Zohra pour son encouragement permanent, et son soutien moral,
- ✓ Mes chères amies et mes collègues qui m'ont aidé d'une façon directe ou indirecte, en particulier, BENJAMA Hafida, FAROUJ Nawel, MELOUKI Imen, HADID Ilhem et BOUTAMINE Zineb.

Un merci très particulier à BENHAMOUCHE Sabrina, qui a su partager au jour le jour les joies, les peines, les colères et les sautes d'humeur inhérentes et pour son aide.

## TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ABRIVIATIONS.....	xii
RESUME.....	xv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction.....	6
1.1. Pollution des eaux.....	7
1.1.1. Définition.....	7
1.1.2. Les origines de la pollution des eaux.....	7
1.1.3. Impacts de la pollution des eaux.....	7
1.1.3.2. Perturbations endocriniennes.....	8
1.1.3.3. Effets économiques.....	8
1.2. Les eaux usées.....	8
1.3. Les colorants.....	9
1.3.1. Définition.....	9
1.3.2. Classification.....	10
1.4. Nécessité de traitement des effluents colorés.....	10
1.4.1. Méthodes de traitement des effluents colorés.....	13
1.5. Procédés d'oxydation avancés (POAs).....	13
1.5.1. Définition et principes de base.....	13
1.5.2. Description et caractéristiques du radical $\bullet\text{OH}$ .....	14
1.5.3. Classification des procédés d'oxydation avancés.....	15

Conclusion.....	17
Références.....	18

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. Réactifs.....	22
2.1.1. Toluidine bleu.....	22
2.1.2. Autres réactifs.....	23
2.2. Appareillages.....	24
2.3. Méthodes.....	25
Références.....	28

## CHAPITRE III

### CARACTERISATION ET APPLICATION D'UN SONOREACTEUR OPERANT A 1700 KHZ POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU: CAS DU BLUE DE TOLUIDINE

Introduction.....	29
3.1. Modèle sonochimique.....	31
3.1.2. Calcul du nombre de bulles.....	35
3.1.3. Procédure de la simulation numérique.....	36
3.2. Résultats et discussion.....	37
3.2.1. Caractérisation du sonoréacteur.....	37
3.2.1.1. Estimation de l'énergie acoustique.....	37
3.2.1.2. Quantification des espèces oxydantes.....	38
3.2.1.3. Dynamique de la bulle et conditions de l'implosion.....	39
3.2.1.4. Taille des bulles actives.....	42
3.2.1.5. Nombre des bulles actives.....	43
3.2.2. Dégradation du Bleu de Toluidine.....	45
3.2.2.1. Influence de la concentration initiale du BT.....	45



3.2.2.2. Influence du pH.....	47
3.2.2.3. Influence de la nature des gaz dissous.....	49
3.2.2.4. Influence de la température du liquide.....	51
3.2.2.5. Influence de l'addition d'acide formique.....	52
Conclusion.....	53
Références.....	55

## CHAPITRE IV

### NOUVEL ASPECT DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DES POLLUANTS ORGANIQUES NON VOLATILS

Introduction.....	61
4.1. Résultats et discussion.....	63
4.1.1. Influence de la température en fonction de la concentration initiale du BT .....	63
4.1.2. Interprétations numériques et expérimentales.....	66
Conclusion.....	72
Références.....	74

## CHAPITRE V

### SYNERGIE DE LA COMBINAISON DES ULTRASONS A 1700 kHz ET DU PERSULFATE ACTIVÉ THERMIQUEMENT POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES : CAS DU BLEU DE TOLUIDINE

Introduction.....	77
5.1. Persulfate activé thermiquement (PSAT).....	78
5.2. Résultats et discussion.....	79
5.2.1. Efficacité du procédé sono-hybride US/PSAT.....	79
5.2.2. Influence de la concentration initiale du persulfate sur l'effet synergique....	81
5.2.3. Influence de la concentration initiale du colorant sur l'effet synergique.....	83
5.2.4. Influence du pH sur l'effet synergique.....	85

5.2.5. Influence de la température du liquide sur l'effet synergique.....	86
Conclusion.....	88
Références.....	89

## CHAPITRE VI

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/PERIODATE : UN NOUVEAU PROCEDE D'OXYDATION AVANCÉ POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES REFRACTAIRES EN SOLUTIONS AQUEUSES

Introduction.....	94
6.1. Résultats et discussion.....	98
6.1.1. Efficacité du procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	98
6.1.2. Mise en évidence de l'implication des espèces réactives.....	99
6.1.3. Effets des conditions opératoires sur le procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	103
6.1.3.1. Effet de la concentration initiale du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	103
6.1.3.2. Effet de la concentration initiale du periodate.....	104
6.1.3.3. Effet du pH initial de la solution.....	106
6.1.3.4. Effet de la température de la solution.....	108
6.1.3.5. Effet de la concentration initiale du BT.....	109
6.1.4. Impact des sels minéraux sur l'efficacité du procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	110
6.1.5. Impact des compétiteurs organiques sur l'efficacité du procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	113
6.1.6. Impact des acides carboxyliques sur l'efficacité du procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ...	114
6.1.7. Impact de la qualité de l'eau sur l'efficacité du procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	116
6.1.8. Minéralisation.....	118
Conclusion.....	119
Références.....	121
CONCLUSION GENERALE.....	127
LISTES DES ANNEXES.....	130
Annexe A.....	130

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1	Structure moléculaire du bleu de Toluidine (BT)..... 22
2.2	Schéma simplifié du sonoréacteur employé dans cette étude ..... 25
2.3	Spectre d'absorption UV-visible (a) et courbe d'étalonnage (b) du BT en solutions aqueuses..... 26
3.1	Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de 100 mL d'eau..... 38
3.2	Evolution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et I <sub>3</sub> <sup>-</sup> durant la sonolyse de l'eau pure d'une solution aqueuse de 0,1 M de KI à 1700 kHz et 15 W..... 39
3.3	Evolutions de : (a) la pression acoustique(b) le rayon normalisé de la bulle, (c) la vitesse de la paroi de la bulle ( $dR/dt$ ) et (d) la pression et (e) la température à l'intérieur de la bulle, toutes en fonction du temps pour une bulle d'air oscillant dans l'eau pendant dix périodes acoustiques à 1700 kHz et 15 W..... 40
3.4	Evolution de la réaction chimique à l'intérieur de la bulle autour de la fin de la première implosion..... 41
3.5	Quantités des principaux oxydants créés à l'intérieur de la bulle à la fin du premier effondrement..... 42
3.6	Production de différents oxydants formés dans la bulle en fonction du rayon ambiant, R <sub>0</sub> ..... 43
3.7	Production par bulle des radicaux hydroxyles en fonction de la température et la pression maximales atteintes dans les bulles lors de l'implosion, pour les différents R <sub>0</sub> ..... 44
3.8	Variation du nombre de bulles actives en fonction de la température du liquide..... 44
3.9	Effet de la concentration initiale du BT sur la cinétique de dégradation (a) et les vitesses initiales de dégradation et de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (b)..... 46
3.10	Effet du pH initial sur la cinétique de dégradation du BT..... 48

3.11	Effet des gaz de saturation sur la cinétique de dégradation du BT.....	49
3.12	Effet de la température du liquide sur la cinétique de dégradation du BT.....	51
3.13	Effet d'ajout de l'acide formique sur la cinétique de dégradation du BT.....	52
4.1	Cinétique de dégradation du BT à différentes températures de liquide pour (a) $C_0 = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ et (b) $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ .....	64
4.2	Vitesse initiale de dégradation en fonction de la température du liquide pour différentes concentrations initiales du colorant .....	65
4.3	Variation de l'indice d'amélioration (IA) en fonction de la température du liquide pour différentes concentrations initiales du colorant.....	66
4.4	Vitesse de production de $\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction de la température du liquide au cours de la sonolyse de l'eau pure.....	67
4.5	Production par bulle des $\bullet\text{OH}$ (valeurs prédites) et nombre de bulles (a) et production globale (b), toutes en fonction de la température du liquide.....	69
4.6	Variation de la vitesse initiale de dégradation et la vitesse de production de $\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction de la concentration initiale du BT pour deux températures différentes de liquide, 25 et 50 °C.....	72
5.1	Cinétique de dégradation du BT par les ultrasons (US), le persulfate activé thermiquement (PSAT) et le procédé sono-hybride US/PSAT.....	79
5.2	Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction de la concentration initiale de persulfate.....	82
5.3	Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction de la concentration initiale du BT.....	84
5.4	Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction du pH initial des solutions.....	86
5.5	Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction de la température du liquide.....	87
6.1	Influence du peroxyde d'hydrogène, du periodate et du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ sur la dégradation du BT dans l'eau distillée.....	98

6.2	Effet des piègeurs de radicaux sur la cinétique de dégradation du BT par le système $H_2O_2/IO_4^-$ .....	101
6.3	Effet de la concentration initiale de $H_2O_2$ sur la cinétique de dégradation du BT par le système $H_2O_2/IO_4^-$ .....	103
6.4	Effet de la concentration initiale de $IO_4^-$ sur la cinétique de dégradation du BT par le système $H_2O_2/IO_4^-$ .....	105
6.5	Effet du pH initial sur la cinétique de dégradation du BT par le système $H_2O_2/IO_4^-$ .....	106
6.6	Effet de la température du liquide sur la cinétique de dégradation du BT par le système $H_2O_2/IO_4^-$ .....	108
6.7	Effet de la concentration initiale du BT sur la cinétique de dégradation par le système $H_2O_2/IO_4^-$ .....	109
6.8	Effet des sels minéraux sur l'élimination du BT par le procédé $H_2O_2/IO_4^-$ .....	111
6.9	Influence des compétiteurs organiques sur l'élimination du BT par le procédé $H_2O_2/IO_4^-$ .....	114
6.10	Effet des acides carboxyliques sur l'élimination du BT par le procédé $H_2O_2/IO_4^-$ .....	115
6.11	Influence des matrices naturelles sur l'élimination du BT par le procédé $H_2O_2/IO_4^-$ .....	116
6.12	Cinétique d'élimination du BT et réduction correspondante du COT pendant le traitement de $10\text{ mg L}^{-1}$ du BT par le procédé $H_2O_2/IO_4^-$ .....	118

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	10
1.2 Classification chimique des colorants.....	11
1.3 Classification tinctoriale des colorants.....	12
1.4 Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide.....	14
2.1 Caractéristiques physiques et chimiques du bleu de toluidine (BT).....	23
3.1 Mécanisme des réactions possibles se déroulant lors de l'implosion d'une bulle acoustique initialement remplie d'air et de vapeur d'eau.....	34
6.1 Réactions entre les ions $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ et $\text{HCO}_3^-$ et les radicaux libres générés dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ .....	112
6.2 Caractéristiques principales des matrices naturelles utilisées dans cette étude.....	117

## LISTE DES ABREVIATIONS

AF : Acide formique

AS : Acide salicylique

AO : Acide oxalique

AA : Acide ascorbique

AF : Alcool furfurylique

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : Acide ribonucléique

$A_{fi}, (A_{ri})$  : Facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence)

BT : Bleu de toluidine

$b_{fi}, (b_{ri})$  : Exposants de la température

$C_p$  : Capacité calorifique à pression constante

$C_v$  : Capacité calorifique à volume constant

CL : Chimiluminescence

$C_0$  : Concentration initiale

$c$  : Vitesse du son dans le liquide

COT : Carbone organique total

CMC : Concentrations micellaires critiques

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO<sub>5</sub> : Demande biologique en oxygène

DMPO : 5,5-diméthyl-1-pyrroline N –oxide

ERO : Espèces réactives oxygénées

ERI : Espèces réactives iodées

EMN : Eau minérale naturelle

EM : Eau de mer

$E^0$  : Potentiel d'oxydoréduction

$E_{fi}, (E_{ri})$  : Energie d'activation

$f$  : Fréquence de l'onde ultrasonore  
 $I_a$  : Intensité acoustique  
IS : Indice de Synergie  
IA : Indice d'amélioration  
kHz : kilohertz  
 $k_i$  : Constante de vitesse  
 $k_{fi}$  : Constante de réaction directe de la réaction  $i$   
 $k_{ri}$  : Constante de réaction (inverse) de la réaction  $i$   
 $m$  : masse du liquide irradiée  
min : Minute  
N : Nombre de bulles actives  
 $n$  : Nombre de moles  
PSAT : Persulfate activé thermiquement  
POAs : Procédés d'Oxydation Avancés  
 $p$  : Pression à l'intérieur de la bulle  
 $P_\infty$  : Pression statique  
 $P(t)$  : Pression dans le liquide loin de la bulle  
 $p_B$  : Pression du liquide à la surface externe de la bulle  
 $P_A$  : Amplitude de la pression acoustique  
 $P_v$  : Pression de vapeur de l'eau  
 $P_{g0}$  : Pression du gaz dans la bulle à son état d'équilibre (à  $R = R_0$ )  
 $P_{ac}$  : Puissance acoustique  
 $P_A$  : Amplitude de la pression acoustique  
RPE : Résonance paramagnétique électronique  
R : Rayon de la bulle  
 $R_0$  : Rayon ambiant de la bulle  
 $R_{max}$  : Rayon maximal de la bulle  
 $R_g$  : Constante universelle des gaz parfaits



$R_0$  : Rayon initiale de la bulle

$R_{\min}$  : Rayon minimal de la bulle

$r_i$  : Vitesse de réaction de l'espèce  $i$

$r_0$  : Vitesse initiale de dégradation

$r_{\text{H}_2\text{O}_2}$  : Vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$

## RESUME

La dégradation d'un colorant textile très persistant, le bleu de toluidine (BT), dans des solutions aqueuses a été réalisée en utilisant des ultrasons à très haute fréquence (1700 kHz), du persulfate activé thermiquement combiné avec des ultrasons (procédé sono-hybride) et d'un nouveau procédé d'oxydation avancé basé sur le système réactionnel  $\text{H}_2\text{O}_2$ /périodate.

Le réacteur sonochimique adopté a été initialement caractérisé. Il a été trouvé que la taille des bulles actives est entre 0,23 et 3  $\mu\text{m}$ . Le nombre de bulles actives augmente de  $6,1142 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$  à 25 °C à  $4,46844 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$  à 55 °C. Les bulles les plus actives étaient celles atteignant une température de 4000 K et une pression de 1000 atm à l'effondrement. Le champ de cavitation caractérisé élimine efficacement le BT par réaction avec les radicaux hydroxyles. Le meilleur taux d'élimination du BT a été obtenu sous saturation d'argon, mais le  $\text{CO}_2$  a complètement supprimé le processus de dégradation. Le taux de dégradation a été sensiblement amélioré avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat et du pH de la solution, tandis que la température du liquide n'a pas affecté le processus de dégradation. L'acide formique, en tant que concurrent organique, a considérablement réduit la vitesse de dégradation du colorant.

L'effet de la température du liquide sur la dégradation sonochimique du BT dépend fortement de la concentration initiale de colorant ( $C_0$ ). Pour  $C_0 = 0,5$  et  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , l'augmentation de la température du liquide jusqu'à 60 °C n'a pratiquement pas d'impact significatif sur la vitesse de dégradation du colorant. Cependant, pour des  $C_0$  plus élevées ( $> 2 \text{ mg L}^{-1}$ ), la vitesse de dégradation augmente considérablement avec l'augmentation de la température du liquide jusqu'à 50 °C et puis diminue. Dans ce cas, plus la concentration initiale du colorant est élevée, plus la vitesse de dégradation est rapide.

La synergie résultant de l'application simultanée des ultrasons (1700 kHz, 15 W) et du persulfate activé thermiquement (PSAT) pour la dégradation du BT dépend également des paramètres opératoires. Dans le processus sono-hybride, les effets chimiques des ultrasons et de la cavitation sont importants à la fois pour la dégradation du substrat et l'activation du persulfate. L'effet synergique a été observé pour des températures élevées, de concentrations modérées en substrat, un pH neutre et une faible dose de persulfate.

Le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  a été exploré pour la première fois comme étant un nouveau procédé d'oxydation avancé pour l'élimination rapide du BT. Plusieurs espèces réactives, oxygénées ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$ ) et iodées ( $\text{IO}_3^{\bullet}$ ,  $\text{IO}_4^{\bullet}$ ), sont formées lors de la réaction du périodate avec le peroxyde d'hydrogène. En appliquant ce système, 98 % du BT et 73 % du COT initial ont été éliminés après seulement 1 min de traitement lorsqu'un rapport molaire de 10 entre le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le  $\text{IO}_4^-$  a été utilisé. Il a été montré que  $\bullet\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  et  $\text{IO}_3^{\bullet}$  participent à la dégradation, mais  $\text{O}_2^{\bullet-}$  n'agit qu'un précurseur aux autres espèces réactives. Les conditions expérimentales affectant la performance du procédé ont été soigneusement examinées après avoir discuté du mécanisme réactionnel. Le procédé a montré une grande similitude aux autres POAs. L'addition des sels minéraux ralentisse l'efficacité de dégradation du BT. La seule exception est celle des ions bicarbonate qui ont accéléré l'efficacité du procédé (à un pH spécifique), via l'implication potentielle du radical carbonate généré par la réaction des espèces réactives avec les ions  $\text{HCO}_3^-$ . L'effet bénéfique du bicarbonate n'a été observé qu'à une faible concentration de cette espèce. La dégradation du BT dans l'eau de mer, l'eau minérale et l'effluent secondaire de la station d'épuration a montré une diminution significative de l'efficacité du procédé à pH 5,4, mais pour un pH de 7,6, la perte dans le rendement de dégradation est moins faible.

**Mots clés :** Procédés d'oxydation avancés (POA), Ultrasons (US), Procédé sono-hybride US/PSAT,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /périodate, Bleu de Toluidine (BT), Dégradation.

## ABSTRACT

The degradation of a highly persistent textile dye, toluidine blue (TB), in aqueous solutions has been performed using too high frequency sonolysis (1700 kHz), a sono-hybrid process and a novel advanced oxidation process based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate reaction system.

The sonochemical reactor adopted herein was initially characterized. It was found that the size of active bubble varied from 0.23 to 3 μm. The number of active bubbles increased from 6.1142×10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup> at 25 °C to 4.4684×10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup> at 55 °C. The most active bubbles were those achieving temperature of 4000 K and pressure of 1000 atm at the collapse. The characterized cavitation field removed efficiently TB through reaction with hydroxyl radical. The best TB-removal rate was obtained under argon saturation but CO<sub>2</sub> completely suppressed the process. TB degradation rate sensitively enhanced with increasing initial substrate concentration and solution pH whereas liquid temperature did not affect the degradation process. Acid formic, as an organic competitor, reduced considerably the degradation of the pollutant.

The effect of liquid temperature on the sonochemical degradation of TB was strongly dependent to the initial dye concentration (C<sub>0</sub>). For C<sub>0</sub> = 0.5 and 2 mg L<sup>-1</sup>, the rise of the liquid temperature up to 60 °C had practically no significant impact on the degradation rate of the dye. For higher initial dye concentrations (> 2 mg L<sup>-1</sup>), the degradation rate increased significantly with increasing liquid temperature up to 50 °C and decreased afterward. In this case, the higher the initial concentration of TB, the higher was the rate of the sono-oxidation.

The synergy of applying ultrasound (1700 kHz, 15 W) and heat activated persulfate (HAPS) on the degradation of TB was also operating condition dependence. In this sono-hybrid process, chemical effects of ultrasound and cavitation (generation of oxidants) are important in both, substrate degradation and persulfate activation. Synergisms were only observed at elevated temperatures, neutral pH, moderate substrate concentration and low persulfate dosage.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> has been explored for the first time as a novel advanced oxidation process for rapid removal of toluidine blue in aqueous solutions. A multiple reactive species (RS), which was classified as oxygenated (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) and iodinated (IO<sub>3</sub><sup>•</sup>, IO<sub>4</sub><sup>•</sup>), has been formed in the system. By applying this system, 98% of TB and 73% of the initial total organic carbon were removed after only 1 min of treatment when using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:IO<sub>4</sub><sup>-</sup> molar ratio of 10. Radical scavengers and organic reagents such as ascorbic acid, tert-butanol, 2-propanol, sodium azide and phenol were used to study the reactive species. It was found that •OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and IO<sub>3</sub><sup>•</sup> play the key role in TB degradation whereas O<sub>2</sub><sup>•-</sup> acts mainly as free-radicals precursor. The experimental conditions that affected the performance of the process were carefully examined after discussing the degradation mechanism. It was observed that the presence of salts decreased the degradation efficiency of the process. The one exception is that of bicarbonate which accelerated notably the TB degradation rate but only at low HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration. Similarly, the presence of organic competitors diminished the efficiency of TB degradation through consuming radicals and oxidizing species generated by the reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with periodate. Degradation trials conducted in real environmental matrices showed that more than 50% of the process efficacy was lost if the pH of matrices was adjusted to 5.4, but less loss was observed if the process was operated at natural pH (~ 7.6).

**Keywords:** Advanced oxidation processes (AOPs), Ultrasound (US), US/HAPS sono-hybrid process, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate process, Toluidine blue (TB), Degradation.

## ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة تفكك ملون صبغي، الطولويدين الأزرق، بواسطة تقنية الأمواج فوق الصوتية ذات التردد العالي (1700 كيلوهرتز)، البرسلفات المنشط حرارياً، إضافة إلى استعمال تقنية أكسدة متقدمة جديدة تعتمد على تفاعل البيريودات والماء الأكسجيني.

من خلال توصيف المفاعل الصونوكيميائي؛ تبين أنّ حجم الفقاعات النشيطة يتغير من 0.23 إلى 3 ميكرومتر، وعددها يتزايد بشكل ضخم مع زيادة درجة الحرارة بين 25 و 55 درجة مئوية. درجة حرارة الفقاعات الأكثر نشاطاً تقارب 4000 كلفن وضغطها الداخلي يقارب 1000 ضغط جوي. التفاعل الصونوكيميائي أزال الطولويدين الأزرق بشكل فعال من خلال التفاعل مع جذور الهيدروكسيل، بحيث أنّ معدل التفكك تحسن بشكل ملحوظ مع زيادة التركيز الأولي للملون و pH المحلول، في حين أن درجة حرارة السائل لم تؤثر على العملية. أفضل معدل لإزالة الطولويدين الأزرق تم التحصّل عليه من خلال تشييع المحلول بغاز الأروغون، في حين أن عملية التفكك توقفت عند استعمال ثنائي أكسيد الكربون. وجود حمض الفورميك، كمنافس عضوي قلل بشكل كبير من سرعة التفكك الصونوكيميائي للملون.

تأثير درجة حرارة السائل على التفكك الصونوكيميائي للملون يتعلق بتركيزه الابتدائي. من أجل تراكيز ابتدائية صغيرة، 0.5 و 2 ملغ/ل، وعند زيادة درجة حرارة السائل حتى 60 درجة مئوية، لم يلاحظ أي تأثير كبير على سرعة تفكك الملون. في حين أنه من أجل تراكيز ابتدائية أكبر من 2 ملغ/ل، تزداد سرعة التفكك بشكل ملحوظ مع زيادة درجة حرارة السائل حتى 50 درجة مئوية، ثم تنخفض بعد ذلك. ومنه نستخلص أنه كلما زاد التركيز الأولي للملون، زادت سرعة التفكك.

الاستعمال المزدوج للأمواج فوق الصوتية ذات التردد العالي (1700 كيلوهرتز) و البرسلفات المنشط حرارياً وأدّ فعل جدّ إيجابي مقارنة مع الاستعمال المنفرد للطريقتين. إضافة إلى ذلك كانت فعالية التأثير المزدوج أكثر وضوحاً عند درجات حرارة مرتفعة، تراكيز متوسطة للملون الصبغي، pH معتدل، وجرعة منخفضة لشوارد البرسلفات.

يعد النظام ( $H_2O_2/IO_4^-$ ) عملية أكسدة متقدمة لحظية وجديدة لإزالة المركبات العضوية من الماء. تفاعل البيريودات والماء الأكسجيني ينتج عناصر جد نشطة تنقسم إلى أكسجينية ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $\bullet OH$ ,  $^1O_2$ ) ويودية ( $IO_3^{\bullet}$ ,  $IO_4^{\bullet}$ ). تمت إزالة 98% من الملون و 73% من الكربون العضوي الابتدائي، خلال دقيقة واحدة من المعالجة باستعمال معدل  $IO_4:H_2O_2$  قدره 10. من أجل دراسة العناصر الأساسية المسؤولة عن التفاعل، تمت الاستعانة بكواشف كيميائية خاصة مثل: حمض الأسكوربيك، ثلاثي البيتانول، 2- بربانول، أزيد الصوديوم والفينول، وقد تم التوصل إلى أنّ العناصر:  $IO_3^{\bullet}$  و  $^1O_2$ ,  $\bullet OH$  هي المسؤولة عن عملية التفكك. التجارب المنجزة في ظل هذا الإطار أثبتت بأن العوامل التجريبية لها تأثير كبير على إنتاج العناصر المؤكسدة، بحيث أن وجود الأملاح يخفف من عملية التفكك؛ الاستثناء الوحيد لوحظ في ظل وجود شوارد البيكربونات الذي سرّع بشكل ملحوظ معدل التفكك وذلك عند تراكيز منخفضة. التجارب المحققة باستعمال المياه الطبيعية أبدت انخفاضاً كبيراً في سرعة تفكك الملون عند 5,4 pH، وبدرجة أقل منه عند 7,6 pH.

**الكلمات المفتاحية:** عمليات الأكسدة المتقدمة، الموجات فوق الصوتية، طريقة US/PSAT، الطولويدين الأزرق، تفكك،

$H_2O_2/IO_4$

## INTRODUCTION GENERALE

Au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, l'humanité était en face du problème de l'eau comme une menace importante. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pénurie ou même le manque d'eau touche plus de 40 % de la population mondiale à cause des raisons politiques, économiques et climatologiques (Chen and Zhang 2006). En outre, plus de 25% de la population mondiale souffre de problèmes de santé et d'hygiène liés à l'eau (Nemerow et al. 2009). Malgré les plans réalisés par l'Organisation des Nations Unies (ONU) au cours des dernières années, il reste plusieurs millions de personnes qui n'ont toujours pas accès à l'amélioration de l'approvisionnement en eau et de l'assainissement, en particulier dans les pays sous-développés d'Afrique, d'Asie et d'Amérique latine (Nemerow et al. 2009).

D'autre part, l'une des principales préoccupations mondiales actuelles est l'augmentation de la pollution de l'eau par des composés organiques résultant de nombreuses activités industrielles, agricoles et urbaines. La grande majorité de ces composés sont des polluants organiques persistants, en raison de leur résistance aux procédés chimiques, biologiques et photolytiques classiques (Moreira et al. 2017). En conséquence, ils ont été détectés dans les rivières, les lacs, les océans et même l'eau potable partout dans le monde (Moreira et al. 2017). Cela constitue un grave problème pour la santé du fait principalement de leur toxicité et de leurs effets potentiellement dangereux sur la santé (cancérogénicité, mutagénicité et bactéricidité) et sur les organismes vivants, y compris les êtres humains (Moreira et al. 2017).

Les effluents des usines de production des colorants et des industries qui les consomment sont des exemples réels de pollution des eaux par les colorants synthétiques. En effet, de nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de  $7 \times 10^5$  tonnes (Ghodbane and Hamdaoui 2009). Il est estimé qu'une partie de ces colorants, approximativement 280000 tonnes, est rejetée lors des étapes de fabrication et de coloration des tissus sans traitement préalable des effluents (Bendjama et al. 2019). Les colorants sont en général visibles dans l'eau même à faibles concentrations (inférieure à  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Ghodbane and Hamdaoui 2009; Boutamine et al. 2017). Le versement direct de ces eaux résiduaires dans l'écosystème constitue une source effective de pollution, de perturbation de la vie aquatique et d'eutrophisation, et par conséquent présente un grand danger

de bioaccumulation qui peut toucher l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Bendjama et al. 2018).

Au cours des dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour traiter les eaux usées textiles, y compris des techniques physico-chimiques (flottation, coagulation-floculation-sédimentation, adsorption et séparation par membrane), biologiques (méthodes aérobies et anaérobies) ainsi que d'autres technologies (Hendricks 2011). Cependant, les traitements physicochimiques sont des techniques de séparation qui ne transfèrent que les polluants d'une phase à une autre. Les méthodes biologiques présentent les inconvénients d'une faible cinétique de biotransformation et de la formation de boues (Carmen and Daniela 2012).

Actuellement, les progrès les plus récents dans le traitement des eaux ont été faits dans les procédés d'oxydation avancés (POA) qui apparaissent comme des techniques plus performantes pour la destruction des polluants organiques réfractaires (Stefan 2017). Ces techniques impliquent la génération de radicaux hautement réactifs, tels que le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ,  $E^\circ = 2,8 \text{ V ENH}$ ) et le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $E^\circ = 2,6 \text{ V ENH}$ ), capables d'oxyder partiellement ou complètement la quasi-totalité des polluants organiques en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , avec des constantes de vitesse très élevées (de  $10^6$  à  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Tarr 2003; Tsitonaki et al. 2010). Les POA les plus couramment appliquées varient du procédé Fenton et de l'ozone à la lumière UV, la photocatalyse, l'UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et à une combinaison de ces procédés (Stefan; Tarr 2003; Ribeiro et al. 2015; Gağol et al. 2018). Cependant, plusieurs travaux de recherches ont été réalisés pour améliorer les techniques existantes ou bien pour développer de nouveaux POA plus efficaces, plus économiques et répondant aux critères de la chimie verte.

La sonochimie, qui utilise les ultrasons comme source d'irradiation, est une nouvelle technologie de procédés d'oxydation avancés (Adewuyi 2001; Mahamuni and Adewuyi 2010). Les ultrasons via le phénomène de cavitation qu'ils engendrent en solutions aqueuses génèrent des radicaux hydroxyles et d'autres espèces oxydantes (Adewuyi 2005; Jiang et al. 2006; Mukesh et al. 2012; Pétrier 2015). Cette technique a été appliquée efficacement pour dégrader de nombreux polluants organiques rebelles aux traitements classiques.

Organisé en six chapitres, l'objectif principal de ce travail de thèse est :

- (i) d'appliquer la sonochimie en utilisant des ultrasons de très haute fréquence pour dégrader un polluant organique modèle, le bleu de toluidine (BT), qui un colorant textile très persistant,
- (ii) d'améliorer l'efficacité du traitement sonochimique par de nouvelles techniques,

- (iii) de développer un procédé novateur d'oxydation pour le traitement rapide des eaux contaminées par des matières organiques.

Le premier chapitre passe en revue la pollution des eaux et leurs impacts sur l'environnement, les colorants synthétiques et la nécessité de traitement des effluents colorés et les procédés d'oxydation avancés appliqués pour la destruction de la pollution organique réfractaire.

Le deuxième chapitre présente les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propres à chaque technique d'oxydation utilisée.

Dans le troisième chapitre, après avoir donné une revue succincte sur la sonochimie, le réacteur sonochimique employé, opérant à une fréquence de 1700 kHz, est caractérisé. Plusieurs caractéristiques fondamentales du champ acoustique généré (tels que l'énergie acoustique dissipée dans le liquide, la quantité des espèces oxydantes formées, la dynamique de la bulle, les conditions de l'implosion et la population des bulles actives) ont été déterminées expérimentalement, théoriquement ou semi-empiriquement. De plus, l'influence de différents paramètres opératoires, à savoir, la concentration initiale, les gaz dissous, le pH, la température et l'ajout d'acide formique sur la cinétique de dégradation du BT est également examinée.

Le quatrième chapitre montre, pour la première fois, que l'effet de la température du liquide sur l'efficacité du traitement sonochimique est sensible à la concentration initiale du polluant dans la phase aqueuse. Le changement de la zone réactionnelle (de la solution vers la surface de la bulle) avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant, combiné à l'augmentation du nombre de bulles actives avec l'élévation de la température du liquide rendent la dégradation des polluants non volatiles plus efficace lorsque leur concentration dans la phase liquide est élevée.

Dans le cinquième chapitre, la synergie résultant de la combinaison des ultrasons (US) à 1700 kHz et du persulfate activé thermiquement (PSAT) vis-à-vis de la dégradation du BT a été analysée en fonction de plusieurs paramètres opératoires (doses de réactifs, température et pH). L'impact des effets physiques et chimiques des ultrasons sur le mécanisme intervenant dans le procédé sono-hybride US/PSAT est étudié.

Dans le sixième chapitre, le procédé novateur  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  est complètement développé et ensuite appliqué à la dégradation du BT. Les différentes espèces actives intervenant dans le procédé ont été déterminées. De plus, la sensibilité du procédé développé aux paramètres opératoires, aux additives organiques et minéraux et aux matrices naturelles est examinée pour la première fois.

### Références

- Adewuyi YG (2001) Sonochemistry : environmental science and engineering applications. *Ind Eng Chem Res* 40:4681–4715. doi: 10.1021/ie010096l
- Adewuyi YG (2005) Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ Sci Technol* 39:3409–3420. doi: 10.1021/es0509127
- Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2019) UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process. *J Photochem Photobiol A Chem* 368:268–275. doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.047
- Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2018) Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black. *Mar Pollut Bull* 126:557–564. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.09.059
- Boutamine Z, Merouani S, Hamdaoui O (2017) Sonochemical degradation of Basic Red 29 in aqueous media. *Turkish J Chem* 41:99–115. doi: 10.3906/kim-1603-82
- Carmen Z, Daniela S (2012) Textile organic dyes – characteristics , polluting effects and separation / elimination procedures from industrial effluents – A critical overview. In: *Organic Pollutants ten years after the stockholm convention - Environmental and analytical update*. pp 55–86
- Chen J, Zhang P (2006) Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate. *Water Sci Technol* 54:317–325. doi: 10.2166/wst.2006.731
- Gągól M, Przyjazny A, Boczka G (2018) Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. *Chem Eng J* 338:599–627. doi: 10.1016/j.cej.2018.01.049
- Ghodbane H, Hamdaoui O (2009) Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations. *Ultrason Sonochem* 16:593–598. doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.11.006
- Hendricks D (2011) *Fundamentals of wastewater treatment unit processes: Physical, chemical, and biological*. IWA Publishing, London, UK
- Jiang Y, Petrier C, Waite TD (2006) Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrason Sonochem* 13:415–22. doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.07.003
- Mahamuni NN, Adewuyi YG (2010) Advanced oxidation processes (AOPs) involving



- ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason Sonochem* 17:990–1003. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005
- Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP (2017) Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B Environ* 202:217–261. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037
- Mukesh G, Das A, Ravikumar K, Nagarajan R (2012) Sonochemical degradation of volatile and non-volatile compounds. *Res J Chem Environ* 16:192–199.
- Nemerow NL, Agardy FJ, Sullivan P, Salvato JA (2009) *Environmental Engineering*, sixth edition. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA
- Pétrier C (2015) The use of power ultrasound for water treatment. In: JA Gallego-Juarez, Graff K (eds) *Power ultrasonics: applications of high-intensity ultrasound*. Elsevier, pp 939–963
- Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR, Silva AMT (2015) An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ Int* 75:33–51. doi: 10.1016/j.envint.2014.10.027
- Stefan MI (2017) *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*. IWA Publishing, London, UK
- Stefan MI *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*.
- Tarr MA (2003) *Chemical degradation methods for wastes and pollutants*. Marcel Dekker, Inc., New York, USA
- Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al (2010) In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate : A review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 40:37–41. doi: 10.1080/10643380802039303

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

---

**Aperçu :** Ce chapitre présente une revue succincte sur la pollution des eaux, les colorants synthétiques et les procédés d'oxydation avancés (POA).

---

#### Introduction

Les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux concernant la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités (Merouani 2010). L'eau est largement utilisée dans l'industrie pour des applications diverses et nombreuses. Durant son utilisation dans les diverses étapes du processus, l'eau se charge des polluants (organiques ou minéraux). Ces contaminants sont plus ou moins toxiques, et sont ensuite rejetés directement ou indirectement dans les milieux aquatiques naturels. Du fait du recours habituel aux réserves d'eaux superficielles ou souterraines, ces polluants sont de plus en plus consommés par les végétaux ou les animaux exposant les consommateurs en bout de la chaîne alimentaire, dont les humains, à des composés toxiques (Dalhatou et al. 2015). Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physico-chimique (adsorption, coagulation/floculation, décantation, précipitation, ...etc.) et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

Cependant, compte tenu des normes exigées sur les rejets industriels, malgré leur rapidité, les techniques physico-chimiques et biologiques se sont avérées peu efficaces (Taamallah et al. 2016), principalement si l'effluent est chargé en matières organiques persistantes. C'est pourquoi des nouvelles techniques ont été développées dont le but est d'oxyder ces matières récalcitrantes et non biodégradables, par la production et l'utilisation d'espèces radicalaires hautement réactives. Ces techniques novatrices sont nommées « Procédés d'Oxydation Avancés (POA) ».

Ce chapitre passe en revue la pollution des eaux et leurs impacts sur l'environnement, les colorants synthétiques et la nécessité de traitement des effluents colorés et les procédés d'oxydation avancés appliqués pour le traitement des eaux.

## **1.1. Pollution des eaux**

### **1.1.1. Définition**

Une eau est dite polluée lorsqu'elle a subi, sous l'action des activités humaines ou sous un effet géologique ou biologique, une modification de son état ou de sa composition, ce qui le rend impropre à l'utilisation à laquelle elle est destinée (Kadri and Chouib 2019). Les eaux usées quelles que soit leur origine, sont généralement chargées en éléments indésirables, qui selon leur quantité et leur composition, représentent un danger réel pour les milieux récepteurs et leurs utilisateurs. L'élimination de ces éléments toxiques exige de concevoir une chaîne de traitement. Toutefois, avant de concevoir tout procédé d'épuration, il est impératif de caractériser l'effluent à traiter, quantitativement et qualitativement (Bandiougou 2012).

### **1.1.2. Les origines de la pollution des eaux**

La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Elle peut concerner les cours d'eau, les nappes d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la neige et la glace polaire. Cette pollution peut avoir des origines diverses :

- Pollution industrielle,
- Pollution agricole,
- Pollution domestique.

### **1.1.3. Impacts de la pollution des eaux**

Les conséquences de la pollution des milieux aquatiques sont multiples. Elles conduisent à des effets économiques, des mortalités massives d'espèces, mais elles ont aussi des effets moins visibles : une eutrophisation des milieux, des effets toxiques à plus ou moins long terme, des maladies ou des perturbations endocriniennes (Ferkous 2016; Fournier et al. 2017).

#### **1.1.3.1. Mortalités liées aux altérations de la physico-chimie**

Les altérations physico-chimiques sont des modifications des caractéristiques des milieux, comme la salinité, l'acidité ou la température de l'eau. Passé un certain seuil, ces modifications peuvent avoir des effets toxiques pour les organismes vivant dans le milieu aquatique (De Villers et al. 2005).

### **1.1.3.2. Perturbations endocriniennes**

Certaines substances sont capables d'interagir avec le système hormonal, en particulier les fonctions reproductrices ou le métabolisme. En effet, leur structure moléculaire est suffisamment proche de certaines hormones naturelles, la testostérone par exemple, pour perturber le fonctionnement naturel du système hormonal. Ainsi, l'effet de ces polluants n'est pas directement toxique mais provoque des modifications d'ordre physiologique, appelées perturbations endocriniennes (Chiha et al. 2011). Par ailleurs, ces substances peuvent avoir un effet même à de très faibles doses, comme les micropolluants (Boutamine et al. 2018). Elles sont susceptibles d'avoir des effets différents, ou renforcés, lorsqu'elles sont en mélange.

Dans la mesure où les systèmes hormonaux existent chez les animaux comme chez les végétaux, les perturbations endocriniennes peuvent affecter toute la biodiversité des milieux. Les conséquences peuvent être très variées, mais conduisent globalement à un déclin des populations (Quante et al. 2011).

### **1.1.3.3. Effets économiques**

La disponibilité de l'eau douce étant cruciale pour maintenir le bien-être économique de toute communauté humaine, la mauvaise qualité de l'eau constitue un obstacle supplémentaire au développement économique. La mauvaise qualité de l'eau freine la productivité agricole dans les zones rurales et périurbaines. L'eau contaminée peut affecter directement les activités économiques consommatrices d'eau, telles que la production industrielle, la pêche, l'aquaculture et le tourisme, et peut indirectement limiter l'exportation de certaines marchandises en raison de restrictions sur des produits contaminés (Kneese and Bower 1984).

## **1.2. Les eaux usées**

Les eaux rejetées après leurs utilisations pour des activités industrielles, domestiques, agricoles ou artisanales et celles obtenues à la suite d'évènements pluvieux composent les eaux usées. Les eaux usées se composent d'environ 99 % d'eau et 1 % de matières dissoutes, colloïdales et solides en suspension. L'émission d'eaux usées non traitées ou mal traitées dans l'environnement peut avoir les conséquences suivantes (Boukary 2018) :

- Effets négatifs sur l'environnement,
- Impacts nocifs pour la santé humaine,

- Répercussions néfastes sur les activités économiques.

Les eaux usées industrielles rassemblent toutes les eaux qui sont rejetées par l'usine, après avoir participé à la fabrication, au transport, au nettoyage, au refroidissement, ...etc (Nidheesh et al. 2020). Selon l'Agence des Nations Unies chargée des questions de l'eau, l'industrie est l'activité humaine qui génère le plus d'eaux usées (UN-Water 2017). La composition et la concentration des effluents industriels sont très variables suivant le type d'industrie. Ainsi, chaque opération industrielle produit des quantités spécifiques d'eaux usées pouvant inclure des charges élevées de polluants. En plus de matières organiques, elles peuvent aussi contenir des métaux lourds, des solvants, des hydrocarbures (Mohsen and Jaber 2002). Certaines de ces eaux peuvent être toxiques pour les espèces aquatiques, végétales et pour l'homme. Les caractéristiques physiques principales des eaux usées industrielles sont la teneur en matières solides, la salinité, le pH, l'odeur, la couleur, et la température tandis que parmi les caractéristiques chimiques, on peut citer la matière organique (carbone organique total (COT), demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), demande chimique en oxygène (DCO)), l'azote (organique, ammoniacal, nitrate, nitrite) et le phosphore (inorganique et organique) (Boukary 2018).

La présence de colorants dans les effluents industriels tels composés sont principalement les industries textiles et les industries de pâtes et papiers. La décharge de tels effluents dans le milieu récepteur cause une demande excessive en oxygène et ceux-ci doivent, par conséquent, être traités avant leur rejet dans l'environnement (Zidane et al. 2012).

### **1.3. Les colorants**

#### **1.3.1. Définition**

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) (Ben Mansour et al. 2011) . En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau 1.1) (Guivarch 2004). Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires... etc.

**Tableau 1.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Merouani 2010).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	Amino ( $-\text{NH}_2$ )
Nitroso ( $-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$ )	Méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ )
Carbonyl ( $=\text{C}=\text{O}$ )	Diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ )
Vinyl ( $-\text{C}=\text{C}-$ )	Hydroxyl ( $-\text{HO}$ )
Nitro ( $-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$ )	Alkoxy ( $-\text{OR}$ )
Sulfure ( $>\text{C}=\text{S}$ )	Groupes donneurs d'électrons

### 1.3.2. Classification

Les colorants peuvent être classés soit sur leur composition chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) (Merouani 2010). Le classement d'après la structure chimique (Tableau 1.2) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau 1.3).

### 1.4. Nécessité de traitement des effluents colorés

Au cours de ce siècle, une quantité importante d'effluents industriels a été déversée dans les cours d'eau et dans les réseaux de collecte. Piadeh et al. (2014) ont démontré qu'à l'échelle mondiale, deux millions de tonnes d'effluents industrielles sont déversés dans les voies navigables dont 90 % sont rejetées sans traitement dans les lacs, les rivières ou les océans dans les pays en développement. Zheng et al. (2015) affirment pour leur part que le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles sont importants pour améliorer la capacité d'approvisionnement en eau, en particulier dans les pays en développement.

Plusieurs industries, telles que le textile, le cuir, l'impression, le plastique, et le cosmétique, utilisent des composés chimiques colorés naturels ou synthétiques pour la coloration de leurs produits finis (Chiou and Li 2003). Ces colorants ont des structures aromatiques compliquées qui résistent aux traitements conventionnels des eaux usées et sont stables vis-à-vis des agents oxydants (Bendjama et al. 2019). Le rejet dans les eaux naturelles de ces effluents fortement colorés de ces industries peut causer des dommages sévères à l'environnement (Zidane et al. 2012), les colorants peuvent notamment causer des

**Tableau 1.2 :** Classification chimique des colorants (Merouani 2010; Ferkous 2016).

Colorants	Caractéristiques générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Présence du groupe fonctionnel Azo (<math>-N=N-</math>) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, ...etc,</li> <li>✓ Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques,</li> <li>✓ Constituent 70 % de la production mondiale des colorants,</li> <li>✓ Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.</li> </ul>
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Les plus importants après les colorants azoïques,</li> <li>✓ Forme générale dérivée de l'anthracène,</li> <li>✓ Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino,</li> <li>✓ Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge.</li> </ul>
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Forme générale dérivée de l'indigo,</li> <li>✓ Résistance remarquable aux traitements de lavage,</li> <li>✓ Faible solidité à la lumière.</li> </ul>
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Forme générale dérivée de l'indigo,</li> <li>✓ Résistance remarquable aux traitements de lavage,</li> <li>✓ Faible solidité à la lumière.</li> </ul>
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Présence d'un groupe nitro (<math>-NO_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés),</li> <li>✓ Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Intense fluorescence,</li> <li>✓ Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Le cuivre est l'atome central de la molécule,</li> <li>✓ Utilisés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>

**Tableau 1.3** : Classification tinctoriale des colorants (Merouani 2010; Ferkous 2016).

Colorants	Caractéristiques générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Facilité d'application, prix modéré et faible solidité aux traitements de lavage.</li> <li>✓ Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton),</li> <li>✓ Peuvent former des charges électrostatiquement attirées par les charges des fibres,</li> </ul>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Insolubles dans l'eau,</li> <li>✓ Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Présence d'une fonction chimique réactive de type vinylsulfone ou triazinique garantissant la formation d'une liaison covalente avec les fibres,</li> <li>✓ Présence de groupes chromophores issus des familles anthraquinoniques, azoïques et phtalocyanines</li> <li>✓ Solubles dans l'eau.</li> </ul>
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel de chrome, d'aluminium, , de cuivre, de cobalt, de fer ou de nickel pour donner divers complexes colorés avec le textile.</li> </ul>
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Résistance faible à la lumière,</li> <li>✓ Solubles dans l'eau,</li> <li>✓ Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres,</li> </ul>
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Très solubles dans l'eau en raison de leurs groupes sulfonates ou carboxylates,</li> <li>✓ Grande affinité aux fibres textiles,</li> <li>✓ Permettent de teindre les fibres animales ( soie et laine) et quelques fibres acryliques modifiées ( polyamide, nylon).</li> </ul>
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Très peu solubles dans l'eau,</li> <li>✓ Appliquer sous forme de fines poudres dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>



dermatites et des irritations de la peau et certains sont cancérigènes et mutagènes pour les organismes aquatiques (Zidane et al. 2012). Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants pour limiter leurs rejets dans le milieu aquatique.

### 1.4.1. Méthodes de traitement des effluents colorés

En raison de leur potentiel à polluer l'eau et l'environnement, les eaux usées de l'industrie textile doivent être traitées efficacement. Pour cela, les différents critères environnementaux, économiques et sociaux doivent être pris en compte lors de la mise en place des systèmes de traitement (Zidane et al. 2012). L'objectif étant de choisir un procédé qui est assez flexible pour faire face à ce problème tout en gardant les coûts d'investissement et les charges d'exploitation aussi bas que possible.

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter les effluents colorés (Merouani 2010):

- La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un prétraitement primaire spécifique (traitement physicochimique qui permet d'éliminer la pollution particulaire et/ou dissoute afin d'abattre le maximum de pollution) et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique qui va assurer la dépollution chimique. L'effluent prétraité est alors envoyé vers le traitement biologique qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles. Cependant, ces processus conventionnelles (traitement physicochimique et biologique) sont coûteux et ne peuvent pas être utilisés efficacement pour traiter la large gamme d'eaux usées colorées pour cela il devrait compléter le traitement conventionnel avec d'autre méthode.
- La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POAs) semblent les plus performants.

## 1.5. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

### 1.5.1. Définition et principes de base

Ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la

plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels (Stefan 2017). Ces procédés permettent une minéralisation partielle ou complète des polluants dans des conditions de température et de pression ambiantes (Stefan 2017).

### 1.5.2. Description et caractéristiques du radical $\bullet\text{OH}$

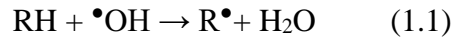
Les radicaux hydroxyles sont des espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  s (Cheng et al. 2015). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (Sillanpaa et al. 2018). Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés dans le traitement des eaux (Tableau 1.4), il réagit rapidement avec de nombreuses espèces avec des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^8$ - $10^{10}$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Buxton et al. 1988). Leurs réactions avec les composés organiques produisent des radicaux centrés sur le carbone ( $\text{R}\bullet$  ou  $\text{R}\bullet\text{-OH}$ ). Avec l'oxygène, ces radicaux à centre de carbone peuvent être transformés en radicaux peroxyde organiques ( $\text{ROO}\bullet$ ). Tous ces radicaux réagissent ensuite en formant des espèces plus réactives telles que  $\text{H}_2\text{O}_2$  et l'anion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), ce qui entraîne une dégradation chimique et même une minéralisation de ces composés organiques.

**Tableau 1.4 :** Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide (Stefan 2017).

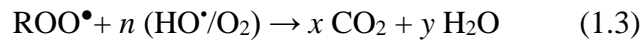
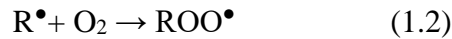
Oxydant	$E^0$ (V)
Fluor ( $\text{F}_2/\text{HF}$ )	3,03
Radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ )	2,81
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77
Permanganate ( $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ )	1,67
Dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ )	1,5
Chlore gazeux ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Dibrome ( $\text{Br}_2$ )	1,09

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile, d'abstraction d'hydrogène et de transfert d'électron (Ribeiro et al. 2015).

**a. Abstraction d'un atome d'hydrogène**



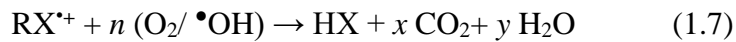
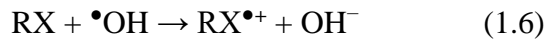
Le radical libre  $R\bullet$  réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy  $ROO\bullet$ , initiant une séquence de réactions de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation du polluant :



**b. Addition électrophile**



**c. Transfert d'électron**

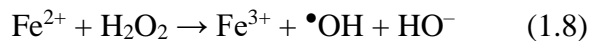


**I.5.3. Classification des procédés d'oxydation avancés**

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire des  $\bullet OH$  par différentes techniques. Comme ces radicaux sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions. Ces procédés peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène et hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique et sonochimique (Kanakaraju et al. 2018).

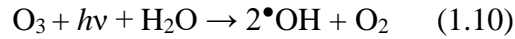
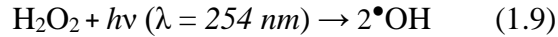
**a. Procédés d'oxydation en phase homogène**

Les radicaux  $\bullet OH$  sont générés par la réaction de Fenton, l'ozone à pH élevé ou  $O_3/H_2O_2$ . Le plus connu est la réaction de Fenton basée sur la décomposition catalytique de  $H_2O_2$  par le fer ferreux (Brillas et al. 2009):



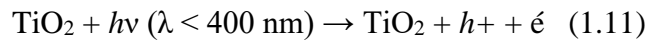
### b. Photolyse homogène

Dans ces procédés, les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont générés par la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Réaction 1.9), de  $\text{O}_3$  (Réaction 1.10) ou de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  en solution homogène (Stefan 2017).



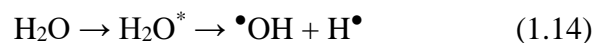
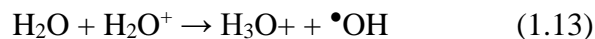
### c. Photocatalyse hétérogène

Ce procédé a largement été appliqué pour l'élimination de polluants organiques tels que les colorants et les pesticides. La particularité de la photocatalyse hétérogène réside dans l'excitation d'un semi-conducteur par irradiation lumineuse ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) tel que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , menant à la production d'espèces réactives responsables de l'oxydation de la matière organique (Fujishima et al. 2007).



### d. Radiolyse

Les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont générés par l'ionisation et/ou l'excitation des molécules d'eau sous l'influence d'une irradiation de forte énergie (rayon  $\gamma$ ) (Bojanowska-Czajka et al. 2007) :



### e. Procédés électrochimiques d'oxydation

Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir des solvants aqueux (oxydation anodique de l'eau) (Brillas et al. 2009).

### f. Sonochimie

La sonochimie est une méthode simple qui permet d'effectuer des réactions chimiques sous ultrasons sans apport extérieur de la chaleur, de réactif ou de catalyseur, conduisant à des rendements élevés de sans produire de déchet. La propagation des ondes ultrasonores dans un solvant conduit, pour des fréquences comprises entre 20 kHz et 1 MHz, à

l'apparition de bulles de gaz qui contiennent les gaz dissous dans le solvant ou la vapeur même du solvant (Adewuyi 2001). La pulsation induite par la fréquence sur la bulle conduit à sa croissance (pendant la phase de dépression) puis à son effondrement (pendant la phase de compression). Un point chaud "*hot spot*" se forme, les conditions de température et de pression engendrées lors de l'implosion ( $T \sim 5000 \text{ K}$  et  $P > 1000 \text{ bars}$ ) sont propices à la formation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  par sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle (Adewuyi 2005).

### Conclusion

Ce chapitre a fait ressortir que les eaux usées industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport et au refroidissement, et que la non-biodégradabilité et la toxicité de ces eaux sont principalement dues à la présence des colorants synthétiques, qui sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Ces derniers sont difficiles à éliminer par des procédés classiques d'épuration. Pour faire face à ce problème, les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent se substituer à l'utilisation des techniques d'épuration qui conduisent à une minéralisation partielle ou totale des polluants organiques. Ces procédés ont pour objectif de produire des espèces très réactives, particulièrement le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ), dont le pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants conventionnels.

## Références

- Adeuyi YG (2001) Sonochemistry : environmental science and engineering applications. *Ind Eng Chem Res* 40:4681–4715. doi: 10.1021/ie010096l
- Adeuyi YG (2005) Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ Sci Technol* 39:3409–3420. doi: 10.1021/es0509127
- Bandiougou T (2012) Le traitement des eaux usées industrielles par électroflottation Présenté. Mémoire d'Ingéniorat, Université de Béjaïa, Algérie
- Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, et al (2011) Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Rev des Sci l'eau* 24:209–283. doi: <https://doi.org/10.7202/1006453ar>
- Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2019) UV-photolysis of Chlorazol Black in aqueous media: Process intensification using acetone and evidence of methyl radical implication in the degradation process. *J Photochem Photobiol A Chem* 368:268–275. doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.047
- Bojanowska-Czajka A, Drzewicz P, Zimek Z, et al (2007) Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)-Experimental data and kinetic modelling. *Radiat Phys Chem* 76:1806–1814. doi: 10.1016/j.radphyschem.2007.02.114
- Boukary S (2018) Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien : cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso. These de doctorat, Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement, Burkina Faso
- Boutamine Z, Hamdaoui O, Merouani S (2018) Sonochemical and photosonochemical degradation of endocrine disruptor 2-phenoxyethanol in aqueous media. *Sep Purif Technol* 206:356–364. doi: 10.1016/j.seppur.2018.06.010
- Brillas E, Sirés I, Oturan MA (2009) Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev* 109:6570–631. doi: 10.1021/cr900136g
- Buxton G V., Greenstock CL, Helman WP, Ross AB (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot}$ ) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17:515–886. doi: 0047-2689/88/020513-374\$20.00

- Cheng M, Zeng G, Huang D, et al (2015) Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review. *Chem Eng* 284:582–589. doi: 10.1016/j.cej.2015.09.001
- Chiha M, Hamdaoui O, Baup S, Gondrexon N (2011) Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. *Ultrason Sonochem* 18:943–950. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.12.014
- Chiou MS, Li HY (2003) Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemospher* 50 50:1095–1105.
- Dalhatou S, Pétrier C, Laminsi S, Baup S (2015) Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye: influence of parameters and effect of mineral ions. *Int J Environ Sci Technol* 12:35–44. doi: 10.1007/s13762-013-0432-8
- De Villers J, Squilbin M, Yourassowsky C (2005) Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général. Fiche 2:158–162.
- Ferkous H (2016) Elimination du colorant azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie
- Fournier J, Lacarrière B, Kechiched R, Hani A (2017) Water pollution and risk on of and Wadi Zied plain aquifer caused by the leachates of Annaba landfill ( N-E Algeria ) Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor Pina temperature function for a Haied district heat demand forecast. *Energy Procedia* 119:393–406. doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.123
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2007) Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int J Hydrogen Energy* 32:2664–2672. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.009
- Guivarch E (2004) Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques . These de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France
- Kadri A, Chouib H (2019) Dégradation du Bleu de Toluidine en phase aqueuse par le system photo-Fe(III)-oxalate dans un système à recirculation. Mémoire de Master, Université Salah Boubnider-Constantine 3, Algérie
- Kanakaraju D, Glass BD, Oelgemöller M (2018) Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J Environ Manage* 219:189–207. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103

- Kneese A V, Bower BT (1984) Managing water quality: economics, technology, institutions. Resources for the Future
- Merouani S (2010) Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes. PhD thesis, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria
- Mohsen MS, Jaber JO (2002) Potential of industrial wastewater reuse. Desalination 9164:281–289. doi: 10.1016/s0011-9164(02)01075-5
- Nidheesh P V, Kumar A, Babu DS, et al (2020) Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation. Chemosphere 251:126437. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126437
- Piadeh F, Reza M, Moghaddam A, Mardan S (2014) Present situation of wastewater treatment in the Iranian industrial estates: Recycle and reuse as a solution for achieving goals of eco-industrial parks. Resour Conserv Recycl 92:172–178. doi: 10.1016/j.resconrec.2014.06.004
- Quante M, Ebinghaus R, Floser G (2011) Persistent Pollution – Past, Present and Future. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin.
- Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR, Silva AMT (2015) An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Environ Int 75:33–51. doi: 10.1016/j.envint.2014.10.027
- Sillanpaa M, Ncibi MC, Matilainen A (2018) Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. J Environ Manage 208:56–76. doi: 10.1080/10643389.2013.829765
- Stefan MI (2017) Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications. IWA Publishing, London, UK
- Taamallah A, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonochemical degradation of basic fuchsin in water. Desalin Water Treat 57:27314–27330. doi: 10.1080/19443994.2016.1168320
- UN-Water (2017) Les eaux usées: une ressource inexploitée, Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247551>
- Zheng X, Zhang Z, Yu D, et al (2015) Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply. Resour Conserv Recycl 105:1–10. doi: 10.1016/j.resconrec.2015.09.012



Zidane F, Qassid F, Basri S El, et al (2012) Décoloration des effluents par des structures adsorbantes générées par électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium et de fer. Rev des Sci l'eau 25:33–47. doi: <https://doi.org/10.7202/1008534ar>

## CHAPITRE II

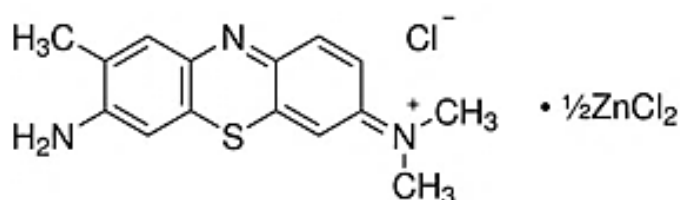
### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

**Aperçu :** Ce chapitre présente les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propres à chaque technique d'oxydation utilisé

#### 2.1. Réactifs

##### 2.1.1. Toluidine bleu

Le bleu de toluidine (BT), sélectionné comme polluant modèle dans ce mémoire de thèse, est un colorant basique de la classe des Phénothiazines. Il a été produit par Sigma-Aldrich. La structure moléculaire de ce colorant est présentée sur la Figure 2.1 et ses principales propriétés physiques et chimiques sont données dans le Tableau 2.1. Le BT est largement utilisé dans plusieurs domaines comme la médecine, le textile et la microbiologie (Neelakandeswari et al. 2011; Sridharan and Shankar 2012). Ce substrat a montré un effet mutagène et des interactions toxiques avec l'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique) (Chi et al. 2010). De plus, Des expériences de dégradation menées au niveau de notre laboratoire ont montré que ce colorant est très persistant à l'oxydation directe par des oxydants conventionnels tels que le peroxyde d'hydrogène, le persulfate et le periodate. Ainsi, toute présence de ce colorant dans les eaux usées peut produire des effets nocifs sur la vie aquatique et la santé humaine.



**Figure 2.1 :** Structure moléculaire du bleu de Toluidine (BT)

**Tableau 2.1 :** Caractéristiques physiques et chimiques du bleu de toluidine (BT), (Sridharan and Shankar 2012).

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	$C_{15}H_{16}ClN_3S_0,5ZnCl_2$	Aspect	Solide bleu
		Couleur	Bleu
		Odeur	Inodore
Abréviation	BT	Solubilité dans l'eau	38,2 g L <sup>-1</sup>
		Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
Nom IUPAC	7-Amino-N,N,N,8-triméthyl-3H-phénothiazin-Chlorure de 3-iminium-dichlorozinc	Pression de vapeur	1,03.10 <sup>-7</sup> mmHg
Numéro CAS	6586-04-5	pKa	2,4 et 11,6
Masse moléculaire	373,97 g mole <sup>-1</sup>	$\lambda_{max}$	626 nm

### 2.1.2. Autres réactifs

Les réactifs suivants ont été employés sans aucune purification préalable.

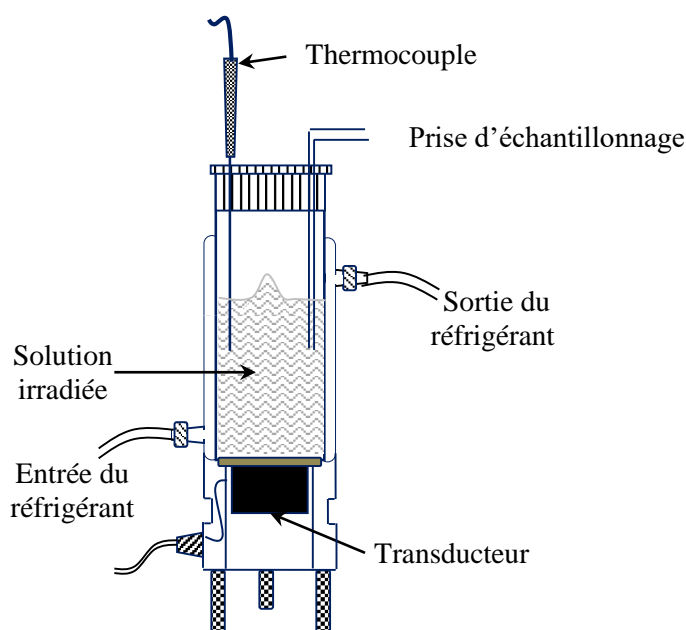
- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g mole<sup>-1</sup>), produit par Riedel de Haën.
- Heptamolybdate d'ammonium tétrahydrate (pureté 99% ; formule moléculaire :  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$  ; poids moléculaire : 1235,86 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté 96-98% ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g mole<sup>-1</sup>), produit par Biochem Chemopharma.
- Acide formique (pureté 99% ; formule moléculaire :  $HCOOH$  ; poids moléculaire : 46 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide salicylique (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $C_7H_6O_3$  ; poids moléculaire : 138,1207 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide oxalique (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $C_2H_2O_4$  ; poids moléculaire 90,03 : g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.
- Acide ascorbique (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $C_6H_8O_6$  ; poids moléculaire : 176,12 g mole<sup>-1</sup>), produit par Sigma-Aldrich.

- Peroxyde d'hydrogène (pureté 35 % v/v ; formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ; poids moléculaire :  $34,0147 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Periodate de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{NaIO}_4$  ; poids moléculaire :  $213,8918 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Tert-butanol (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  ; poids moléculaire :  $74,12 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Azoture de sodium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{NaN}_3$  ; poids moléculaire :  $65,009 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Phénol (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  ; poids moléculaire :  $94,11 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Saccharose (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  ; poids moléculaire :  $342,3 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Glucose (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ; poids moléculaire :  $180,156 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Persulfate de potassium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , poids moléculaire :  $270,322 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Triton X-100 (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ , poids moléculaire :  $624,8232 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Tween 20 (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$ , poids moléculaire :  $1\,227,54 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Tween 80 (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$ , poids moléculaire :  $1\,310 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Ddodécylsulfate de sodium « DSS » (pureté > 99% ; formule moléculaire :  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  ; poids moléculaire :  $288,372 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.
- Hydrogénophthalate de potassium (pureté 99,95%, formule moléculaire  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ , poids moléculaire :  $204,22 \text{ g mole}^{-1}$ ), produit par Sigma-Aldrich.

### 2.2. Appareillages

- Les expériences de la sonolyse ont été effectuées dans un réacteur à double enveloppe en verre de 200 mL de volume, équipé d'une céramique piézoélectrique (disque de diamètre égal à 2 cm et d'épaisseur ~ 2 mm) montée au fond du réacteur et émettant une irradiation ultrasonore à 1700 kHz (Figure 2.2). La céramique piézoélectrique est en contact direct avec la solution irradiée. La température du liquide irradié est régulée

en faisant circuler l'eau à travers la double enveloppe du réacteur, et contrôlée par un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel.



**Figure 2.2** : Schéma simplifié du sonoréacteur employé dans cette étude (fréquence d'irradiation : 1700 kHz).

- Les expériences concernant la dégradation par le persulfate activé thermiquement (PSAT) ont été réalisées dans un récipient ayant le même diamètre que le réacteur sonochimique. Le récipient est plongé dans un bain marie à température contrôlable. La solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique à  $300 \text{ tr min}^{-1}$ .
- Pour le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Periodate, les expériences de dégradation ont été conduites en mode batch en utilisant une cellule cylindrique en verre (200 mL,  $\phi_{\text{interne}} = 6 \text{ cm}$ ) à double enveloppe pour contrôler la température. La solution est agitée magnétiquement à  $300 \text{ tr min}^{-1}$ .

### 2.3. Méthodes

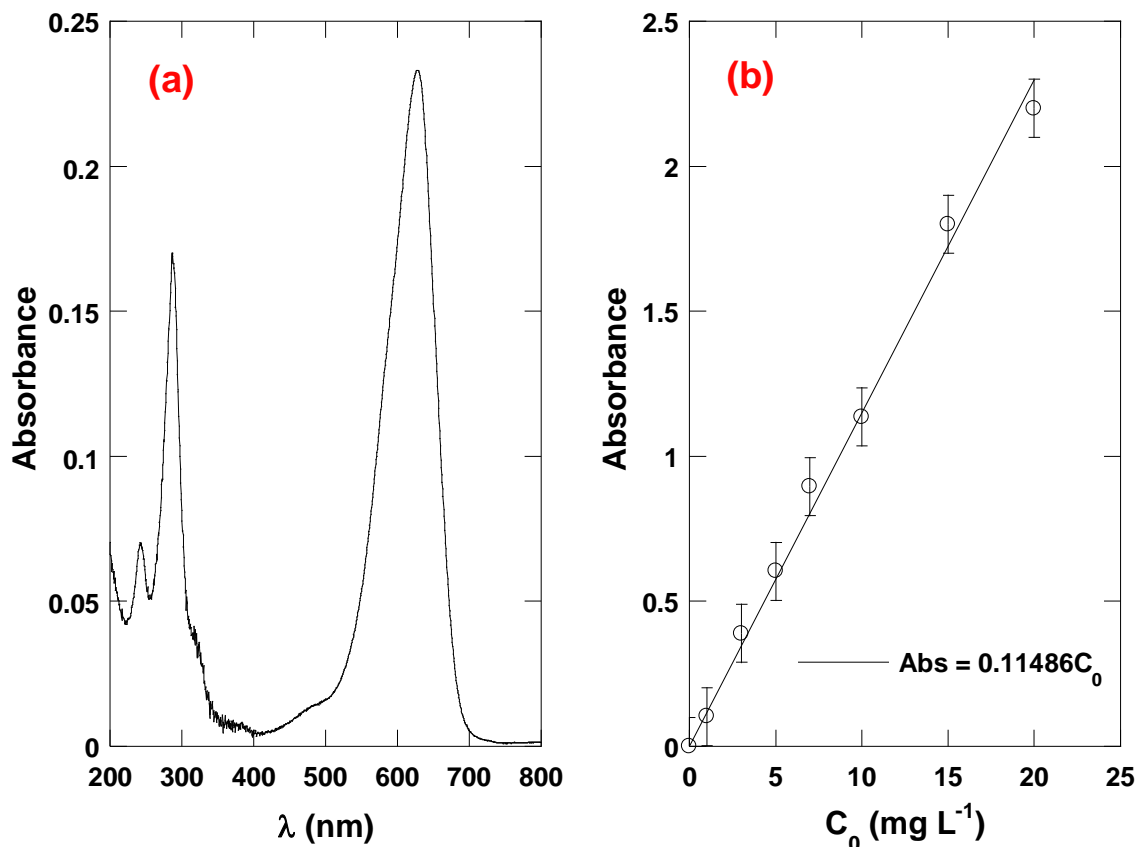
Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée. Des solutions mères du BT ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ), de periodate (20 mM) et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 M) ont été préparées dans des fioles recouvertes de papier d'aluminium et conservées au réfrigérateur à  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les expériences de dégradation ont été toutes réalisées avec des solutions aérées de 100 mL de volume. Des échantillons ont été prélevés périodiquement pour suivre la concentration

du colorant au cours de la dégradation. Le pH des solutions a été ajusté par ajout de NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et mesuré avec un pH-mètre Jenway 3505. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur sonochimique est estimée par la méthode calorimétrique (Asakura et al. 2007). Les concentrations du bleu de toluidine et des ions triiodure (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JASCO V-730).

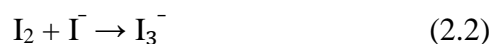
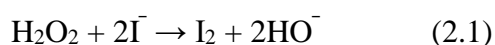
La longueur d'onde d'absorption maximale du colorant ( $\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$ ) a été déterminée à l'aide d'un balayage spectral (200–800 nm) d'une solution du BT de 2 mg L<sup>-1</sup> à pH naturel (Figure 2.3 (a)). Il est à noter que la valeur de  $\lambda_{\max}$  et l'absorbance correspondante sont indépendantes du pH dans l'intervalle de pH 2 à 11. La courbe d'étalonnage, portée sur la Figure 2.3 (b), a été établie pour  $\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$ .

Pendant les expériences examinant l'influence des gaz dissous (argon, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>), le gaz a été injecté en continu (100 mL min<sup>-1</sup>) au fond de la solution à l'aide d'un diffuseur en inox afin de générer des bulles de très fines tailles. L'injection du gaz commence 10 min avant la sonolyse et continue jusqu'à la fin de l'expérience.



**Figure 2.3 :** Spectre d'absorption UV-visible (a) et courbe d'étalonnage (b) du BT en solutions aqueuses [ $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$  pour (a) et 1-20 mg L<sup>-1</sup> pour (b), pH ~ 6]. Le pH entre 2 et 11 n'a aucune influence sur  $\lambda_{\max}$ .

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé lors de la sonolyse a été déterminée par la méthode iodométrique (Merouani et al. 2010). L'oxydation des ions iodure par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  conduit à la formation de l'iode (Réaction 2.1). En présence d'un excès de  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  réagit avec  $\text{I}^-$  pour former  $\text{I}_3^-$  (Réaction 2.2). L'anion  $\text{I}_3^-$  en solution aqueuse présente une bande d'absorption à une longueur d'onde de 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). La présence d'heptamolybdate d'ammonium catalyse la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'analyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200  $\mu\text{L}$  d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1M) et 20  $\mu\text{L}$  d'heptamolybdate d'ammonium (0,01M). Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance.



Le carbone organique total (COT) a été mesuré à l'aide d'un COT mètre (Teledyne Tekmar TOC torch, USA) avec une précision de 99,9 %.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats, toutes les expériences ont été répétées trois fois, et les valeurs moyennes obtenues ont été portées sur les figures (les barres d'erreur ont été incluses dans les graphiques).

## Références

- Asakura Y, Maebayashi M, Matsuoka T, Koda S (2007) Characterization of sonochemical reactors by chemical dosimetry. *Electron Commun Japan, Part III* 90:1–8. doi: 10.1002/ecjc.20315
- Chi Z, Liu R, Sun Y, et al (2010) Investigation on the toxic interaction of toluidine blue with calf thymus DNA. *J Hazard Mater* 175:274–278. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.160
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010) Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *J Hazard Mater* 178:1007–1014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.039
- Neelakandeswari N, Sangami G, Dharmaraj N, et al (2011) Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 78:1592–1598. doi: 10.1016/j.saa.2011.02.008
- Sridharan G, Shankar A (2012) Toluidine blue: A review of its chemistry and clinical utility. *J Oral Maxillofac Pathol* 16:251–255. doi: 10.4103/0973-029X.99081



## CHAPITRE III

### CARACTERISATION ET APPLICATION D'UN SONOREACTEUR OPERANT A 1700 KHZ POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS L'EAU: CAS DU BLUE DE TOLUIDINE <sup>1</sup>

---

**Aperçu :** La première partie du chapitre, porte sur la caractérisation d'un sonoréacteur fonctionnant à la fréquence de 1700 kHz. L'énergie acoustique dissipée dans le liquide, la quantité des espèces oxydantes, la dynamique de la bulle, les conditions de l'implosion et la population des bulles actives (taille et nombre) ont été déterminées expérimentalement, théoriquement ou semi-empiriquement lors de la sonolyse d'une solution aqueuse de 100 mL du « bleu de toluidine (BT) ». La deuxième partie présente l'étude de la dégradation par sonolyse du BT, colorant textile, connu pour son caractère persistant et récalcitrant. L'influence de différents paramètres opératoires à savoir, la concentration initiale, les gaz dissous, le pH, la température et l'addition d'acide formique a été examinée.

---

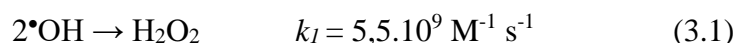
#### Introduction

Le traitement sonochimique des polluants organiques dangereux est l'un des procédés les plus prometteurs, il fait partie des procédés d'oxydation avancés (POA). Le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) est formé durant le processus de la cavitation acoustique qui est décrite comme étant la formation, la croissance et l'effondrement brutal de microbulles de gaz et vapeurs dans un liquide aqueux soumis aux ultrasons de puissance (Mahamuni and Adewuyi 2010). L'énergie stockée lors de la croissance de la bulle dans la phase de raréfaction du champ acoustique est libérée lorsque la bulle s'effondre violemment dans la phase de compression qui suit, engendrant un bruit acoustique, des ondes de choc, des réactions chimiques accompagnés d'émission de la lumière (sonoluminescence, SL) (Shah et al. 1999). Cet effondrement violent génère un point chaud avec une température interne de plusieurs milliers de kelvin et de très hautes pressions (allant jusqu'à 1000 atm au sein de la bulle (Didenko et al. 1999; Ciawi et al. 2006). Ces conditions extrêmes produites dans la bulle conduisent à la décomposition homolytique des molécules d'eau en radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) et hydrogènes ( $\text{H}\bullet$ ) (Makino et al. 1982). Ces espèces actives peuvent se recombiner, réagir avec la vapeur d'eau ou les gaz piégés dans la cavité, tels l'oxygène, pour former d'autres espèces actives comme  $\text{HO}_2\bullet$  et O, ou bien diffuser de la bulle à la

---

<sup>1</sup> N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, Characterization and application of a 1700 kHz-acoustic cavitation field for water decontamination: a case study with toluidine blue, Applied Water Science 8 (2018) 160:1–11. Doi : 10.1007/s13201-018-0809-4.

solution où elles sont capables d'induire des transformations chimiques notables (Leong et al. 2011). La sonochimie offre ainsi trois zones réactives distinctes : l'intérieur de la bulle, l'interface bulle/solution et le cœur du liquide (Adewuyi 2001). Deux voies principales de dégradation sont envisagées: la pyrolyse à haute température dans la bulle et l'attaque par les radicaux libres à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle (Adewuyi 2001). En l'absence de solutés dissous, les radicaux primaires de la sonolyse se recombinent, probablement à l'interface bulle/solution, pour former du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) selon les réactions suivantes (Pétrier and Francony 1997; Merouani et al. 2010a):



La caractérisation du champ acoustique est d'un intérêt primordial pour le contrôle de tous les effets physiques et chimiques des ultrasons en milieu aqueux. Le nombre de radicaux  $\bullet OH$  et des espèces chimiques formées par irradiation ultrasonore est tributaire des paramètres intrinsèques à l'onde ultrasonore (puissance et fréquence) et de ceux du milieu (température, pH, gaz dissous, présence de piègeurs de radicaux, ...) (Adewuyi 2001; Merouani 2010; Ferkous 2016; Torres-Palma and Serna-Galvis 2018). Les dosimétries chimiques permettent de quantifier l'efficacité de production des espèces oxydantes (Iida et al. 2005; Asakura et al. 2007). Elles sont basées sur des réactions chimiques telles que l'oxydation de l'ion iodure en iode, l'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ , l'oxydation de l'acide téréphtalique en milieu basique et la production d'acide nitrique, d'acide nitreux ou du  $H_2O_2$  dans l'eau (Mead et al. 1976; Iida et al. 2005; Asakura et al. 2007; Merouani et al. 2010a).

Cependant, les dosimétries chimiques ne permettent pas de déterminer les caractéristiques principales liées au champ de cavitation induit par l'irradiation ultrasonore, comme la dynamique de la bulle, les conditions générées dans les bulles lors de l'implosion et la population des bulles (nombre et taille); ces caractéristiques sont importantes pour comprendre l'effet sonochimique à l'échelle microscopique et permettent de donner des approches pratiques pour la conception des réactions et des réacteurs sonochimique (Shah et al. 1999; Gogate and Pandit 2000; Sivasankar and Moholkar 2010; Chakma and Moholkar 2014). Ces dernières propriétés sont en général déterminées à l'aide de modèles théoriques ou semi-empiriques basés sur la dynamique d'une bulle unique oscillant dans le liquide sous l'action d'un champ de pression acoustique de fréquence et de puissance connues. Yasui et al. (2007, 2008) ont étudié l'influence de quelques

paramètres opératoires sur la température et la production des oxydants durant l'implosion d'une bulle d'air en s'appuyant sur un modèle sonochimique à bulle unique. Des approches similaires ont été également considérées par d'autres chercheurs pour relier la production des oxydants dans une seule bulle aux paramètres opératoires.

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les caractéristiques d'un réacteur sonochimique opérant à la fréquence de 1700 kHz en utilisant plusieurs techniques expérimentales, théoriques et semi-empiriques. Puis, d'étudier dans ce réacteur la dégradation d'un polluant organique modèle, le bleu de toluidine (BT), en solutions aqueuses, en fonction de plusieurs paramètres influençant la vitesse de dégradation du BT.

### 3.1. Modèle sonochimique

Les conditions de l'implosion (température et pression dans la bulle), la quantité des oxydants formée par bulle et la population des bulles active (taille et nombre) sont déterminées à l'aide d'un modèle de sonochimie à bulle unique développé par Merouani et ses collaborateurs (Merouani et al. 2013, 2014b; Merouani 2014; Merouani et al. 2015a). Brièvement, le modèle combine l'équation de Keller-Miksis (Equation 3.3) (Keller and Miksis 1980), qui décrit la dynamique d'oscillation d'une bulle acoustique dans l'eau sous l'action d'une onde ultrasonore, avec une cinétique chimique consistant en une série de 73 réactions chimiques réversibles (Tableau 3.1) se produisant dans la bulle au stade finale de l'implosion.

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) [p_B - P(t)] \quad (3.3)$$

Où :

$R$  : rayon de la bulle, et les points sur  $R$  dénotent la dérivation par rapport au temps ( $d/dt$ ) (m),

$c$  : vitesse du son dans le liquide (m/s)

$\rho_L$  : masse volumique du liquide (Kg/m<sup>3</sup>)

$P(t)$  : pression dans le liquide loin de la bulle (N/m<sup>2</sup>)

$p_B$  : pression du liquide à la surface externe de la bulle (N/m<sup>2</sup>).

$p_B$  est relié à  $p$ , la pression à l'intérieur de la bulle, par la relation (3.4) alors que la pression dans le liquide loin de la bulle  $P(t)$ , définie comme étant la somme de la pression

statique  $P_\infty$  et la pression acoustique, est décrite par l'équation (3.5) (Hao and Prosperetti 1999; Gogate and Pandit 2000).

$$P_B = p - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} \quad (3.4)$$

$$P(t) = p_\infty - P_A \sin(2\pi ft) \quad (3.5)$$

$\sigma$  : tension superficielle (N/m)

$\mu$  : viscosité dynamique du liquide (Kg/ms)

$P_A$  : amplitude de la pression acoustique (N/m<sup>2</sup>)

$f$  : fréquence de l'onde ultrasonore (Hz).

$P_A$  et l'intensité acoustique  $I_a$  (puissance par unité de surface) sont reliées par :  $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$  (Gogate and Pandit 2000).

L'expansion de la bulle est considérée comme étant isotherme et son implosion est traitée comme étant adiabatique (Colussi et al. 1998; Merouani et al. 2014c). Il est aussi supposé que la pression de la vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle reste constante durant la phase d'expansion de la bulle et qu'il n'y a pas de diffusion de gaz durant cette même phase ni de transfert de matière et de chaleur durant l'implosion de la bulle. Toutes ces hypothèses ont été justifiées en détail dans la référence (Merouani et al. 2014d).

La pression et la température à l'intérieur de la bulle sont estimées pour un temps  $t$  de la phase adiabatique par (Merouani et al. 2014d) :

$$p = \left[ P_v + P_{g0} \left( \frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \right] \left( \frac{R_{max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (3.6)$$

$$T = T_\infty \left( \frac{R_{max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (3.7)$$

Où :

$P_v$  : pression de vapeur de l'eau,

$P_{g0} = p_\infty + (2\sigma/R_0) - P_v$  : pression du gaz dans la bulle à son état d'équilibre (à  $R = R_0$ ),

$R_0$  : rayon ambiant de la bulle (m),

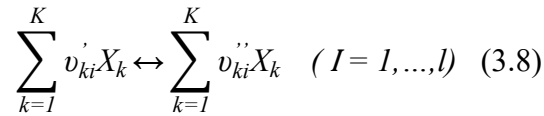
$T_\infty$  : température de la solution (K),

$R_{max}$  : rayon maximal de la bulle (m),

$\gamma$  : rapport des chaleurs spécifiques ( $c_p/c_v$ ) du mélange gaz/vapeur.

Le mécanisme réactionnel du Tableau 3.1 consiste en une série de 73 réactions chimiques réversibles impliquant les espèces  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $\bullet OH$ ,  $H\bullet$ ,  $O$ ,  $HO_2\bullet$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $N_2$ ,

N, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Pour simuler cette série de réaction dans la bulle au moment de l'implosion, les réactions chimiques élémentaires et réversibles impliquant les  $k$  espèces chimiques sont écrites sous la forme générale suivante :



Où  $v_{ki}$  est le coefficient stœchiométrique de la réaction  $i$  et  $X_k$  est le symbole chimique de l'espèce  $k$ . L'indice ' indique les coefficients stœchiométriques directes tandis que l'indice « indique les coefficients stœchiométriques inverses.

La vitesse de production  $\dot{w}_k$  de l'espèce  $k$  est écrite comme étant la somme des différentes vitesses de toutes les réactions élémentaires mettant en jeu l'espèce  $k$  :

$$\dot{w}_k = \sum_{i=1}^I (v''_{ki} - v'_{ki}) r_i \quad (k = 1, \dots, K) \quad (3.9)$$

La vitesse  $r_i$ , de la réaction  $i$ , est donnée par la différence entre les vitesses directes et inverses :

$$r_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_{ki}} \quad (3.10)$$

Où  $[X_k]$  est la concentration molaire de l'espèce  $k$  et  $k_{fi}$  ( $k_{ri}$ ) est la constante de réaction directe (inverse) de la réaction  $i$ .

Les constantes de vitesse, directe et inverse, de la réaction  $i$  sont décrites par l'équation d'Arrhenius :

$$k_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp\left(-\frac{E_{a_{fi}}}{R_g T}\right) \quad (3.11)$$

$$k_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp\left(-\frac{E_{a_{ri}}}{R_g T}\right) \quad (3.12)$$

Où :

$R_g$  : constante universelle des gaz parfaits,

$A_{fi}, (A_{ri})$  : facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence),

$b_{fi}, (b_{ri})$  : exposants de la température,

$E_{fi}, (E_{ri})$  : l'énergie d'activation.

Les coefficients d'Arrhenius ( $A, b, E_a$ ) sont donnés dans le Tableau 3.1.

**Tableau 3.1** : Mécanisme des réactions possibles se déroulant lors de l'implosion d'une bulle acoustique initialement remplie d'air et de vapeur d'eau. M est le partenaire de collision. L'indice "f" indique la réaction directe et "r" indique la réaction inverse. A est en (cm<sup>3</sup> mole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) pour les réactions à deux espèces et (cm<sup>6</sup> mole<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) pour les réactions à trois espèces et E<sub>a</sub> est en (cal mole<sup>-1</sup>) Merouani S (2014).

N°	Réaction	A <sub>f</sub>	b <sub>f</sub>	E <sub>af</sub>	A <sub>r</sub>	b <sub>r</sub>	E <sub>ar</sub>
1.	H <sub>2</sub> O+M ↔ H'+OH+M	1.912×10 <sup>23</sup>	-1.83	1.185×10 <sup>5</sup>	2.2×10 <sup>22</sup>	-2.0	0.0
2.	O <sub>2</sub> +M ↔ O+O+M	4.515×10 <sup>17</sup>	-0.64	1.189×10 <sup>5</sup>	6.165×10 <sup>15</sup>	-0.5	0.0
3.	OH+M ↔ O+H'+M	9.88×10 <sup>17</sup>	-0.74	1.021×10 <sup>5</sup>	4.714×10 <sup>18</sup>	-1.0	0.0
4.	H'+O <sub>2</sub> ↔ O'+OH	1.915×10 <sup>14</sup>	0.0	1.644×10 <sup>4</sup>	5.481×10 <sup>11</sup>	0.39	-2.93×10 <sup>2</sup>
5.	H'+O <sub>2</sub> +M ↔HO <sub>2</sub> ' +M	1.475×10 <sup>12</sup>	0.6	0.0	3.09×10 <sup>12</sup>	0.53	4.887×10 <sup>4</sup>
6.	O+H <sub>2</sub> O ↔ OH'+OH	2.97×10 <sup>6</sup>	2.02	1.34×10 <sup>4</sup>	1.465×10 <sup>5</sup>	2.11	- 2.904×10 <sup>3</sup>
7.	HO <sub>2</sub> ' +H' ↔ H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1.66×10 <sup>13</sup>	0.0	8.23×10 <sup>2</sup>	3.164×10 <sup>12</sup>	0.35	5.551×10 <sup>4</sup>
8.	HO <sub>2</sub> ' +H' ↔OH'+OH	7.079×10 <sup>13</sup>	0.0	2.95×10 <sup>2</sup>	2.027×10 <sup>10</sup>	0.72	3.684×10 <sup>4</sup>
9.	HO <sub>2</sub> ' +O ↔ OH'+O <sub>2</sub>	3.25×10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	3.252×10 <sup>12</sup>	0.33	5.328×10 <sup>4</sup>
10.	HO <sub>2</sub> ' +OH ↔ H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>	2.89×10 <sup>13</sup>	0.0	-4.97×10 <sup>2</sup>	5.861×10 <sup>13</sup>	0.24	6.908×10 <sup>4</sup>
11.	H <sub>2</sub> +M ↔ H'+H'+M	4.577×10 <sup>19</sup>	-1.4	1.044×10 <sup>5</sup>	1.146×10 <sup>20</sup>	-1.68	8.2×10 <sup>2</sup>
12.	O+H <sub>2</sub> ↔ H'+OH	3.82×10 <sup>12</sup>	0.0	7.948×10 <sup>3</sup>	2.667×10 <sup>4</sup>	2.65	4.88×10 <sup>3</sup>
13.	OH'+H <sub>2</sub> ↔ H'+H <sub>2</sub> O	2.16×10 <sup>8</sup>	1.52	3.45×10 <sup>3</sup>	2.298×10 <sup>9</sup>	1.40	1.832×10 <sup>4</sup>
14.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> ' +HO <sub>2</sub> '	4.634×10 <sup>16</sup>	-0.35	5.067×10 <sup>4</sup>	4.2×10 <sup>14</sup>	0.0	1.198×10 <sup>4</sup>
15.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +M ↔ OH'+OH'+M	2.951×10 <sup>14</sup>	0.0	4.843×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>14</sup>	-0.37	0.0
16.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H' ↔ H <sub>2</sub> O+OH	2.410×10 <sup>13</sup>	0.0	3.97×10 <sup>3</sup>	1.269×10 <sup>8</sup>	1.31	7.141×10 <sup>4</sup>
17.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H' ↔ H <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> '	6.025×10 <sup>13</sup>	0.0	7.95×10 <sup>3</sup>	1.041×10 <sup>11</sup>	0.70	2.395×10 <sup>4</sup>
18.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O ↔ OH'+HO <sub>2</sub> '	9.550×10 <sup>6</sup>	2.0	3.97×10 <sup>3</sup>	8.66×10 <sup>3</sup>	2.68	1.856×10 <sup>4</sup>
19.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +OH ↔ H <sub>2</sub> O+HO <sub>2</sub> '	1.0×10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	1.838×10 <sup>10</sup>	0.59	3.089×10 <sup>4</sup>
20.	O <sub>2</sub> +O+M ↔ O <sub>3</sub> +M	4.1×10 <sup>12</sup>	0.0	-2.114×10 <sup>3</sup>	2.48×10 <sup>14</sup>	0.0	2.286×10 <sup>4</sup>
21.	OH'+O <sub>2</sub> +M ↔ +O <sub>3</sub> +H	4.4×10 <sup>7</sup>	1.44	7.72×10 <sup>4</sup>	2.3×10 <sup>11</sup>	0.75	0.0
22.	O <sub>3</sub> +H ↔ HO <sub>2</sub> +O	4.1×10 <sup>12</sup>	0.0	-2.114×10 <sup>3</sup>	-	-	-
23.	O <sub>3</sub> +O ↔ O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	5.2×10 <sup>12</sup>	0.0	4.18×10 <sup>3</sup>	-	-	-
24.	O <sub>3</sub> +OH ↔ O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	7.8×10 <sup>7</sup>	0.0	1.92×10 <sup>3</sup>	-	-	-
25.	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + OH	1.0×10 <sup>11</sup>	0.0	2.82×10 <sup>3</sup>	-	-	-
26.	N <sub>2</sub> +M ↔ N+N+M	3.7×10 <sup>21</sup>	-1.6	2.264×10 <sup>5</sup>	3.0×10 <sup>14</sup>	0.0	-1.0×10 <sup>3</sup>
27.	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ↔ N <sub>2</sub> O+O	6.3×10 <sup>13</sup>	0.0	1.104×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>14</sup>	0.0	2.82×10 <sup>4</sup>
28.	N <sub>2</sub> O+H ↔ +N <sub>2</sub> +OH	6.7×10 <sup>13</sup>	0.0	1.52×10 <sup>4</sup>	2.5×10 <sup>12</sup>	0.0	7.8×10 <sup>4</sup>
29.	NO <sub>2</sub> +M ↔ O+NO+M	1.1×10 <sup>16</sup>	0.0	6.6×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>15</sup>	0.0	-1.88×10 <sup>3</sup>
30.	O <sub>2</sub> +N ↔ O+NO	6.4×10 <sup>9</sup>	1.0	6.3×10 <sup>3</sup>	1.5×10 <sup>9</sup>	1.0	3.9×10 <sup>4</sup>
31.	NO <sub>2</sub> +H ↔ OH+NO	3.5×10 <sup>14</sup>	0.0	1.48×10 <sup>3</sup>	2.0×10 <sup>11</sup>	0.5	3.1×10 <sup>4</sup>
32.	NO+HO <sub>2</sub> ↔ OH+NO <sub>2</sub>	3.0×10 <sup>12</sup>	0.5	2.4×10 <sup>3</sup>	1.0×10 <sup>11</sup>	0.5	1.2×10 <sup>4</sup>
33.	N <sub>2</sub> O+O ↔ NO+NO	1.0×10 <sup>14</sup>	0.0	2.82×10 <sup>4</sup>	1.30×10 <sup>12</sup>	0.0	6.420×10 <sup>4</sup>
34.	N <sub>2</sub> O+M ↔ N <sub>2</sub> +O+M	5.0×10 <sup>14</sup>	0.0	5.8×10 <sup>4</sup>	1.40×10 <sup>12</sup>	0.0	2.08×10 <sup>4</sup>
35.	O+N <sub>2</sub> ↔ NO+N	7.60×10 <sup>13</sup>	0.0	7.60×10 <sup>4</sup>	1.60×10 <sup>13</sup>	0.0	0.00
36.	O+NO <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> +NO	1.0×10 <sup>13</sup>	0.0	6.0×10 <sup>2</sup>	1.70×10 <sup>12</sup>	0.0	4.680×10 <sup>4</sup>
37.	N+OH ↔ H+NO	4.5×10 <sup>13</sup>	0.0	0.00	1.70×10 <sup>14</sup>	0.0	4.90×10 <sup>4</sup>
38.	N+O <sub>3</sub> ↔ NO+O <sub>2</sub>	1.2×10 <sup>12</sup>	0.5	2.40×10 <sup>3</sup>	-	-	-
39.	NO+NO <sub>3</sub> ↔ NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	4.1×10 <sup>14</sup>	0.0	9.62×10 <sup>2</sup>	3.90×10 <sup>11</sup>	0.0	2.400×10 <sup>4</sup>

40.	NO+M ↔ N+O+M	4. 0×10 <sup>20</sup>	-1.5	1.51×10 <sup>5</sup>	6.40×10 <sup>16</sup>	-0.5	0.00
41.	OH+NO+M ↔ HNO <sub>2</sub> +M	8. 0×10 <sup>15</sup>	0.0	-1.0×10 <sup>3</sup>	5.10×10 <sup>17</sup>	-1.0	5.000×10 <sup>4</sup>
42.	OH+HNO <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O+NO <sub>2</sub>	1.5×10 <sup>12</sup>	0.0	5.60×10 <sup>1</sup>	8.40×10 <sup>11</sup>	0.0	4.227×10 <sup>4</sup>
43.	HNO <sub>2</sub> +O ↔ OH+NO <sub>2</sub>	6.0×10 <sup>11</sup>	0.0	4.0×10 <sup>3</sup>	-	-	-
44.	HNO <sub>2</sub> +H ↔ H <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	4.9×10 <sup>11</sup>	0.5	3.00×10 <sup>3</sup>	2.40×10 <sup>13</sup>	0.0	2.90×10 <sup>4</sup>
45.	O+ HNO <sub>2</sub> ↔ HNO+O <sub>2</sub>	3.0×10 <sup>12</sup>	0.0	1.60×10 <sup>4</sup>	-	-	-
46.	OH+NO <sub>2</sub> +M ↔ HNO <sub>3</sub> +M	5.0×10 <sup>17</sup>	0.0	0.0	1.6×10 <sup>15</sup>	0.0	3.08×10 <sup>4</sup>
47.	HNO <sub>3</sub> +O ↔ OH+NO <sub>3</sub>	6.0×10 <sup>11</sup>	0.0	8.0×10 <sup>3</sup>	-	-	-
48.	O+ HNO <sub>3</sub> ↔ O <sub>2</sub> +HNO <sub>2</sub>	6.0×10 <sup>12</sup>	0.0	1.6×10 <sup>4</sup>	-	-	-
49.	HNO+M ↔ H+NO+M	3.0×10 <sup>16</sup>	0.0	4.9×10 <sup>4</sup>	5.4×10 <sup>15</sup>	0.0	-3.0×10 <sup>2</sup>
50.	NO <sub>2</sub> +O+M ↔ NO <sub>3</sub> +M	1.1×10 <sup>19</sup>	0.0	0.0	2.5×10 <sup>9</sup>	0.0	0.0
51.	NO <sub>3</sub> +H ↔ OH+NO <sub>2</sub>	3.5×10 <sup>14</sup>	0.0	1.5×10 <sup>3</sup>	-	-	-
52.	HNO+O ↔ OH+NO	4.9×10 <sup>11</sup>	0.5	2.0×10 <sup>3</sup>	-	-	-
53.	NO <sub>2</sub> +N ↔ NO+NO	6.3×10 <sup>14</sup>	0.0	0.0	9.0×10 <sup>9</sup>	0.5	7.839×10 <sup>4</sup>
54.	NO <sub>2</sub> +N ↔ N <sub>2</sub> O+O	4.7×10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	-	-	-
55.	NO <sub>2</sub> +N ↔ N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	1.1×10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	-	-	-
56.	NO <sub>2</sub> +N ↔ N <sub>2</sub> +2O	1.4×10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	-	-	-
57.	NO+NO+O <sub>2</sub> ↔ NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	1.2×10 <sup>9</sup>	0.0	-1.06×10 <sup>3</sup>	2.00×10 <sup>12</sup>	0.0	2.70×10 <sup>4</sup>
58.	NO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> ↔ 2NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	6.1×10 <sup>12</sup>	0.0	6.0×10 <sup>3</sup>	-	-	-
59.	HNO+H ↔ H <sub>2</sub> +NO	4.8×10 <sup>12</sup>	0.0	0.0	1.4×10 <sup>13</sup>	0.0	5.526×10 <sup>4</sup>
60.	HNO+OH ↔ NO+H <sub>2</sub> O	6.3×10 <sup>13</sup>	0.0	0.0	2.40×10 <sup>6</sup>	0.0	5.0×10 <sup>3</sup>
61.	HNO <sub>3</sub> +OH ↔ H <sub>2</sub> O+NO <sub>3</sub>	8. 0×10 <sup>10</sup>	0.0	0.0	1.40×10 <sup>-2</sup>	0.0	-2.237×10 <sup>4</sup>
62.	NH <sub>3</sub> +M ↔ H+NH <sub>2</sub>	9.2×10 <sup>15</sup>	0.0	8.48×10 <sup>4</sup>	-	-	-
63.	NH <sub>3</sub> +H ↔ H <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub>	1.0×10 <sup>12</sup>	0.0	6.28×10 <sup>3</sup>	-	-	-
64.	NH <sub>3</sub> +O ↔ NH <sub>2</sub> +OH	1.5×10 <sup>12</sup>	0.0	6.04×10 <sup>3</sup>	-	-	-
65.	NH <sub>3</sub> +OH ↔ H <sub>2</sub> O+NH <sub>2</sub>	2.0×10 <sup>13</sup>	0.0	3.006×10 <sup>3</sup>	-	-	-
66.	NH <sub>2</sub> +OH ↔ H <sub>2</sub> O+NH	3.0×10 <sup>10</sup>	0.679	1.3×10 <sup>3</sup>	-	-	-
67.	NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> ↔ NH <sub>3</sub> +NH	4.0×10 <sup>10</sup>	0.0	5.60×10 <sup>3</sup>	-	-	-
68.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H ↔ H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.3×10 <sup>13</sup>	0.0	5.520	-	-	-
69.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M ↔ NH <sub>2</sub> +NH <sub>2</sub> +M	4.0×10 <sup>15</sup>	0.0	4.12×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>16</sup>	0.0	0.0
70.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +O ↔ H <sub>2</sub> O+N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7.1×10 <sup>13</sup>	0.0	1.20×10 <sup>3</sup>	-	-	-
71.	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +NH <sub>2</sub> ↔ NH <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.0×10 <sup>13</sup>	0.0	5.6×10 <sup>3</sup>	3.3×10 <sup>6</sup>	0.0	0.0
72.	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +M ↔ NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> +M	1.8×10 <sup>17</sup>	0.0	1.11×10 <sup>4</sup>	1.7×10 <sup>13</sup>	0.0	1.72×10 <sup>3</sup>
73.	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +M ↔ NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> +M	1.3×10 <sup>19</sup>	0.0	1.944×10 <sup>4</sup>	2.0×10 <sup>17</sup>	0.0	-9.62×10 <sup>2</sup>

### 3.1.2. Calcul du nombre de bulles

Le nombre des bulles actives ( $N$ ) est calculé par la relation semi-empirique suivante (Merouani et al. 2014a) :

$$N = \frac{r_{H_2O_2}}{n_{H_2O_2} + 0.5(n_{\bullet OH} + n_{HO_2\bullet})} \quad (3.13)$$

Où  $r_{H_2O_2}$  est la vitesse de formation de  $H_2O_2$  (déterminée expérimentalement dans les conditions de sonolyse) et  $n_{\bullet OH}$ ,  $n_{HO_2\bullet}$  et  $n_{H_2O_2}$  sont les productions (en mole) des espèces

mentionnées par bulle à la fin de la première implosion (déterminés à partir du modèle 3.1).

### 3.1.3. Procédure de la simulation numérique

L'équation de Keller-Miksis (Equation 3.3) est une équation différentielle non linéaire de second ordre. Elle a été numériquement intégrée par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 après l'avoir transformé en un système de deux équations différentielles de premier ordre comme suit :

$$\frac{dR}{dt} = \dot{R} \quad (3.14)$$

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = \ddot{R} = \frac{\frac{1}{\rho_L} \left( 1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt} \right) [p_B - P(t)] - \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{\dot{R}}{3c} \right) \dot{R}^2}{\left( 1 - \frac{\dot{R}}{c} \right) R} \quad (3.15)$$

Le système d'équations (3.14) et (3.15) a été résolu en utilisant les conditions initiales suivantes :

$$t = 0, R = R_0 \text{ et } dR/dt = 0$$

Les propriétés physiques (pression de vapeur, masse volumique, viscosité, tension superficielle et vitesse du son) présentés dans les équations précédentes sont disponible dans la référence (Merouani et al. 2015a).

D'autre part, l'application de l'équation (3.9) pour toutes les espèces du mécanisme réactionnel du Tableau 3.1 (18 espèces) donne un système de 18 équations différentielles de premier ordre. Par exemple, pour le H<sub>2</sub>O, l'équation (3.9) donne :

$$w_k = \frac{1}{V} \frac{dn_{H_2O}}{dt} = -\{k_{f1}[H_2O][M] - k_{r1}[H^\bullet][\bullet OH][M]\} - \{k_{f6}[H_2O][O] - k_{r6}[\bullet OH]^2\} - \\ \{k_{f10}[HO_2^\bullet][\bullet OH] - k_{r10}[H_2O][O_2]\} - \{k_{f13}[H_2][\bullet OH] - k_{r13}[H_2O][H]\} - \\ \{k_{f16}[H_2O_2][H^\bullet] - k_{r16}[H_2O][\bullet OH]\} - \{k_{f19}[H_2O_2][\bullet OH] - k_{r19}[H_2O][HO_2^\bullet]\} - \\ \{k_{f42}[HNO_2][\bullet OH] - k_{r42}[H_2O][NO_2]\} - \{k_{f61}[HNO_3][\bullet OH] - k_{r61}[H_2O][NO_3]\} \quad (3.16)$$

Où V est le volume de la bulle et  $n_{H_2O}$  est le nombre de moles d'H<sub>2</sub>O.

En utilisant la loi des gaz parfaits  $PV=n_tRT$ , l'Equation (3.16) s'écrit :



$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = -\frac{n_t RT}{p} \left\{ \begin{aligned} & \left\{ k_{f1}[H_2O][M] - k_{r1}[H^\bullet][\bullet OH][M] \right\} - \left\{ k_{f6}[H_2O][O] - k_{r6}[\bullet OH]^2 \right\} - \\ & \left\{ k_{f10}[HO_2^\bullet][\bullet OH] - k_{r10}H_2O[O_2] \right\} - \left\{ k_{f13}[H_2][\bullet OH] - k_{r13}[H_2O][H] \right\} - \\ & \left\{ k_{f16}[H_2O_2][H^\bullet] - k_{r16}[H_2O][\bullet OH] \right\} - \left\{ k_{f19}[H_2O_2][\bullet OH] - k_{r19}[H_2O][HO_2^\bullet] \right\} - \\ & \left\{ k_{f42}[HNO_2][\bullet OH] - k_{r42}[H_2O][NO_2] \right\} - \left\{ k_{f61}[HNO_3][\bullet OH] - k_{r61}[H_2O][NO_3] \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

$n_t$  est le nombre de moles de toutes les espèces présentes dans la bulle.

Le système d'équations différentielles obtenu par l'équation (3.9) est résolu par la méthode des différences finies en utilisant un code Fortran. Les données d'entrée pour le calcul numérique du système réactionnel sont la composition de la bulle en vapeur et en air au temps où  $R=R_{max}$ , les profils de température et de pression dans la bulle durant la phase adiabatique et la durée d'implosion. La résolution du system réactionnel permet d'obtenir les profils de toutes les espèces susceptibles d'être présentes dans la bulle durant la phase d'implosion (plus de détails sont disponibles dans les références (Merouani et al. 2014d, 2015b, c)).

## 3.2. Résultats et discussion

### 3.2.1. Caractérisation du sonoréacteur

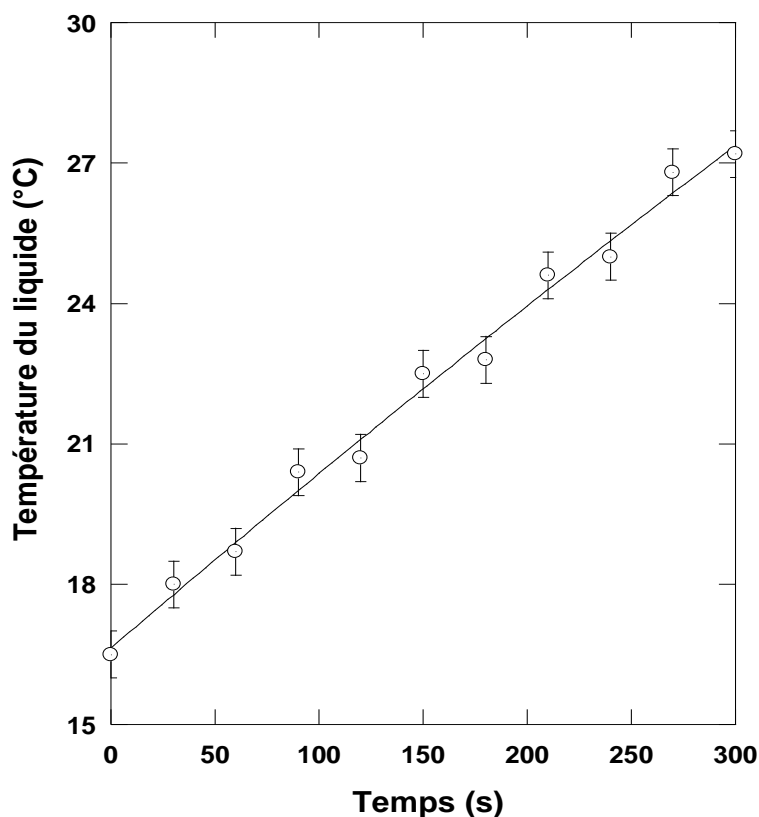
#### 3.2.1.1. Estimation de l'énergie acoustique

Lors du passage d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide, une fraction d'énergie fournie au système est dissipée dans le milieu sous forme de chaleur. Il en résulte une élévation de la température du milieu de quelques dizaines de degrés sur une durée de quelques minutes si aucune disposition n'est prise pour thermostatier la solution. Ce phénomène est de loin utilisé pour quantifier la puissance acoustique transmise au milieu. Cette énergie est responsable de la cavitation et ses effets physiques et chimiques. Elle est donnée par l'expression suivante (Merouani et al. 2010a) :

$$P_{ac} = m C_p \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (3.17)$$

Où  $m$  (en kg) est la masse du liquide irradiée (l'eau),  $C_p$  (en J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) est la capacité calorifique du liquide (~ 4,18 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> pour l'eau) et  $dT/dt$  est la pente de la courbe donnant la variation de la température du milieu irradié en fonction du temps.

L'enregistrement de l'élévation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de 100 mL d'eau distillé à 1700 kHz est porté sur la Figure (3.1). Pendant cette opération, la double enveloppe du réacteur a été vidée du liquide réfrigérant.

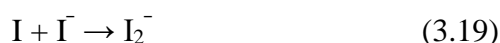


**Figure 3.1** : Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de 100 mL d'eau (fréquence : 1700 kHz).

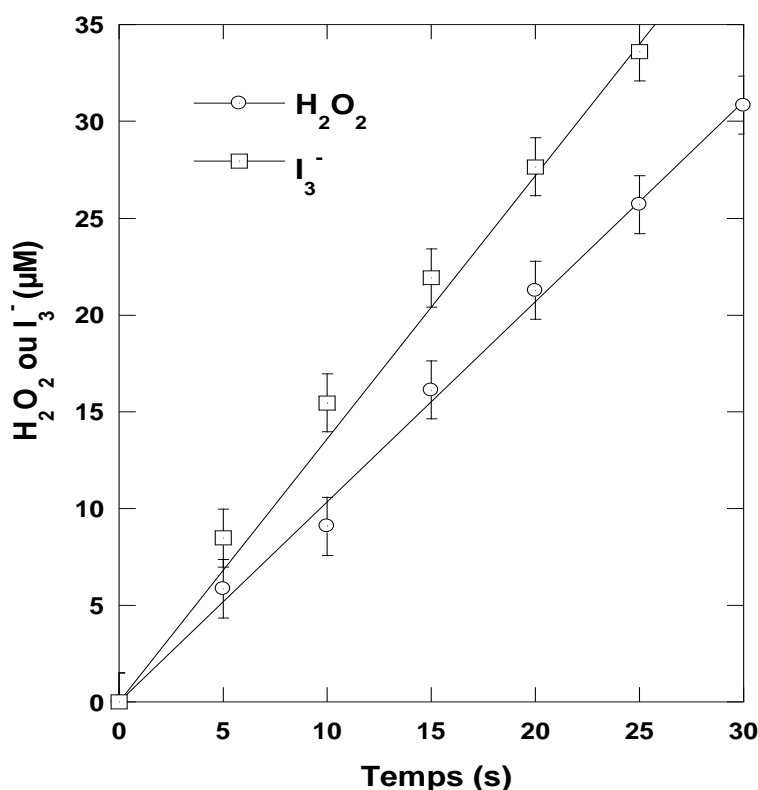
La température varie linéairement avec une pente  $dT/dt$  égale à  $0,0358 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$ , ce qui produit une puissance acoustique  $P_{ac}$  égale à 15 W.

### 3.2.1.2. Quantification des espèces oxydantes

La production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et l'oxydation d'une solution de KI (0.1 M) quantifient de manière indirecte la quantité des radicaux libres générés dans la solution lors de la sonolyse. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est principalement formé à l'interface bulle/solution via la recombinaison des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2\cdot$  selon les réactions 3.1 et 3.2 (Pétrier and Francony 1997; Merouani et al. 2010a). Cependant, l'oxydation des ions iodure par les radicaux hydroxyles produits du triiodure ( $\text{I}_3^-$ ) (Réactions 3.18–3.21), qui absorbe à  $\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 26300 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).



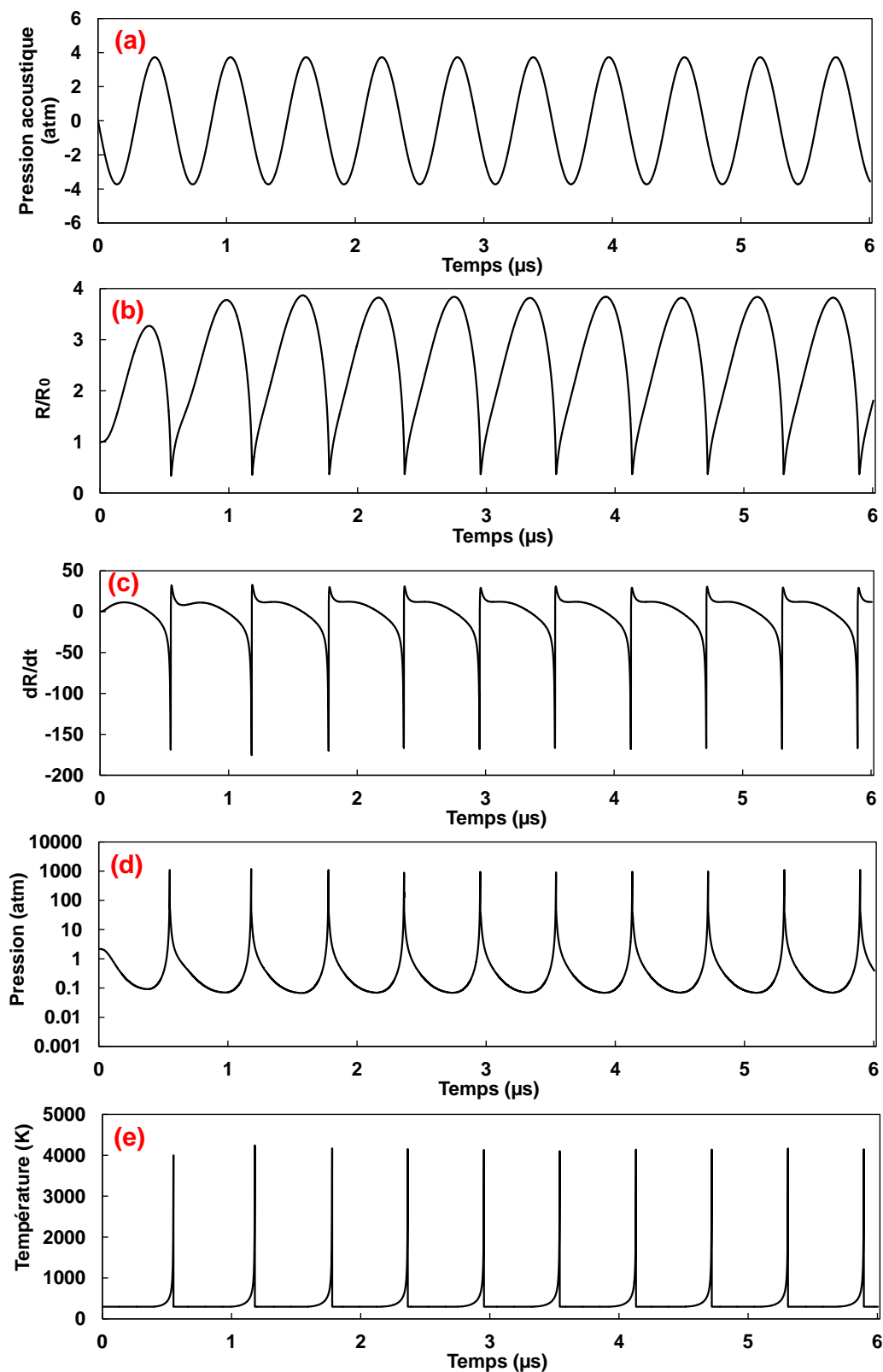
La sonolyse de 100 mL d'eau distillée ou d'une solution aqueuse de 0.1 M de KI à 1700 kHz produit du peroxyde d'hydrogène et des ions triiodure (Figure 3.2). Des évolutions linéaires des concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}_3^-$  ont été enregistrées pendant 30 min de sonolyse (Figure 3.2). Les vitesses d'accumulation d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}_3^-$  dans les conditions de l'expérimentation étaient de 1 et 1,15  $\mu\text{M min}^{-1}$ , respectivement. Ces observations, qui confirment la production des espèces oxydantes sont en bon accord avec celles de Ghodbane et Hamdaoui (2009).



**Figure 3.2 :** Evolution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I}_3^-$  durant la sonolyse de l'eau pure d'une solution aqueuse de 0,1 M de KI à 1700 kHz et 15 W (volume : 100 mL, température : 25 °C).

### 3.2.1.3. Dynamique de la bulle et conditions de l'implosion

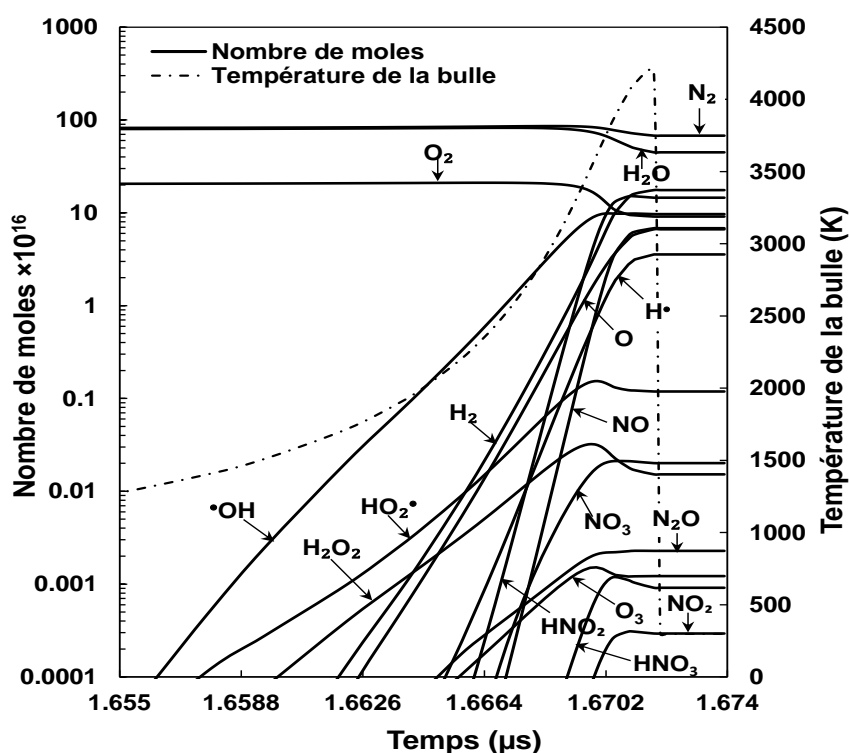
La dynamique d'une bulle acoustique oscillant dans l'eau aérée à 1700 kHz et 15 W a été déjà simulée par Ferkous et al. (2016) pour un seul cycle acoustique. Nous présentons ici les résultats de la simulation pour différents cycles acoustiques (10 cycles). La Figure 3.3 montre l'évolution temporelle de la pression acoustique, du rayon normalisé de la bulle, de la vitesse de la paroi de la bulle et de la pression et la température à l'intérieur de la bulle pendant 10 implosions successives. Il est observé que la bulle se dilate lorsque la pression acoustique est négative pendant le cycle de raréfaction jusqu'à atteindre un maximum ( $3,2R_0$ ) puis s'effondre violemment pendant le cycle



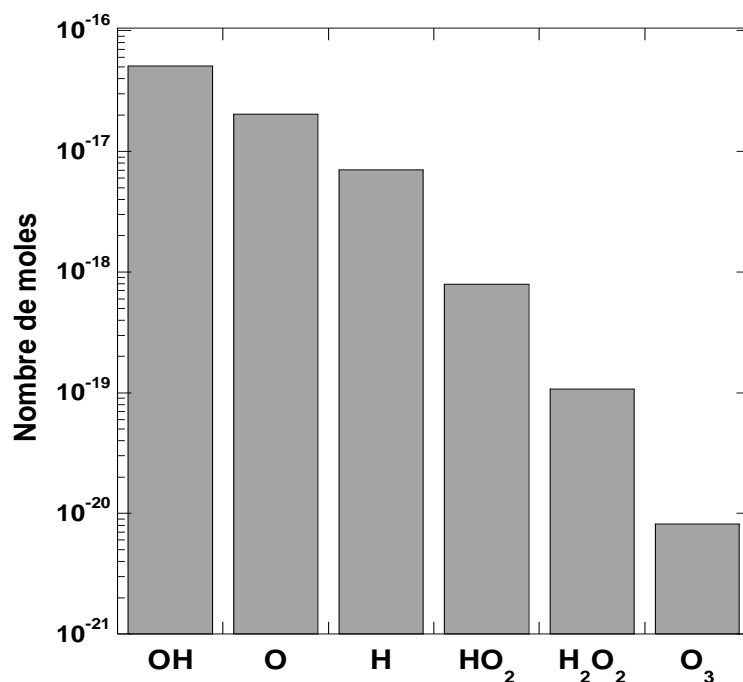
**Figure 3.3 :** Evolutions de : (a) la pression acoustique (b) le rayon normalisé de la bulle, (c) la vitesse de la paroi de la bulle ( $dR/dt$ ) et (d) la pression et  $\epsilon$  la température à l'intérieur de la bulle, toutes en fonction du temps pour une bulle d'air oscillant dans l'eau pendant dix périodes acoustiques à 1700 kHz et 15 W (conditions de simulations : rayon ambiant de la bulle :  $1,2 \mu\text{m}$  ; température du liquide :  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; pression statique : 1 atm). L'axe vertical de la Figure (d) est en échelle logarithmique.

de compression de l'onde sonore (Figure 3.3(b)). En parallèle, la vitesse de la paroi de la bulle a considérablement augmenté à la fin de chaque effondrement, jusqu'à atteindre des valeurs d'environ de  $160 \text{ ms}^{-1}$  (Figure 3.3(c)). La forte compression de la bulle engendre d'extrêmes températures et pressions (de  $\sim 4000 \text{ K}$  et  $\sim 1000 \text{ atm}$ ) dans la bulle autour de la fin de chaque implosion, comme les montrent les Figures 3.3(d) et 3.3e.

Sous l'influence de ces conditions extrêmes, la dissociation de la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et de l'azote ( $\text{N}_2$ ) se produit à l'intérieur de la bulle au stade final de l'effondrement (autour de  $R_{\min}$ ). Plusieurs oxydants chimiques sont ensuite produits, et leurs quantités atteignent des valeurs maximales à la fin de l'implosion où la température interne de la bulle est maximale (Figure 3.4). Les quantités maximales de divers oxydants formés sont présentées sur la Figure 3.5. Comme le montre cette figure,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{H}\bullet$  sont les principales espèces réactives créées lors de l'effondrement de la bulle. En particulier, le radical  $\bullet\text{OH}$  est considéré comme étant l'espèce oxydante primaire de la sonolyse en raison de son potentiel d'oxydation élevé ( $2,8 \text{ V}$  (Buxton et al. 1988)) par rapport aux autres oxydants. Cette espèce a été identifiée à l'aide de la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) (Makino et al. 1982; Wei et al. 2017) et quantifiée par plusieurs dosimètres chimiques, telles que celles présentées dans le paragraphe 3.2.1.2.



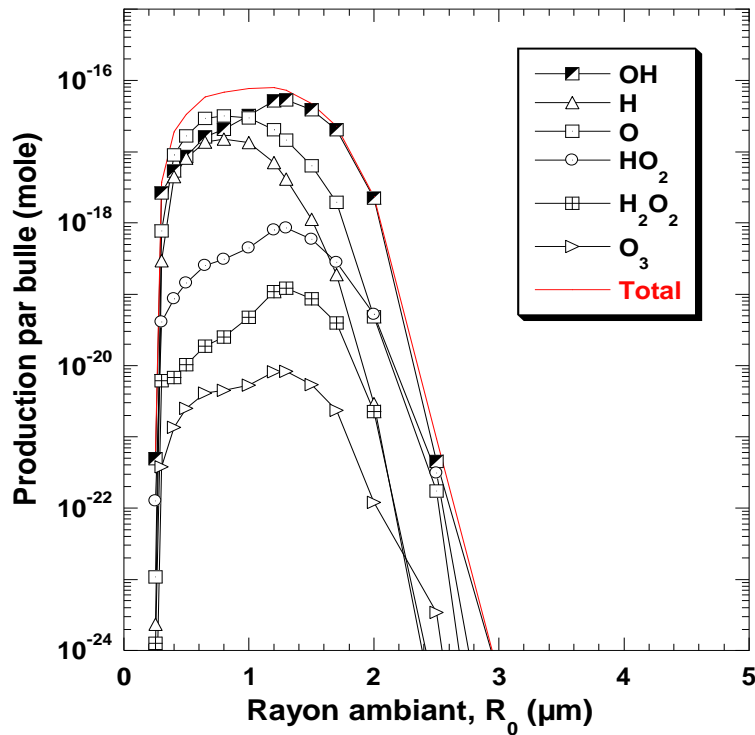
**Figure 3.4 :** Evolution de la réaction chimique à l'intérieur de la bulle autour de la fin de la première implosion, pour les mêmes conditions de la Figure 3.3. L'axe vertical principal est en échelle logarithmique.



**Figure 3.5 :** Quantités des principaux oxydants créés à l'intérieur de la bulle à la fin du premier effondrement (conditions : rayon de bulle ambiant : 1,2  $\mu\text{m}$ , température du liquide : 25 ° C, pression : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance : 15 W). L'axe vertical est en l'échelle logarithmique.

#### 3.2.1.4. Taille des bulles actives

Les bulles sonochimiquement actives sont celles capables de produire principalement des oxydants (Merouani et al. 2013). La taille des bulles actives a été obtenue en faisant des simulations numériques des réactions chimiques se déroulant dans la bulle pour plusieurs valeurs de  $R_0$ , tout en gardant la fréquence, la puissance acoustique et la température du liquide à 1700 kHz, 15 W et 25 °C. Les variations des quantités formées de différentes espèces oxydantes créées dans la bulle en fonction du rayon initiale de la bulle ( $R_0$ ) est représentée sur la Figure 3.6. Comme le montre cette figure, la taille des bulles actives est très étroite, de 0,23 à 3,2  $\mu\text{m}$  (intervalle estimée à partir de la production globale des oxydants). De plus, 1,2  $\mu\text{m}$  est la taille optimale pour la production des espèces oxydantes à 1700 kHz. Ces observations sont en bonne concordance avec celles de Yasui et al. (2008) et Merouani et al. (2013, 2014b) qui ont fait une analyse similaire pour différentes conditions opératoires de fréquence, puissance et température du liquide. Il est à noter ici que la présence d'un rayon ambiant optimal a été attribuée à la compétition entre la quantité de la vapeur d'eau piégée dans la bulle au moment de l'effondrement et la température maximale atteinte à la fin de l'implosion (Merouani 2014). La variation de ces deux paramètres en fonction de  $R_0$  a été bien discutée dans la référence (Merouani 2014).

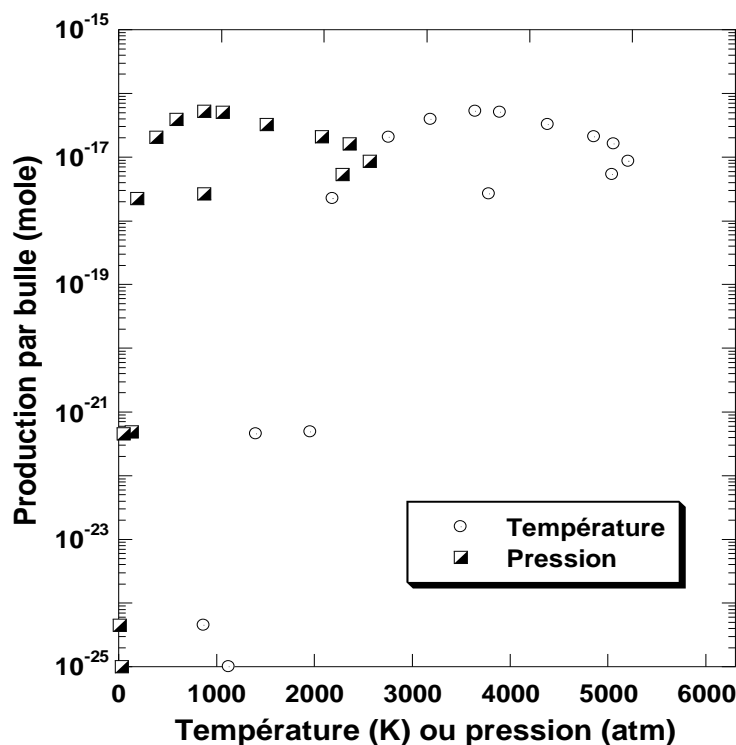


**Figure 3.6 :** Production de différents oxydants formés dans la bulle en fonction du rayon ambiant,  $R_0$  (conditions : rayon ambiant : 0,2–3  $\mu\text{m}$ , température du liquide : 25 °C, pression statique : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance : 15 W).

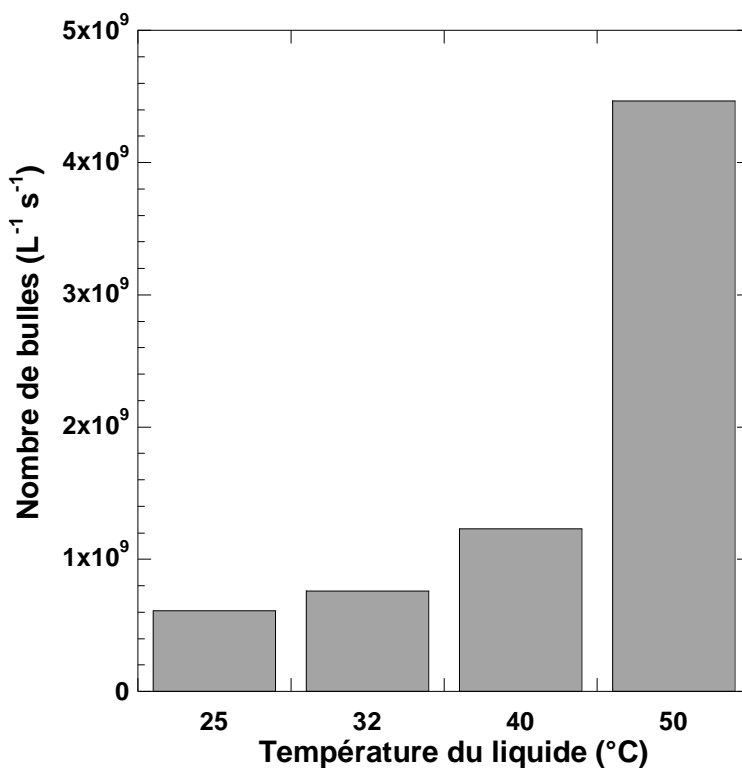
La Figure 3.7 montre la correspondance entre la température et la pression maximales atteintes dans les bulles pour les différents  $R_0$  de la Figure 3.6 et la production correspondante des radicaux hydroxyles. On remarque qu'il existe une température et une pression optimales d'environ de 4000 K et 1000 atm pour la production de radicaux hydroxyles dans une bulle d'air. Des températures et pressions beaucoup plus élevées (supérieures 5000 K et 2000 atm) ont été prédites dans la littérature (Yasui et al. 2004; Merouani et al. 2014<sup>e</sup>, b).

### 3.2.1.5. Nombre des bulles actives

Le nombre de bulles actives, de  $R_0 = 1,2 \mu\text{m}$ , créées dans le milieu aqueux irradié à 1700 kHz et 15 W a été prédit pour différents température du liquide (25-70 °C) en utilisant la relation semi-empirique (3.13) présentée dans le paragraphe 3.1.2. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.8. Les vitesses expérimentales de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisées dans les calculs sont  $0,95 \mu\text{M min}^{-1}$  pour 25 °C,  $1,30 \mu\text{M min}^{-1}$  pour 32 °C,  $1,50 \mu\text{M min}^{-1}$  pour 40 °C et  $1,80 \mu\text{M min}^{-1}$  pour 50 °C. A partir de la Figure 3.8, il est clairement observé que des milliards de bulles sont créées dans le milieu irradié. De plus, l'augmentation de la température du liquide entraîne un accroissement drastique du nombre



**Figure 3.7 :** Production par bulle des radicaux hydroxyles en fonction de la température et la pression maximales atteintes dans les bulles lors de l'implosion, pour les différents  $R_0$  de la Figure 3.6.



**Figure 3.8 :** Variation du nombre de bulles actives en fonction de la température du liquide (conditions : rayon ambiant :  $1,2 \mu m$ , température du liquide :  $25-50 \text{ }^{\circ}C$ , pression statique : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance : 15 W).



de bulles actives, ce qui suggère que les bulles de cavitation sont plus facilement produites lorsque la température est élevée. Ceci peut en fait être dû à la diminution du seuil de cavitation avec l'augmentation de la température du liquide suite à l'augmentation de la pression de vapeur ou à la diminution de la tension superficielle et la viscosité, associées au chauffage du liquide (Merouani et al. 2014a). Des observations analogues ont été rapportées par Merouani et al. (Merouani et al. 2016) pour une fréquence de 300 kHz.

### **3.2.2. Dégradation du Bleu de Toluidine**

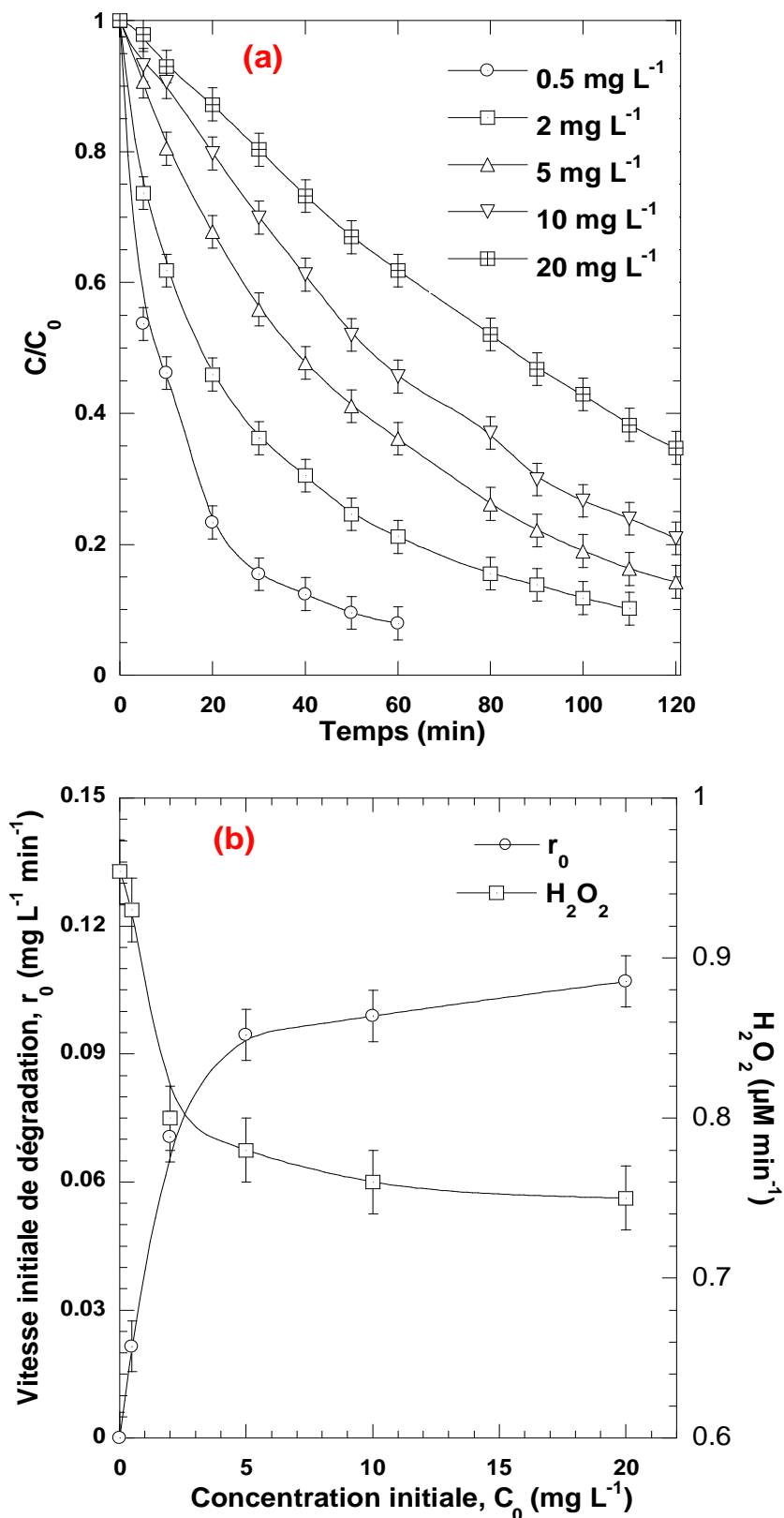
Dans cette partie, le sonoréacteur caractérisé ci-dessus a été employé pour la dégradation du bleu de toluidine (BT). Ce colorant est très persistant aux oxydants conventionnelle comme l'eau oxygénée ( $E^0 = 1,78 \text{ V}$ ), le persulfate ( $E^0 = 2,01 \text{ V}$ ) ou le periodate ( $E^0 = 1,6 \text{ V}$ ) (Chadi et al. 2019).

#### **3.2.2.1. Influence de la concentration initiale du BT**

La Figure 3.9(a) montre l'impact de la sonolyse à 1700 kHz et 15 W sur la dégradation du BT dans des solutions aérées à différentes concentrations initiales ( $C_0 = 0,5, 2, 5, 10$  et  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

D'après cette Figure le rendement de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale du colorant. De plus, quelle que soit la concentration initiale, les profils de concentration suivent une décroissance exponentielle jusqu'à 60 min, montrant une cinétique de pseudo-premier ordre. Après 1 h de sonolyse, l'efficacité d'élimination diminue de 92 % pour  $C_0 = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  à 63,8 % et 38,1 % pour  $C_0 = 10$  et  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivement. De nombreuses observations similaires ont été rapportées dans la littérature pour différents polluants dégradés à diverses fréquences (Torres et al. 2008; Gao et al. 2013; Ferkous et al. 2015; Taamallah et al. 2016).

En revanche, la vitesse initiale de dégradation, portée sur la Figure 3.9(b)), montre une évolution inverse à celle de la Figure (3.9(a)). L'évolution de la vitesse initiale de dégradation met en évidence deux régimes : une croissance linéaire jusqu'à  $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , suivie d'un pseudo-palier pour toute augmentation continue de  $C_0$  au-delà de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Ainsi, la dégradation du BT ne peut pas être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre car il n'y a pas de relation linéaire entre  $C_0$  et la vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ). De ce fait, la dégradation du BT dépend de sa concentration et la concentration des radicaux hydroxyles.



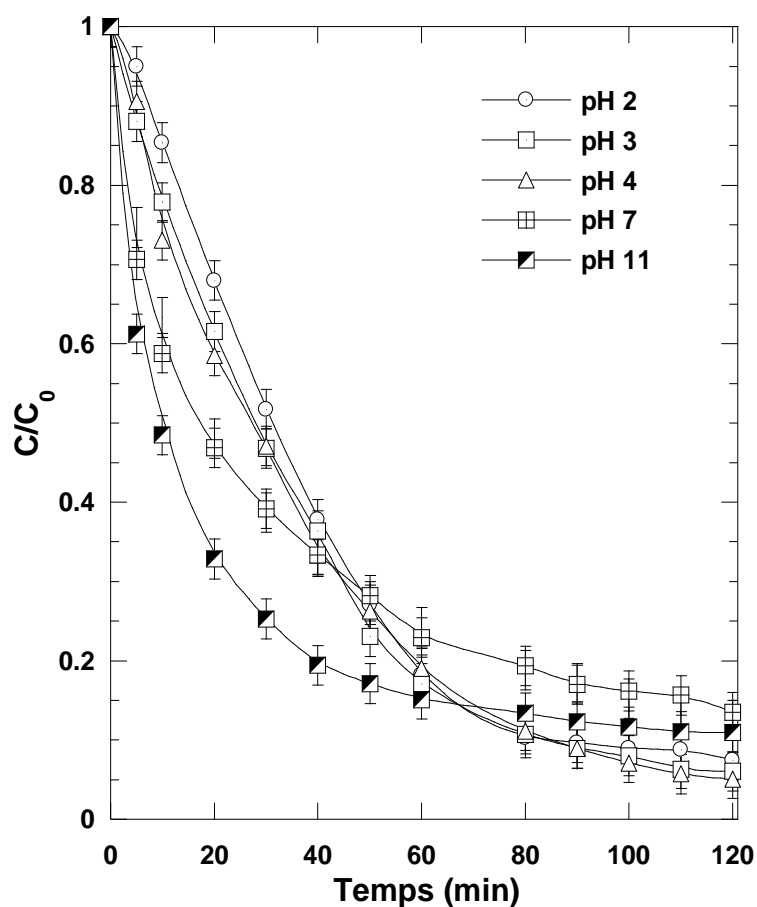
**Figure 3.9 :** Effet de la concentration initiale du BT sur la cinétique de dégradation (a) et les vitesses initiales de dégradation et de formation de  $H_2O_2$  (b) (conditions :  $C_0 = 0.5\text{--}20$  mg L<sup>-1</sup>, température du liquide : 25°C, pH 6 : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

Le BT est un composé non volatile (pression de vapeur :  $1,03 \cdot 10^{-7}$  mmHg à 20 °C (US Environmental protection agency), solubilité :  $38,2 \text{ g L}^{-1}$  à 20 °C (Singh et al. 2008)). Sa pénétration dans la bulle est donc impossible. De ce fait, le BT se dégrade par réaction avec les radicaux hydroxydes à l'extérieur de la bulle de cavitation. Pour de faibles concentration initiales en BT (inférieure à  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), le cœur de la solution est la zone préférentielle de la réaction (Merouani et al. 2010b). La vitesse de destruction du colorant est ainsi faible parce que la concentration des radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans le cœur du liquide est faible. Il est généralement admis que seules environ 10 % des radicaux formés dans la bulle peuvent atteindre le milieu liquide, alors que la majorité de ces radicaux se recombinent à l'interface bulle/solution pour former du  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tauber et al. 1999; Merouani et al. 2010b). Cependant, la zone réactionnelle se déplace progressivement vers l'interface bulle/solution avec l'augmentation de la concentration du BT dans la phase aqueuse (Nanzai et al. 2009; Chiha et al. 2010). Comme nous avons déjà mentionné, la concentration des radicaux  $\bullet\text{OH}$  est élevée dans la zone interfaciale. Ainsi, les molécules du BT sont exposées à un flux élevé de radicaux à l'interface bulle/solution lorsque la concentration initiale du colorant est élevée, ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse initiale de dégradation. Les analyses du  $\text{H}_2\text{O}_2$  confirment toutes ces observations (Figure 3.9(b)). La vitesse de production du peroxyde d'hydrogène est maximale dans l'eau pure ( $\sim 0,95 \text{ }\mu\text{M min}^{-1}$ ), puis diminue à  $0,78 \text{ }\mu\text{M min}^{-1}$  pour  $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ . Un pseudo-palier qui minimise la production du  $\text{H}_2\text{O}_2$  apparait ensuite pour toute concentration  $C_0$  supérieure à  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (Figure 3.9(b)). Ces observations sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour différents cas de dégradation (Torres et al. 2008; Gao et al. 2013; Ferkous et al. 2015; Taamallah et al. 2016).

### **3.2.2.2. Influence du pH**

La Figure 3.10 montre l'impact du pH initial dans une gamme de 2 à 11 sur le traitement par cavitation acoustique du BT ( $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) à 1700 kHz et 15 W. Cette figure montre que la vitesse de dégradation du colorant n'est pas affectée de façon significative par le pH dans l'intervalle de 2 à 4, cependant, elle augmente de façon remarquable pour les pH neutres et basiques. La vitesse initiale de dégradation à pH 11 est 1,32 fois plus élevée que celle à pH 7, mais après une heure de sonolyse, la dégradation du BT à pH 7 et 11 est ralentie et devient inférieure à celle observée à pH 2–4. Ce comportement peut être attribué aux fortes concurrences imposées par la grande quantité

de sous-produits de dégradation résultant de la dégradation rapide du colorant à pH neutre et basique.



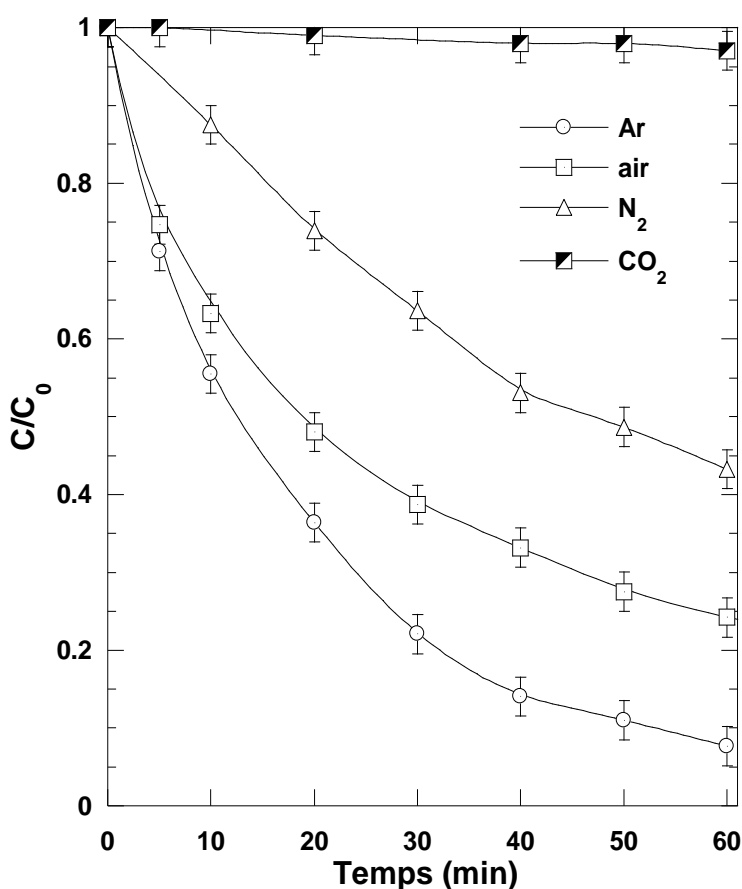
**Figure 3.10** : Effet du pH initial sur la cinétique de dégradation du BT (conditions :  $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ , température du liquide :  $25^\circ\text{C}$ , pH 2–11 : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

Le pH de la solution peut modifier les propriétés acido-basiques des substances, ce qui peut affecter leur réactivité vis-à-vis de la bulle de cavitation. En général, la forme protonée de la molécule est hydrophobe et s'accumule à la surface de la bulle tandis que les forme ionisée reste loin de l'interface bulle/solution. Cependant, comme le BT a des  $pK_{a,s}$  égales à 2,4 et 11,6 (Sabnis 2010), le composé garde la même forme dans la plage de pH de 2 à 11. Parallèlement, des travaux antérieurs ont montré qu'en l'absence de solutés, la vitesse de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est presque indépendante du pH dans l'intervalle de 2 à 11 (Merouani et al. 2010a), ce qui est en désaccord avec les résultats de dégradation du BT (Figure 3.10). L'effet de pH sur la vitesse de dégradation est complexe, car il est fort

possible que d'autres espèces oxydantes interviennent, en fonction du pH dans la dégradation du BT.

### 3.2.2.3. Influence de la nature des gaz dissous

La Figure 3.11 montre l'effet de la nature des gaz dissous (argon, air, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) sur la dégradation sonochimique du BT (C<sub>0</sub> = 2 mg L<sup>-1</sup>) à pH 6. La vitesse de dégradation est plus rapide sous atmosphère d'argon et presque complètement nulle sous atmosphère de CO<sub>2</sub>. D'autre part, N<sub>2</sub> réduit la vitesse de dégradation par 72 % et 65 % par rapport à l'argon et l'air, respectivement.



**Figure 3.11** : Effet des gaz de saturation sur la cinétique de dégradation du BT (conditions : C<sub>0</sub> = 2 mg L<sup>-1</sup>, température du liquide : 25°C, pH 6 : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

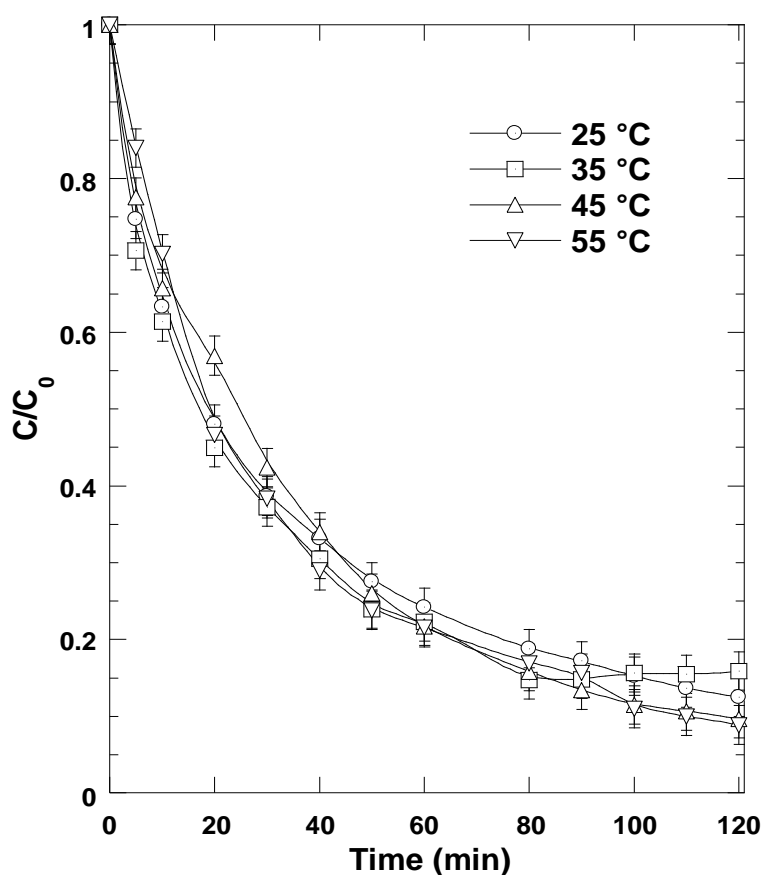
Trois propriétés principales du gaz contrôlent son effet sur le processus sonochimique (Rooze et al. 2013) : (i) le rapport des chaleurs spécifiques ( $\gamma = cp/cv$ ), (ii) la solubilité et (iii) la conductivité thermique ( $\lambda$ ). Un gaz ayant une plus grande solubilité ( $x$ , mole/mole) peut créer plus de sites de nucléation, ce qui génère un plus grand nombre de

bulles. D'autre part, un gaz ayant une faible conductivité thermique  $\lambda$  produit une température maximale élevée lors de l'effondrement, ce qui entraîne une activité sonochimique plus élevée à l'intérieur de la bulle. Cependant, les mesures de la température des bulles par la technique de recombinaison des radicaux méthyles (MRR) sous différents gaz de saturation de même valeur  $\gamma$  et différentes valeur de  $\lambda$  ont montré que la conductivité thermique n'avait pratiquement aucun impact sur la température des bulles, et donc son effet devrait être négligé (Okitsu et al. 2006). En utilisant notre modèle (paragraphe 3.1), des températures de 6160 K pour l'argon, 4030 K pour l'air et le  $N_2$  et 3030 K pour le  $CO_2$  ont été prédites à 1700 kHz, 15 W et 25 °C (ces températures sont dans le même ordre que  $\gamma$  (1,66 pour l'argon, 1,4 pour l'air et le  $N_2$  et 1,29 pour le  $CO_2$ ). Par conséquent, comme l'argon est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'air et le  $N_2$  ( $x_{Ar} = 2,748 \times 10^{-5}$ ,  $x_{air} = 1,524 \times 10^{-5}$  et  $x_{N_2} = 1,276 \times 10^{-5}$ ), il peut produire les meilleures performances de dégradation *via* la génération d'une concentration élevée des  $\bullet OH$  dans le milieu de réaction. D'autre part, puisque l'air et l'azote ont le même  $\gamma$  et une légère différence dans les valeurs de leurs conductivités thermiques, l'effet réducteur de l'azote a été principalement attribué à son impact négatif sur la réaction de combustion dans la bulle. En effet, une analyse antérieure (Merouani et al. 2014d) a démontré que la vitesse de production du radical hydroxyle à l'intérieur de la bulle est très sensible à la quantité de  $N_2$  piégée à l'effondrement, et plus la concentration de  $N_2$  est élevée, plus la vitesse de production des  $\bullet OH$  est faible. Il a été constaté que le  $\bullet OH$  est principalement consommé par la réaction  $NO + \bullet OH \rightarrow HNO_2 + M$ , et puisque  $NO$  a été principalement formé par les réactions  $N_2 + O \rightarrow NO + N$  et  $NO_2 + M \rightarrow O + NO + M$ , plus la concentration de  $N_2$  dans la bulle est élevée, plus la concentration de  $NO$  sera élevée et cela accélère le taux de consommation du radical  $\bullet OH$  par la réaction  $NO + \bullet OH + M \rightleftharpoons HNO_2 + M$  (Merouani et al. 2014d). Dans le cas du  $CO_2$ , la plus basse température générée dans la bulle, 3030 K, a considérablement réduit la production des radicaux libres lors de l'implosion. De plus, la solubilité trop élevée du  $CO_2$  dans l'eau ( $x_{CO_2} = 7,1 \times 10^{-4}$ ; 46 fois plus élevée que celle de l'air) déstabilise la croissance et l'implosion des bulles vers un événement non inertiel en raison de l'importance de la coalescence des bulles dans ce cas (Brotchie et al. 2010; Rooze et al. 2011). En effet, des images capturées pour le champ de cavitation sous atmosphères d'air et du dioxyde de carbone à l'aide d'une source lumineuse ont démontré que la nucléation des bulles semble être importante pour le processus de cavitation (Rooze et al. 2011). Presque aucune bulle n'est visible dans la solution saturée en air alors que de

grosses bulles stables sont visibles dans la solution sous saturation de CO<sub>2</sub> (Rooze et al. 2011). L'effet inhibiteur du CO<sub>2</sub> a été rapporté pour plusieurs processus chimiques et biologiques induits par ultrasons (Liu and Wu 1934; Henglein 1985; Ogawa et al. 2002; Guzman-Duque et al. 2011).

### 3.2.2.4. Influence de la température du liquide

La Figure 3.12 illustre l'effet de la température du liquide (25–55 °C) sur la dégradation sonochimique du BT ( $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) dans des solutions aérées. Comme on peut le voir, la température du liquide n'a pas d'effet significatif sur la vitesse d'élimination du colorant, ce qui est en accord avec les résultats de Goel et al. (2004) qui ont étudié l'effet de la température (5–45 °C) sur la sono-dégradation du styrène et d'éthylènebenzène. En revanche, la vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau pure est de 0,95, 1,3, 1,5 et 1,8  $\mu\text{M min}^{-1}$  pour, respectivement, 25, 35, 45 et 55 °C, indiquant une concentration plus élevée du radical hydroxyle pour des températures plus élevées.

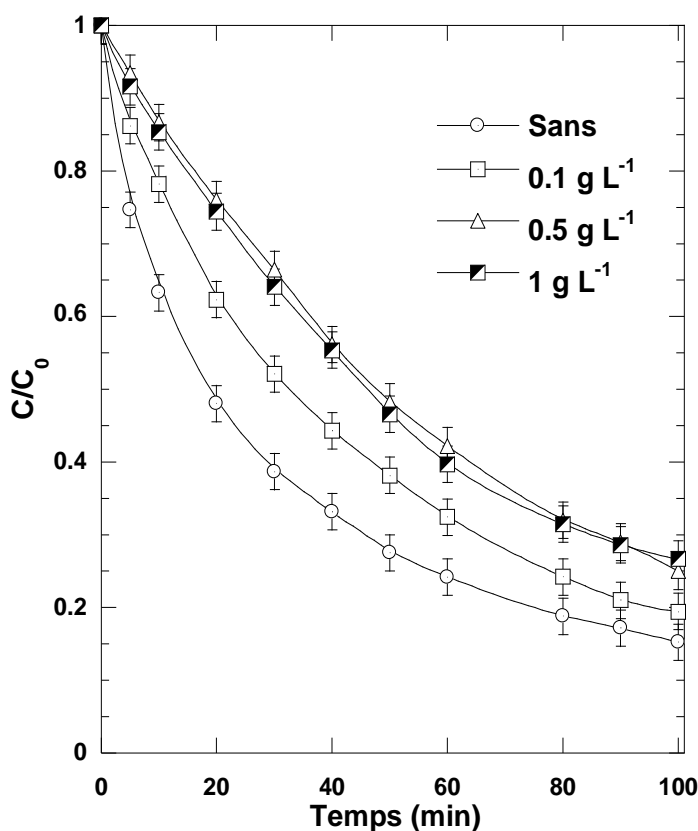


**Figure 3.12 :** Effet de la température du liquide sur la cinétique de dégradation du BT (conditions :  $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ , température du liquide : 25–55 °C, pH 6 : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

Ces résultats opposés peuvent être attribués au caractère hydrophile du BT, qui le garde loin de l'interface de la bulle où l'activité sonochimique est élevée (Jiang et al. 2006). Ainsi, même si l'augmentation de la température du liquide augmente la concentration des radicaux hydroxyles, la réaction de dégradation pour une concentration initiale du BT de 2 mg L<sup>-1</sup> ne bénéficie pas de cette amélioration car le BT reste toujours loin de la région active.

### 3.2.2.5. Influence de l'addition d'acide formique

La Figure 3.13 montre l'effet de l'addition d'acide formique sur l'élimination sonochimique du BT ( $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) dans des solutions aérées à pH 6. L'ajout d'acide formique à 0,1 et 0,5 g L<sup>-1</sup> a entraîné des réductions de 40 et 60 %, respectivement, dans la vitesse initiale de dégradation, mais aucune d'autre réduction n'a été observée avec 1 g L<sup>-1</sup>. Cependant, après une longue durée de traitement, l'efficacité du traitement a été faiblement affectée par la présence d'acide formique même avec une concentration élevée (réductions de ~ 4 à 10 % après 100 min de sonolyse). Ces résultats reflète un piégeage efficace des



**Figure 3.13 :** Effet d'ajout de l'acide formique sur la cinétique de dégradation du BT (conditions :  $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ , température du liquide : 25°C, pH 6 : 1 atm, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).



radicaux  $\bullet\text{OH}$  par l'acide formique, tel qu'il a été confirmé par les résultats de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Navarro et al. 2011). Bien que l'acide formique est un composé hydrophile, sa réaction avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  peut se produire à la fois à la surface des bulles et dans le cœur de la solution (à forte concentration d'acide formique) (Gogate et al. 2006; Navarro et al. 2011). Ainsi, de faibles vitesses de dégradation du BT pourraient être produites en augmentant la concentration d'acide formique dans la solution. Cependant, en raison de la survenue rapide du collapse de la bulle ( $\sim 0,17 \mu\text{s}$  à 1700 kHz et 15 W), la diffusion des  $\bullet\text{OH}$  de la bulle à la solution ne peut pas être empêchée complètement et c'est pourquoi l'addition de l'acide formique à  $1 \text{ g L}^{-1}$  n'a pas donné une réduction supplémentaire par rapport à  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ . En effet, une analyse précédente de la dégradation d'acide orange 7 en présence de fortes concentrations de tensioactifs, Triton X-100 et Tween 20, a confirmé l'existence d'une dose optimale pour ces additifs au-dessus de laquelle aucune autre réduction dans la vitesse de dégradation du colorant n'a été observée (Hamdaoui and Merouani 2017). Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'analyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence de tensioactifs (Yim et al. 2002).

### **Conclusion**

Les ultrasons, via le phénomène de cavitation acoustique survenant en solution aqueuse, peuvent produire plusieurs effets physiques et chimiques. La dégradation des composés non volatils se produit par réaction avec le radical  $\bullet\text{OH}$ . Pour mieux comprendre l'action chimique des ultrasons en solution aqueuse, une caractérisation du champ de cavitation acoustique est indispensable. Dans ce travail, les principales caractéristiques d'un champ de cavitation acoustique (dynamique des bulles, températures et pressions des bulles, nombre et taille des bulles, ...) produit dans l'eau par ultrasons à 1700 kHz et 15 W ont été déterminées à l'aide d'une procédure théorique basée sur un modèle de sonochimie à bulle unique. Ensuite, la dégradation du BT a été réalisée pour différentes conditions expérimentales. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BT dans la gamme de  $0,5$  à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Le pH dans l'intervalle 2-4 n'a pas influencé la vitesse de dégradation mais des vitesses relativement élevées ont été enregistrées en milieu neutre et basique. Le traitement sonochimique est très sensible au type de gaz de saturation où la dégradation du BT a été considérablement intensifiée en présence d'argon et presque complètement supprimée sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ . En outre,  $\text{N}_2$  a réduit la vitesse de dégradation de 72 % et 65 % par rapport à l'argon et l'air, respectivement. En outre, la température du liquide n'a pas eu d'impact significatif sur la

vitesse d'élimination du colorant pour une concentration initiale de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Par ailleurs, l'ajout de l'acide formique réduit grandement la vitesse initiale de dégradation. En conclusion, les ultrasons à 1700 kHz, qui' génèrent des milliers de bulles très actives, peuvent être un outil efficace pour dégrader les polluants organiques en solution aqueuse.

## **Références**

- Adeuyi YG (2001) Sonochemistry : environmental science and engineering applications. *Ind Eng Chem Res* 40:4681–4715. doi: 10.1021/ie010096l
- Asakura Y, Maebayashi M, Matsuoka T, Koda S (2007) Characterization of sonochemical reactors by chemical dosimetry. *Electron Commun Japan, Part III* 90:1–8. doi: 10.1002/ecjc.20315
- Brotchie A, Statham T, Zhou M, et al (2010) Acoustic Bubble Sizes, Coalescence, and Sonochemical Activity in Aqueous Electrolyte Solutions Saturated with Different Gases. *Langmuir* 26:12690–12695. doi: 10.1021/la1017104
- Buxton G V., Greenstock CL, Helman WP, Ross AB (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ ) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17:515–886. doi: 0047-2689/88/020513-374\$20.00
- Chadi NE, Merouani S, Hamdaoui O, et al (2019)  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Periodate ( $\text{IO}_4^-$ ): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environ Sci Water Res Technol* 5:1113–1123. doi: 10.1039/c9ew00147f
- Chakma S, Moholkar VS (2014) Investigations in synergism of hybrid advanced oxidation processes with combinations of sonolysis + fenton process + UV for degradation of bisphenol A. *Ind Eng Chem Res* 53:6855–6865. doi: 10.1021/ie500474f
- Chiha M, Merouani S, Hamdaoui O, et al (2010) Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics. *Ultrason Sonochem* 17:773–782. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.03.007
- Ciawi E, Rae J, Ashokkumar M, Grieser F (2006) Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies. *J Phys Chem B* 110:13656–60. doi: 10.1021/jp061441t
- Colussi AJ, Weavers LK, Hoffmann MR, et al (1998) Chemical bubble dynamics and quantitative sonochemistry. *J Phys Chem A* 102:6927–6934. doi: 10.1021/jp980930t
- Didenko YT, McNamara WB, Suslick KS (1999) Hot spot conditions during cavitation in water. *J Am Chem Soc* 121:5817–5818. doi: 10.1021/ja9844635
- Ferkous H (2016) Elimination du colorant azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Badji-Mokhtar Annaba University
- Ferkous H, Hamdaoui O, Merouani S (2015) Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters. *Ultrason Sonochem* 26:40–47. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.03.013

- Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonolytic degradation of naphtol blue black at 1700 kHz: Effects of salts, complex matrices and persulfate. *J Water Process Eng* 9:67–77. doi: 10.1016/j.str.2014.12.012
- Gao YQ, Gao NY, Deng Y, et al (2013) Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water. *Ultrason Sonochem* 20:1401–1407. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.04.007
- Ghodbane H, Hamdaoui O (2009) Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations. *Ultrason Sonochem* 16:593–598. doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.11.006
- Goel M, Hongqiang H, Mujumdar AS, Ray MB (2004) Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - A comparative study. *Water Res* 38:4247–4261. doi: 10.1016/j.watres.2004.08.008
- Gogate PR, Pandit AB (2000) Engineering design method for cavitation reactors: I. Sonochemical reactors. *AIChE J* 46:372–379. doi: 10.1002/aic.690460215
- Gogate PR, Pandit AB, Wilhelm A, et al (2006) Destruction of formic acid using high frequency cup horn reactor. *Water Res* 40:1697–1705. doi: 10.1016/j.watres.2006.02.011
- Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarin C, et al (2011) Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrason Sonochem* 18:440–446. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.019
- Hamdaoui O, Merouani S (2017) Ultrasonic destruction of acid Orange 7 : Effect of humic acid, surfactants and complex matrices. *Water Environ Research* 89:250–259. doi: 10.2175/106143016X14798353399539
- Hao Y, Prosperetti A (1999) The dynamics of vapor bubbles in acoustic pressure fields. *Phys Fluids* 11:2008–2019. doi: 10.1063/1.870064
- Henglein A (1985) Sonolysis of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in aqueous solution. *Zeitschrift für Naturforsch B* 40:100–107.
- Iida Y, Yasui K, Tuziuti T, Sivakumar M (2005) Sonochemistry and its dosimetry. *Microchem J* 80:159–164. doi: 10.1016/j.microc.2004.07.016
- Jiang Y, Petrier C, Waite TD (2006) Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrason Sonochem* 13:415–22. doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.07.003
- Keller JB, Miksis M (1980) Bubble oscillations of large amplitude. *J Acoust Soc Am* 68:628–633. doi: 0001-4966/80/080628-06\$00.80

- Leong T, Ashokkumar M, Sandra K (2011) The fundamentals of power ultrasound - A review. *Acoust Aust* 39:54–63.
- Liu S-C, Wu H (1934) Mechanism of oxidation promoted by ultrasonic radiation. *J Am Chem Soc* 56:1005–1007. doi: 10.1021/ja01320a001
- Mahamuni NN, Adewuyi YG (2010) Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason Sonochem* 17:990–1003. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005
- Makino K, Mossoba MM, Riesz P (1982) Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for  $\bullet\text{OH}$  and  $\bullet\text{H}$  by spin trapping. *J Am Chem Soc* 104:3537–3539. doi: 10.1021/ja00376a064
- Mead EL, Sutherland RG, Verrall RE (1976) The effect of ultrasound on water in the presence of dissolved gases. *Can J Chem* 54:1114–1120. doi: 10.1139/v76-159
- Merouani S (2010) Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénécarbonates et carbonates et des matrices complexes. PhD thesis, Université Badj Mokhtar-Annaba, Algeria
- Merouani S (2014) Activité sonochimique et taille des bulles acoustiques en solutions aqueuses: étude théorique basée sur des modèles de la cavitation acoustique. université Badji Mokhtar-Annaba
- Merouani S, Ferkous H, Hamdaoui O, et al (2014a) A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors. *Ultrason Sonochem* 22:51–58. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.015
- Merouani S, Hamdaoui O, Boutamine Z, et al (2016) Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. *Ultrason Sonochem* 28:382–392. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.015
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2015a) Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: Dependence of free radicals production on operational conditions. *Res Chem Intermed* 41:881–897. doi: 10.1007/s11164-013-1240-y
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2015b) Mechanism of the sonochemical production of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 40:4056–4064. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.150
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2013) Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles-Theoretical

- study. *Ultrason Sonochem* 20:815–819. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.10.015
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2014b) Theoretical Procedure for the Characterization of Acoustic Cavitation Bubbles. *Acta Acust united with Acust* 100:823–833. doi: 10.3813/AAA.918762
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2014c) Energy analysis during acoustic bubble oscillations: Relationship between bubble energy and sonochemical parameters. *Ultrasonics* 54:227–232. doi: 10.1016/j.ultras.2013.04.014
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2014d) Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases. *Ultrason Sonochem* 22:41–50. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.011
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2015c) Modeling of ultrasonic cavitation as an advanced technique for water treatment. *Desalin Water Treat.* doi: 10.1080/19443994.2014.950994
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2014e) Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles. *Ultrason Sonochem* 21:53–59. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.05.008
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010a) Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *J Hazard Mater* 178:1007–1014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.039
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010b) Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chem Eng J* 158:550–557. doi: 10.1016/j.cej.2010.01.048
- Nanzai B, Okitsu K, Takenaka N, Bandow H (2009) Sonochemical degradation of alkylbenzene sulfonates and kinetics analysis with a langmuir type mechanism. *J Phys Chem C* 113:3735–3739. doi: 10.1021/jp809509g
- Navarro NM, Chave T, Pochon P, et al (2011) Effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis. *J Phys Chem B* 115:2024–2029. doi: 10.1021/jp109444h
- Ogawa R, Kondo T, Honda H, et al (2002) Effects of dissolved gases and an echo contrast agent on ultrasound mediated in vitro gene transfection. *Ultrason Sonochem* 9:197–203. doi: 10.1016/S1350-4177(02)00075-5
- Okitsu K, Suzuki T, Takenaka N, et al (2006) Acoustic multibubble cavitation in water: A new aspect of the effect of a rare gas atmosphere on bubble temperature and its relevance to sonochemistry. *J Phys Chem B* 110:20081–20084. doi:

10.1021/jp064598u

- Pétrier C, Francony a (1997) Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrason Sonochem* 4:295–300. doi: 10.1016/S1350-4177(97)00036-9
- Rooze J, Rebrov E V., Schouten JC, Keurentjes JTF (2013) Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review. *Ultrason Sonochem* 20:1–11. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.04.013
- Rooze J, Rebrov E V., Schouten JC, Keurentjes JTF (2011) Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn. *Ultrason Sonochem* 18:209–215. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.05.007
- Sabnis RW (2010) *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey
- Shah YT, Pandit AB, Moholkar VS (1999) *Cavitation Reaction Engineering*. Springer, Boston, USA
- Singh HK, Saquib M, Haque MM, Muneer M (2008) Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions. *Chem Eng J* 136:77–81. doi: 10.1016/j.cej.2007.05.009
- Sivasankar T, Moholkar VS (2010) Physical insight into the sonochemical degradation of 2,4-dichlorophenol. *Environ Technol* 31:1483–1494. doi: 10.1080/09593331003777136
- Taamallah A, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonochemical degradation of basic fuchsin in water. *Desalin Water Treat* 3994:0–17. doi: 10.1080/19443994.2016.1168320
- Tauber A, Mark G, Schuchmann H-P, von Sonntag C (1999) Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution. *J Chem Soc Perkin Trans 2* 2:1129–1136. doi: 10.1039/a901085h
- Torres-Palma RA, Serna-Galvis EA (2018) Sonolysis. In: Suresh C, Ameta, Ameta R (eds) *Advanced oxidation processes for wastewater treatments- Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier Inc., pp 177–213, doi: doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.0
- Torres RA, Pétrier C, Combet E, et al (2008) Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrason Sonochem* 15:605–611. doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.07.003
- US Environmental protection agency  
<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=toluidine+blue>.

- Wei Z, Villamena FA, Weavers LK (2017) Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study. *Environ Sci Technol* 51:3410–3417. doi: 10.1021/acs.est.6b05392
- Yasui K, Tuziuti T, Iida Y (2004) Optimum bubble temperature for the sonochemical production of oxidants. *Ultrasonics* 42:579–84. doi: 10.1016/j.ultras.2003.12.005
- Yasui K, Tuziuti T, Kozuka T, et al (2007) Relationship between the bubble temperature and main oxidant created inside an air bubble under ultrasound. *J Chem Phys* 127:154502. doi: 10.1063/1.2790420
- Yasui K, Tuziuti T, Lee J, et al (2008) The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions. *J Chem Phys* 128:184705. doi: 10.1063/1.2919119
- Yim B, Okuno H, Nagata Y, et al (2002) Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: An accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles. *Ultrason Sonochem* 9:209–213. doi: 10.1016/S1350-4177(01)00123-7



## CHAPITRE IV

### NOUVEL ASPECT DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DES POLLUANTS ORGANIQUES NON VOLATILS <sup>1</sup>

---

**Aperçu :** Ce travail montre, pour la première fois, que l'effet de la température sur l'efficacité du traitement sonochimique est sensible à la concentration initiale du polluant dans la phase aqueuse. L'augmentation de la température du liquide engendre une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles à l'interface bulle/solution. A faible concentration en polluant, la zone de dégradation est le cœur du liquide où la quantité des radicaux hydroxyles éjectés à partir de la bulle est faible. Dans ce cas, l'augmentation de la température du liquide n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dégradation du polluant. En revanche, pour des concentrations élevées, lorsque la température augmente, la vitesse de dégradation du polluant est améliorée significativement car la sonolyse se produit à l'interface bulle/solution.

---

#### Introduction

La sonochimie qui combine la destruction des polluants organiques en phase aqueuse par pyrolyse et attaque par des radicaux libres, principalement des  $\bullet\text{OH}$ , est un des procédés novateurs d'oxydation (Pétrier 2015). La destruction sonochimique d'un polluant organique est fortement influencée par les paramètres opératoires. Les effets de la fréquence, la puissance et la nature du gaz dissous sur la vitesse de dégradation ont été largement étudiés et avérés (Pétrier and Francony 1997; Mark et al. 1998; Beckett and Hua 2000, 2001; Méndez-Arriaga et al. 2008; Ferkous et al. 2015; Rodriguez-Freire et al. 2015; Serna-Galvis et al. 2015). La fréquence optimale dépend des propriétés physico-chimiques du polluant (située généralement entre 200 et 600 kHz) (Pétrier and Francony 1997; Mark et al. 1998; Beckett and Hua 2001; Dükkanci et al. 2012). Les gaz monoatomiques, comme l'argon, favorisent beaucoup plus la dégradation que les gaz polyatomiques comme l'oxygène, l'air et l'azote (Appaw and Adewuyi 2002; Villegas-Guzman et al. 2015). En outre, l'efficacité du traitement sonochimique augmente avec l'augmentation de la puissance entre le seuil de cavitation, en-dessous duquel aucune réaction n'est observée, et une puissance maximale au-dessus de laquelle l'effet sonochimique est atténué (Entezari

---

<sup>1</sup> N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, New aspect of the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of nonvolatile organic pollutants in aqueous media, *Separation and Purification Technology* 200 (2018) 68–74. doi:10.1016/j.seppur.2018.01.047, Journal impact factor: 5.107 (2019 journal citation reports, Clarivate Analytics).

and Kruus 1994; Torres et al. 2008; Merouani et al. 2010b; Ferkous et al. 2015, 2017).

La température du liquide est un autre facteur important qui peut affecter la dégradation sonochimique des polluants. Les données de la littérature concernant l'effet de la température sont controversées. De nombreuses publications ont signalé une amélioration notable de la vitesse de dégradation de plusieurs contaminants (colorants et perturbateurs endocriniens) avec l'augmentation de la température jusqu'à ~ 50 °C (Chiha et al. 2011; Ifelebuegu et al. 2014; Merouani et al. 2016). Goel et al. (2004) ont mentionné un effet insignifiant de la température (5–45 °C) sur la dégradation du styrène et de l'éthylènebenzène, en revanche, d'autres travaux ont montré un effet négatif de l'augmentation de la température du liquide comme dans le cas du 4-chlorophénol, 1,4 dioxane et KI (Entezari and Kruus 1996; Jiang et al. 2006; Merouani et al. 2010a; Son and Zoh 2012). Par ailleurs, une température optimale pour le traitement sonochimique a été établie dans certains cas (Entezari and Kruus 1996; Jiang et al. 2006; Merouani et al. 2010a). Cependant, dans tous ces travaux mentionnés ci-dessus, l'effet de la température du liquide a été étudié pour une seule concentration initiale du substrat. Entezari et Kruus (Entezari and Kruus 1996) ont étudié l'influence de l'effet de la température sur l'oxydation des ions iodure ( $I^-$ ) à la fréquence et la puissance des ultrasons. Leurs résultats montrent qu'avec une irradiation à 900 kHz, la vitesse de la réaction est maximale à une température intermédiaire comprise entre 5 et 50 °C, et la température optimale se déplace à des valeurs inférieures au fur et à mesure que la puissance fournie est augmentée. Mais, lorsque la sonolyse est réalisée à 20 kHz, la vitesse de formation du triiodure ( $I_3^-$ ) diminue avec l'augmentation de la température quelle que soit la puissance utilisée (Entezari and Kruus 1996).

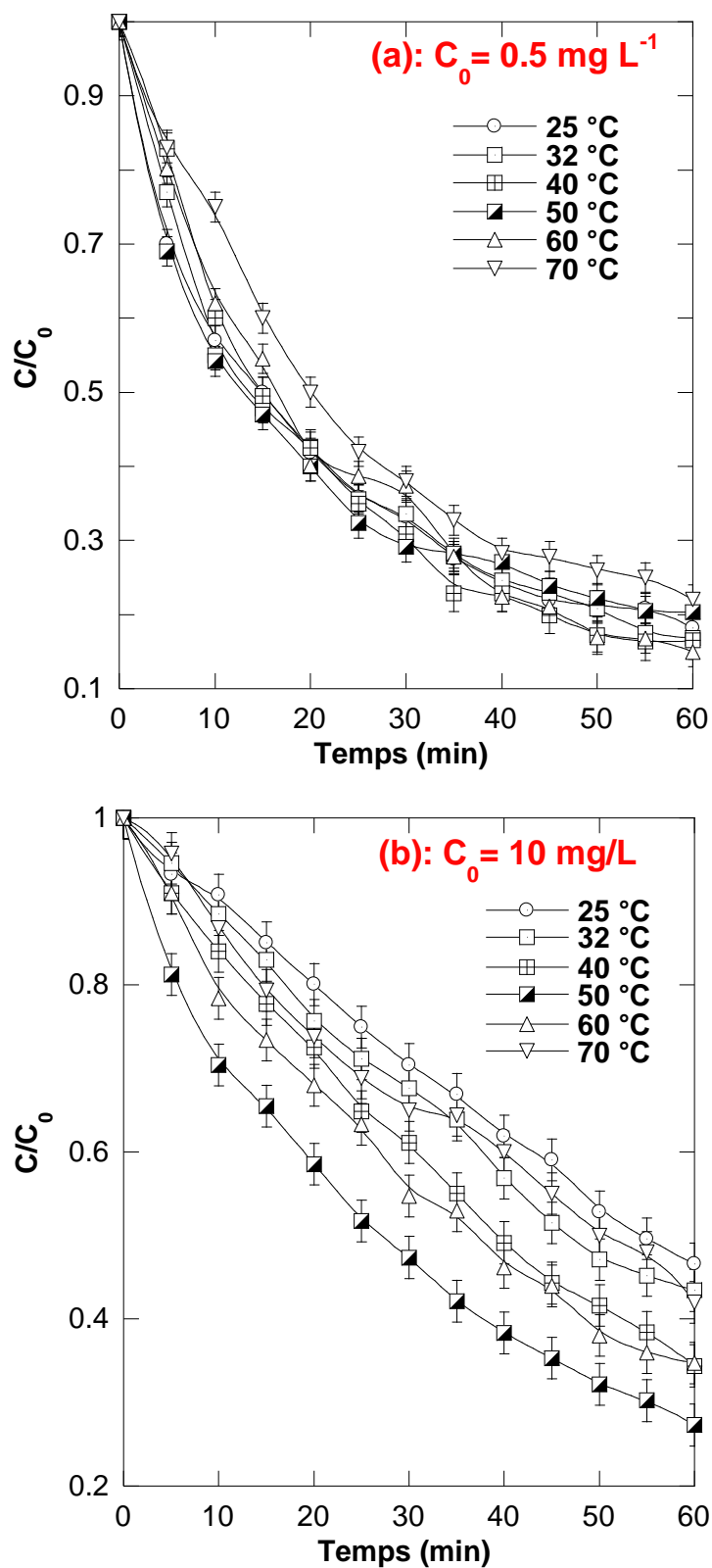
En ce qui concerne l'effet de la température en fonction de la concentration initiale dans les procédés sonochimiques, à notre connaissance, aucune étude ne s'est penchée sur la question. Ainsi, l'objectif principal de ce chapitre est de démontrer, pour la première fois, que l'effet de la température du liquide au cours des processus de dégradation sonochimique dépend fortement de la concentration initiale du polluant. Le bleu de toluidine a été utilisé comme polluant modèle et les expériences ont été menées dans le réacteur ultrasonore présenté dans le chapitre III (1700 kHz, 15 W). Les expériences de sonolyse ont été conduites dans une large gamme de températures (25-70 °C) pour diverses concentrations initiales du colorant (0,5-20 mg L<sup>-1</sup>).

## 4.1. Résultats et discussion

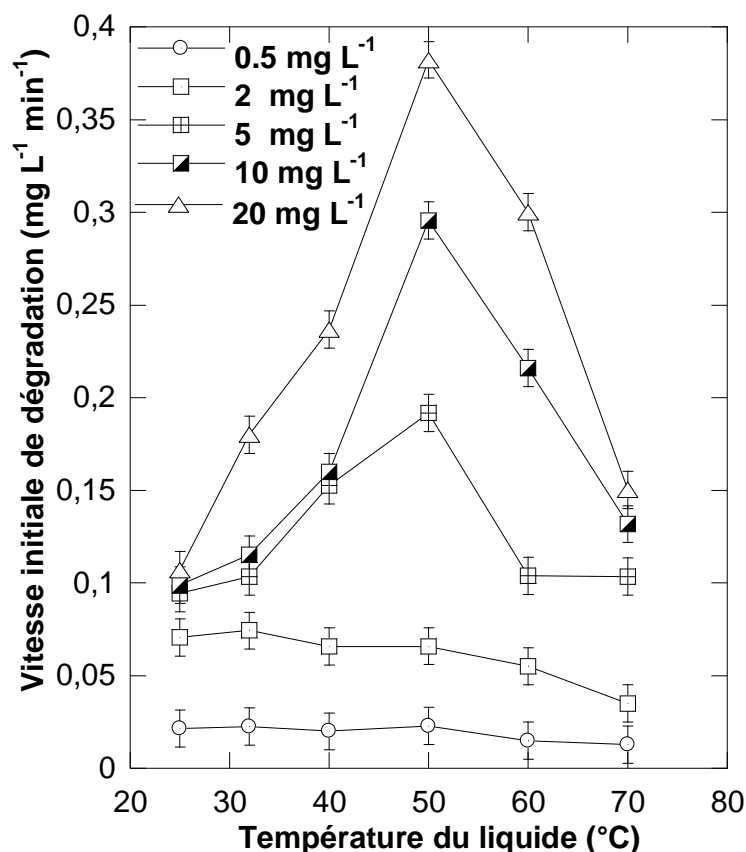
### 4.1.1. Influence de la température en fonction de la concentration initiale du BT

La Figure 4.1 montre l'effet de la température du liquide, dans l'intervalle 25-70 °C, sur la cinétique d'élimination sonochimique du BT à 1700 kHz et 15 W. L'expérimentation s'effectue pour deux concentrations initiales ( $C_0$ ) différentes, 0,5 et 10 mg L<sup>-1</sup> respectivement. Pour les deux concentrations, l'application des ultrasons à 1700 kHz provoque une diminution exponentielle de la concentration du colorant en fonction du temps. La Figure 4.1(a) montre clairement que l'augmentation de la température du liquide de 25 à 60 °C n'a pratiquement aucun effet considérable sur la cinétique de dégradation pour  $C_0 = 0,5$  mg L<sup>-1</sup> et que seule une diminution insignifiante est observée à 70 °C. Cependant, une amélioration notable est observée dans la cinétique de dégradation du BT pour  $C_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup> lorsque la température du liquide est augmentée de 25 à 50 °C. Cependant au-delà de 50 °C une augmentation de température provoque un effet inverse. L'efficacité d'élimination après 30 minutes passe de 29,5 % à 25 °C à 32,3 % pour 32 °C, 38,8 % pour 45 °C et 53 % pour 50 °C. Le même phénomène est observé si on considère la vitesse initiale de dégradation. En effet, cette dernière augmente de 0,1 à 0,3 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (soit trois fois plus) lorsque la température varie de 25°C à 50°C, puis chute, au-delà de 50°C d'une manière drastique pour atteindre 0,125 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> environ à 70°C, pour une concentration initiale  $C_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup>.

Pour confirmer la dépendance de l'influence de la température sur la cinétique de dégradation à la concentration initiale du colorant, nous avons étudié l'effet de la température du liquide, de 25 à 70 °C, pour une large gamme de concentrations initiales du BT (0,5, 2, 5, 10 et 20 mg L<sup>-1</sup>). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 4.2 sous forme de vitesse initiale de dégradation en fonction de la température du liquide pour diverses concentrations initiales en BT. Cette figure montre clairement que l'effet de la température du liquide sur la dégradation sonochimique du BT dépend fortement de la concentration initiale du substrat. Pour les faibles concentrations initiales  $C_0 = 0,5$  et 2 mg L<sup>-1</sup>, la vitesse de dégradation n'est pas affectée par l'augmentation de la température du liquide (~ 0,021 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> pour 0,5 mg L<sup>-1</sup> et ~ 0,07 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> pour 2 mg L<sup>-1</sup>). En revanche, une augmentation importante de la vitesse de dégradation est observée dans l'intervalle 25- 50 °C pour les autres concentrations ( $C_0 = 5, 10, 20$  mg L<sup>-1</sup>). La Figure 4.2 montre également que la vitesse de dégradation diminue progressivement au-delà de 50 °C pour les mêmes concentrations initiales. Ce résultat confirme l'existence d'une température optimale pour toutes les concentrations initiales supérieures ou égales à 5 mg L<sup>-1</sup>.



**Figure 4.1 :** Cinétique de dégradation du BT à différentes températures de liquide pour (a)  $C_0 = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  et (b)  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  (conditions : volume : 100 mL, pH ~ 6, température du liquide : 25-70 °C, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

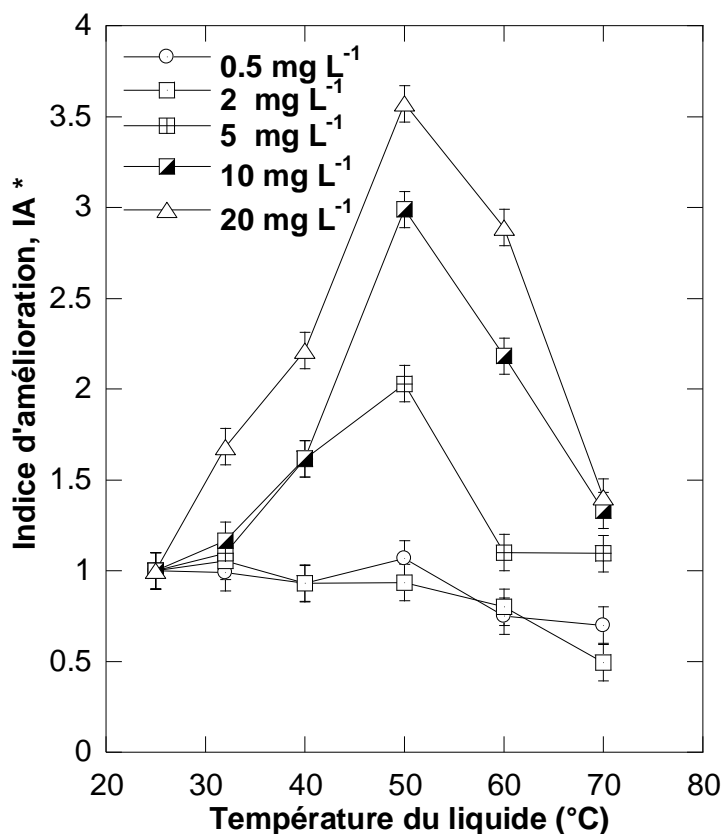


**Figure 4.2 :** Vitesse initiale de dégradation en fonction de la température du liquide pour différentes concentrations initiales du colorant (conditions : volume : 100 mL, pH ~ 6, température du liquide : 25-70 °C, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

Cependant, il est important de signaler que les vitesses de dégradation les plus élevées sont associées à des concentrations élevées en colorants. Cet effet a été déjà discuté dans le chapitre III quand on a étudié l'effet de la concentration initiale du BT sur son efficacité de dégradation (voir le chapitre III, paragraphe 3.2.2.1).

Les résultats précédents peuvent être interprétés par la variation de l'indice d'amélioration (IA) en fonction de la température de la solution. IA, étant le rapport des vitesses initiales de dégradation à diverses températures à celle obtenue à 25 °C (Figure 4.3). Les mêmes observations que précédemment sont constatées : IA est pratiquement constant pour les faibles concentrations ( $C_0 = 0,5$  et  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ), en revanche, il augmente notablement et proportionnellement pour les autres concentrations initiales supérieures ( $C_0 = 5, 10, 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) entre 25 et 50 °C et diminue brutalement entre 50 et 70 °C.

En conclusion, on peut affirmer que les vitesses initiales de dégradation ont été multipliées par des facteurs de 2, 3 et 3,57, lorsque la température passe de 25 °C à 50 °C, pour des concentrations initiales en BT égales à 5, 10 et 20 mg L<sup>-1</sup>, respectivement.



**Figure 4.3 :** Variation de l'indice d'amélioration (IA) en fonction de la température du liquide pour différentes concentrations initiales du colorant, pour les mêmes conditions que celle de la Figure 4.2.\* Indice d'amélioration = rapport entre la vitesse initiale de dégradation à chaque température et celle à 25 °C.

#### 4.1.2. Interprétations numériques et expérimentales

Les points à interpréter dans ce paragraphe sont :

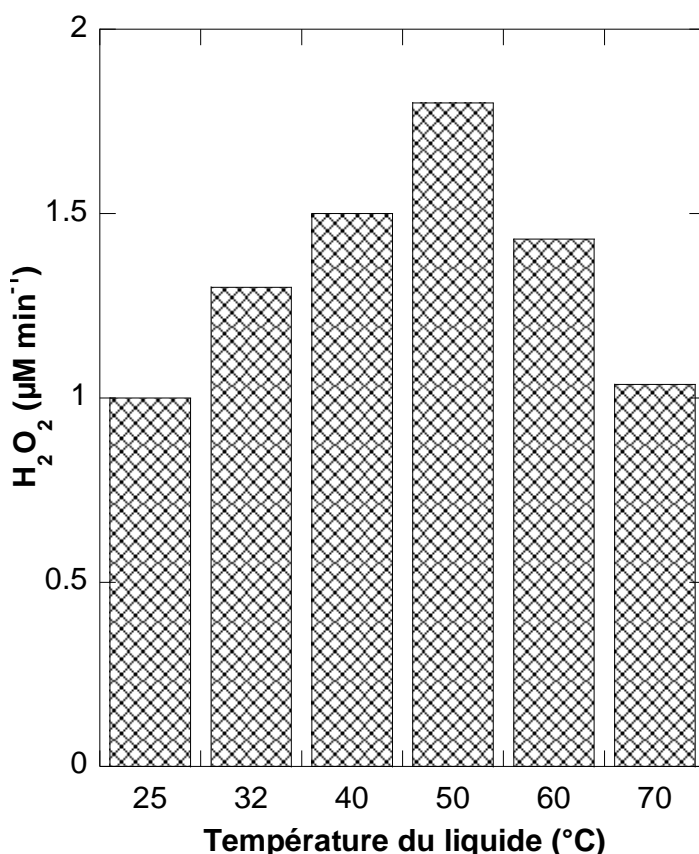
- (i) L'existence d'une température optimale du liquide pour la dégradation sonochimique du BT,
- (ii) La relation étroite entre l'effet de la température du liquide et la concentration initiale du polluant.

Durant le traitement sonochimique, la dégradation des polluants dépend grandement de leurs propriétés physico-chimiques. Un polluant organique volatil sera pyrolysé dans la bulle tandis qu'un composé hydrophile ou hydrophobe (non volatil) sera oxydé dans le cœur de la solution et à l'interface bulle/solution par réaction avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  éjectés à partir des bulles de cavitation (Goel et al. 2004).

Comme il a été mentionné dans le chapitre III, le BT est un composé non volatil (pression de vapeur :  $1,03 \cdot 10^{-7}$  mmHg à 25 °C (US Environmental protection agency)) très soluble dans l'eau (solubilité :  $38,2 \text{ g L}^{-1}$  à 25 °C (Singh et al. 2008)). Par conséquent,

ce substrat ne peut pas pénétrer dans la bulle, il est donc dégradé à l'extérieur de la bulle par réaction avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Ce mécanisme de dégradation a été confirmé par le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence du colorant car la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène a été considérablement inhibée (voir le chapitre III, paragraphe 3.2.2.1).

La Figure 4.4 montre l'effet de la température du liquide (25-70 °C) sur la vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pendant la sonolyse de l'eau pure à 1700 kHz et 15 W. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est largement utilisé pour quantifier la quantité des  $\bullet\text{OH}$  formée lors de la sonolyse (Réactions 3.1 et 3.2 du chapitre III) (Merouani et al. 2010a). On observe que la vitesse d'accumulation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente progressivement avec l'augmentation de la température du liquide de 25 à 50 °C puis diminue, montrant la même tendance que celle obtenue pour la vitesse de dégradation pour des concentrations initiales élevées en colorant (Figure 4.2). Cette expérience confirme que l'activité sonochimique augmente avec l'augmentation de la température du liquide jusqu'à 50 °C puis diminue pour des températures beaucoup plus élevées.



**Figure 4.4 :** Vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la température du liquide au cours de la sonolyse de l'eau pure (conditions : volume : 100 mL, pH ~ 6, température du liquide : 25-70 °C, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

L'activité sonochimique globale dans le milieu irradié est régie par deux facteurs principaux :

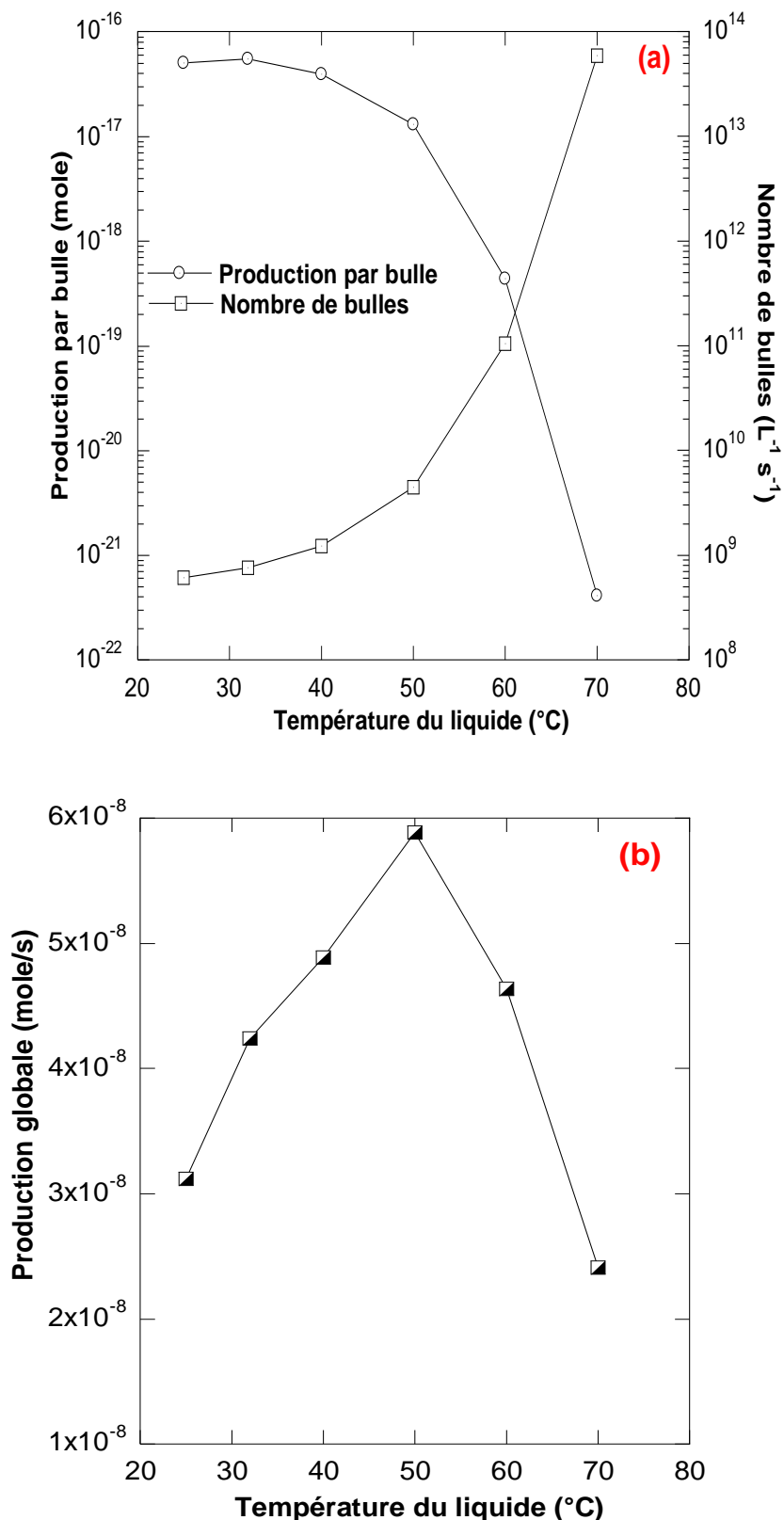
- (i) Le rendement d'une seule bulle,
- (ii) Le nombre des bulles actives.

L'estimation de ces deux paramètres permet de prédire la vitesse de la production globale des  $\bullet\text{OH}$  dans la solution, ce qui permet de mieux comprendre l'effet de la température du liquide sur l'activité sonochimique. Aussi, l'objectif de cette partie est d'interpréter les résultats expérimentaux de la Figure 4.2 en estimant la production par bulle des radicaux hydroxyles et le nombre des bulles actives dans les mêmes conditions de l'expérimentation. Cette mission a été réalisée en s'appuyant sur le modèle de sonochimie à bulle unique présenté dans le chapitre III (paragraphe 3.2). Il convient de noter ici que Moholkar et ses collaborateurs (Sivasankar and Moholkar 2009a, b; Patidar et al. 2012) ont également rapporté une analyse numérique similaire basée sur un modèle de dynamique d'une bulle unique pour discuter leurs résultats expérimentaux sur la dégradation de plusieurs polluants par ultrasons et par traitement enzymatique assisté par ultrasons.

Sur la Figure 4.5(a), l'effet de la température du liquide (de 25 à 70 °C) sur la quantité des radicaux hydroxyles produite lors de l'implosion d'une bulle unique et le nombre des bulles actives est présenté pour les mêmes conditions opératoires que celles de la Figure 4.4. La production globale des  $\bullet\text{OH}$ , obtenu en multipliant la production par bulle par le nombre des bulles, est portée sur la Figure 4.5(b). La Figure 4.5(a) montre que la production des  $\bullet\text{OH}$  par une seule bulle augmente avec l'élévation de la température de 25 à 32 °C et puis diminue rapidement pour une augmentation continue de la température au-delà de 32 °C. D'autre part, le nombre des bulles actives croît substantiellement avec la température du liquide. Ces deux observations ont été déjà trouvées et discutées par Merouani et al. (2016) pour une fréquence de 300 kHz.

Brièvement, la température maximale atteinte dans la bulle et la quantité de vapeur d'eau piégée au moment de l'effondrement interagissent entre elles comme suit : lorsque la température du liquide augmente, la pression de la vapeur d'eau augmente et, par conséquent, plus de vapeur d'eau sera emprisonnée dans la bulle au moment de l'effondrement (Merouani et al. 2015). Cela peut favoriser la formation des radicaux libres car ils sont produits par la dissociation des molécules d'eau. Mais l'augmentation de la température du liquide engendre simultanément des implosions moins violentes (décroissance de  $\gamma$  du mélange gazeux) menant à un abaissement de la température





**Figure 4.5 :** Production par bulle des  $\bullet OH$  (valeurs prédites) et nombre de bulles (a) et production globale (b), toutes en fonction de la température du liquide (conditions : volume : 100 mL, pH ~ 6, température du liquide : 25-70 °C, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W). Les axes des ordonnées de la Figure (a) sont en échelle logarithmique.

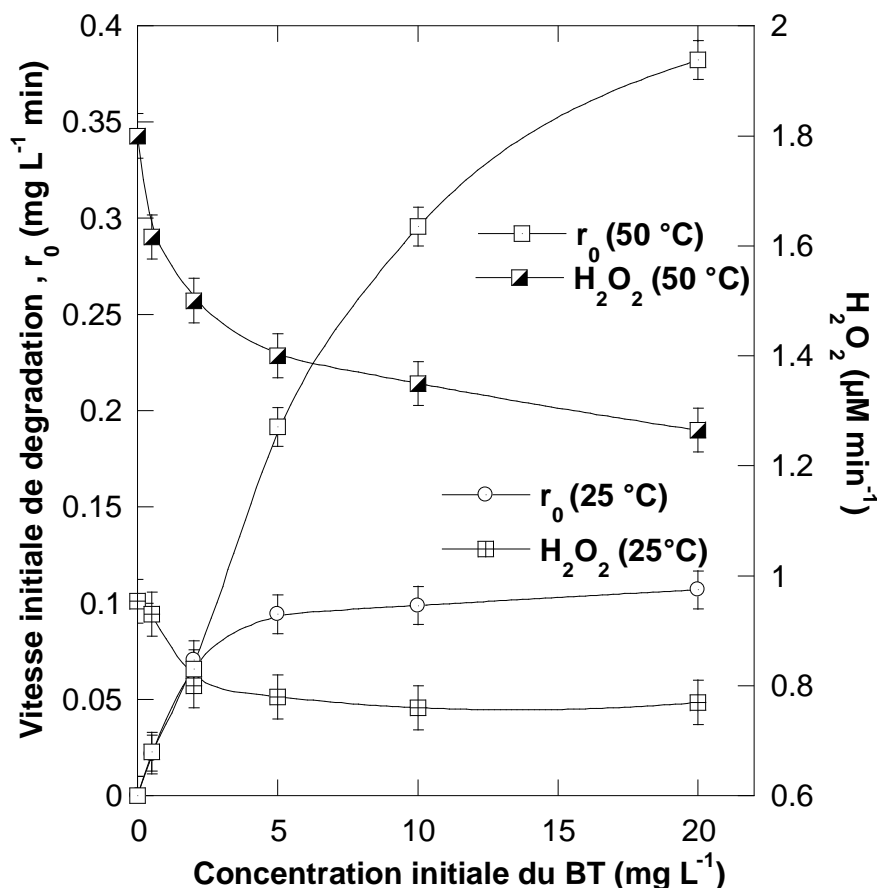
maximale atteinte lors de l'implosion, ce qui réduit la décomposition des molécules en radicaux. Ces deux effets antagonistes conduisent à un optimum de température du liquide pour la production des radicaux hydroxyles dans la bulle, comme le montre la Figure 4.5(a). D'autre part, l'augmentation de la température de la solution permet d'abaisser la viscosité et/ou la tension superficielle engendrant une diminution du seuil de cavitation, ce qui se traduit par une augmentation du nombre de bulles de cavitation (Merouani et al. 2016).

La Figure 4.5(b) montre la conséquence directe de l'interaction entre le rendement par bulle et le nombre de bulles. La production globale des  $\bullet\text{OH}$  augmente de manière significative avec la température du liquide jusqu'à 50 °C puis diminue, indiquant un bon accord avec la production expérimentale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 4.4) et les vitesses de dégradation du BT pour des concentrations initiales élevées (Figure 4.2). Ces résultats confirment que la réactivité sonochimique à 1700 kHz augmente avec la température du liquide jusqu'à 50 °C et que la température optimale (50 °C) résulte de la concurrence entre le nombre des bulles et le rendement d'une seule bulle. Parmi ces deux facteurs, le nombre des bulles actives doit être le facteur dominant qui régit l'effet de la température du liquide dans l'intervalle de 25 à 50 °C, alors que le rendement par bulle prédomine pour toute augmentation ultérieure de la température au-dessus de 50 °C.

Par ailleurs, comme il a été mentionné ci-dessus, la dégradation d'un substrat non volatil tel que le BT se produit principalement à l'extérieur des bulles via une réaction avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Deux zones de réactivité sont possibles pour cette réaction (Henglein 1995) : la première se trouve à l'interface bulle/solution où existe la plus forte concentration en radicaux hydroxyles (Tauber et al. 1999) et la seconde est au sein de la solution dans laquelle la quantité des radicaux diffusée à partir des bulles est très faible (seulement environ 10 % des radicaux  $\bullet\text{OH}$  générés dans la cavité peuvent atteindre le cœur du liquide (Henglein 1995)) (Tauber et al. 1999). Ainsi, l'efficacité d'oxydation d'un substrat non volatil dépend essentiellement de sa disponibilité à l'interface bulle/solution. La concentration initiale du substrat est un facteur déterminant pour la distribution des molécules. Il est largement admis que la dégradation a lieu dans la solution pour de faibles concentrations en substrat, alors que l'interface bulle/solution constitue la principale zone de réaction sonochimique pour les fortes concentrations (Jiang et al. 2006). Par conséquent, la relation entre l'effet de la température du liquide et la concentration initiale du polluant peut être attribuée à la différence dans la zone de réaction, comme suit : pour

de faibles concentrations en BT, 0,5 et 2 mg L<sup>-1</sup>, la zone de réactivité est le cœur de la solution. Dans ce cas, l'augmentation de la température du liquide, même si elle augmente le nombre de bulles, ne peut pas affecter de manière significative la vitesse de dégradation car les molécules du polluant restent loin de l'interface réactive des bulles. En revanche, lorsque la concentration initiale du BT est augmentée au-delà de 2 mg L<sup>-1</sup>, la zone réactionnelle se déplace progressivement vers l'interface bulle/solution. Dans ce cas, l'augmentation de la température du liquide a un effet bénéfique sur la vitesse de dégradation car les molécules polluantes vont être soumises à un flux élevé de radicaux hydroxyles dans la région interfaciale.

Afin de confirmer cette dernière interprétation, les vitesses initiales de dégradation du BT et celles de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été déterminées à diverses concentrations initiales du BT pour deux températures de liquide différentes, 25 et 50 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.6. A 25 °C, la vitesse initiale de dégradation augmente de manière significative au cours de la phase initiale, puis devient constante à partir de C<sub>0</sub> égale à 5 mg L<sup>-1</sup> (apparition d'un palier 0,095 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Ce palier indique que toutes les surfaces actives des bulles sont occupées par les molécules du colorant à partir de C<sub>0</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup> et que toute augmentation ultérieure de C<sub>0</sub> n'aura aucune incidence sur la vitesse de dégradation. Cette conclusion est encore confirmée par l'analyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de C<sub>0</sub> jusqu'à atteindre un minimum (~ 0,76 μM min<sup>-1</sup>) pour toute concentration initial en BT supérieure à 5 mg L<sup>-1</sup>. En revanche, pour une température de 50 °C, la vitesse initiale de dégradation augmente continuellement avec l'augmentation de C<sub>0</sub> jusqu'à 20 mg L<sup>-1</sup> sans observation de palier, ce qui signifie que jusqu'à cette concentration, la zone interfaciale des bulles n'est pas encore saturée en molécules du colorant en raison du nombre élevé de cavités à 50 °C. La courbe de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 50 °C (Figure 4.6) montre une tendance inverse à celle de la vitesse initiale de dégradation, confirmant l'hypothèse de la non saturation des interfaces des bulles à cette température car aucun plateau n'est observé. En outre, la Figure 4.6 montre également que les courbes représentant les vitesses initiales de dégradation à 25 et 50 °C se superposent jusqu'à C<sub>0</sub> = 2 mg L<sup>-1</sup>, puis se séparent nettement où celle à 50 °C se trouvant largement au-dessus avec des vitesses initiales de dégradation nettement supérieures. Toutes ces considérations confirment l'hypothèse de la différence dans la zone de réactivité pour les concentrations faibles et élevées en polluant et, parallèlement, démontrent le rôle central de la température du liquide dans l'augmentation de la zone interfaciale *via* une multiplication du nombre de bulles actives.



**Figure 4.6 :** Variation de la vitesse initiale de dégradation et la vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la concentration initiale du BT pour deux températures différentes de liquide, 25 et 50 °C (conditions : volume : 100 mL, pH ~ 6, C<sub>0</sub> = 0.5–2 mg L<sup>-1</sup>, fréquence : 1700 kHz, puissance acoustique : 15 W).

## Conclusion

L'application des ultrasons pour le traitement des eaux nécessite l'optimisation des paramètres sonochimiques. La température du liquide est l'un des nombreux paramètres controversés quant à ses effets (inhibition, amélioration, absence d'effet et existence d'un optimum). Dans ce travail, nous avons démontré que l'effet de la température du liquide dépend fortement de la concentration initiale du polluant. Des expériences menées avec le BT à 1700 kHz ont montré que l'élévation de la température entre 25 et 70 °C n'affecte pas la vitesse de dégradation du colorant si sa concentration initiale dans la solution est faible (0,5 à 2 mg L<sup>-1</sup>). Cependant, pour des concentrations initiales plus élevées (5, 10 et 20 mg L<sup>-1</sup>), la vitesse de dégradation augmente de manière significative avec l'augmentation de la température de 25 à 50 °C. Dans ces conditions, l'influence positive de la température augmente avec la concentration initiale. Ces résultats sont associés à la conjonction de deux facteurs :

- (i) Le déplacement de la zone réactionnelle en fonction de la concentration initiale du polluant dans le liquide,
- (ii) Le rôle de la température du liquide dans le renforcement de l'activité sonochimique, c'est-à-dire, la production d'une quantité importante de radicaux libres à haute température.

Toutefois, des travaux futurs seront conduits pour étudier l'effet des concentrations initiales supérieures à  $20 \text{ mg L}^{-1}$  afin de déterminer la limite de concentration au-dessus de laquelle l'effet de la température du liquide peut être inversé.

## **Références**

- Appaw C, Adewuyi YG (2002) Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation. *J Hazard Mater* 90:237–249. doi: 10.1016/S0304-3894(01)00350-8
- Beckett MA, Hua I (2000) Elucidation of the 1,4-Dioxane Decomposition Pathway at Discrete Ultrasonic Frequencies. *Environ Sci Technol* 34:3944–3953. doi: 10.1021/es000928r
- Beckett MA, Hua I (2001) Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry. *J Phys Chem A* 105:3796–3802. doi: 10.1021/jp003226x
- Chiha M, Hamdaoui O, Baup S, Gondrexon N (2011) Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. *Ultrason Sonochem* 18:943–950. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.12.014
- Dükkanci M, Vinatoru M, Mason TJ (2012) Sonochemical treatment of Orange II using ultrasound at a range of frequencies and powers. *J Adv Oxid Technol* 15:277–283. doi: 10.1515/jaots-2012-0205
- Entezari MH, Kruus P (1994) Effect of frequency on sonochemical reactions. I: Oxidation of iodide. *Ultrason Sonochem* 1:S75–S79. doi: 1350-4177/194/020075-05
- Entezari MH, Kruus P (1996) Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects. *Ultrason Sonochem* 3:19–24. doi: 10.1016/1350-4177(95)00037-2
- Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O, et al (2015) Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water. *Ultrason Sonochem* 26:30–39. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.02.004
- Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O, Pétrier C (2017) Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation. *Ultrason Sonochem* 34:580–587. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.027
- Goel M, Hongqiang H, Mujumdar AS, Ray MB (2004) Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - A comparative study. *Water Res* 38:4247–4261. doi: 10.1016/j.watres.2004.08.008
- Henglein A (1995) Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem* 2:115–121. doi: 10.1016/1350-4177(95)00022-X
- Ifelebuegu a O, Onubogu J, Joyce E, Mason T (2014) Sonochemical degradation of endocrine disrupting chemicals 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in

- water and wastewater. *Int J Environ Sci Technol* 11:1–8. doi: 10.1007/s13762-013-0365-2
- Jiang Y, Petrier C, Waite TD (2006) Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrason Sonochem* 13:415–22. doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.07.003
- Mark G, Tauber a, Laupert R, et al (1998) OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution--Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. *Ultrason Sonochem* 5:41–52. doi: 10.1016/S1350-4177(98)00012-1
- Méndez-Arriaga F, Torres-Palma RAA, Pétrier C, et al (2008) Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res* 42:4243–4248. doi: 10.1016/j.watres.2008.05.033
- Merouani S, Hamdaoui O, Boutamine Z, et al (2016) Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. *Ultrason Sonochem* 28:382–392. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.015
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2015) Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: Dependence of free radicals production on operational conditions. *Res Chem Intermed* 41:881–897. doi: 10.1007/s11164-013-1240-y
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010a) Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *J Hazard Mater* 178:1007–1014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.039
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010b) Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chem Eng J* 158:550–557. doi: 10.1016/j.cej.2010.01.048
- Patidar R, Khanna S, Moholkar VS (2012) Physical features of ultrasound assisted enzymatic degradation of recalcitrant organic pollutants. *Ultrason Sonochem* 19:104–118. doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.06.005
- Pétrier C (2015) The use of power ultrasound for water treatment. In: JA Gallego-Juarez, Graff K (eds) *Power ultrasonics: applications of high-intensity ultrasound*. Elsevier, pp 939–963
- Pétrier C, Francony a (1997) Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrason*

- Sonochem 4:295–300. doi: 10.1016/S1350-4177(97)00036-9
- Rodriguez-Freire L, Balachandran R, Sierra-Alvarez R, Keswani M (2015) Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *J Hazard Mater* 300:662–669. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.07.077
- Serna-Galvis EA, Silva-Agredo J, Giraldo-Aguirre AL, Torres-Palma RA (2015) Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system. *Sci Total Environ* 524–525:354–360. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.053
- Singh HK, Saquib M, Haque MM, Muneer M (2008) Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions. *Chem Eng J* 136:77–81. doi: 10.1016/j.cej.2007.05.009
- Sivasankar T, Moholkar VS (2009a) Physical insights into the sonochemical degradation of recalcitrant organic pollutants with cavitation bubble dynamics. *Ultrason Sonochem* 16:769–781. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.02.009
- Sivasankar T, Moholkar VS (2009b) Mechanistic approach to intensification of sonochemical degradation of phenol. *Chem Eng J* 149:57–69. doi: 10.1016/j.cej.2008.10.004
- Son H, Zoh K (2012) Effects of Methanol and Carbon Tetrachloride on Sonolysis of 1,4-Dioxane in Relation to Temperature.
- Tauber A, Mark G, Schuchmann H-P, Von Sonntag C (1999) Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution. *J Chem Soc Perkin Trans 2* 2:1129–1136. doi: 10.1039/a901085h
- Torres RA, Pétrier C, Combet E, et al (2008) Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrason Sonochem* 15:605–611. doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.07.003
- US Environmental protection agency  
<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=toluidine+blue>.
- Villegas-Guzman P, Silva-Agredo J, Giraldo-Aguirre AL, et al (2015) Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. *Ultrason Sonochem* 22:211–219. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.006



## CHAPITRE V

### SYNERGIE DE LA COMBINAISON DES ULTRASONS A 1700 kHz ET DU PERSULFATE ACTIVÉ THERMIQUEMENT POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES : CAS DU BLEU DE TOLUIDINE

**Résumé :** Dans ce travail, la synergie obtenue en combinant des ultrasons (US) à 1700 kHz et du persulfate activé thermiquement (PSAT) vis-à-vis la dégradation du bleu de toluidine a été analysée pour plusieurs conditions opératoires. L'impact des effets physiques et chimiques des ultrasons sur le mécanisme intervenant dans le procédé sono-hybride US/PSAT a été étudié. L'interaction entre la sonolyse et le PSAT peut conduire à une synergie positive ou négative selon les conditions expérimentales imposées.

#### Introduction

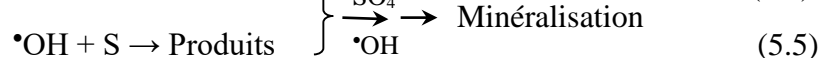
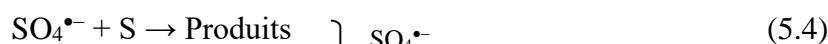
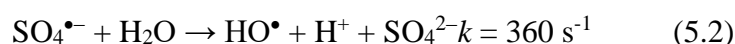
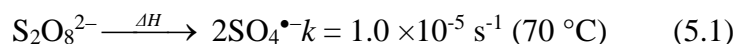
De nos jours, le traitement efficace des eaux usées contenant des polluants organiques persistants est un défi majeur. Ces contaminants sont potentiellement nocifs pour la faune et la flore aquatique. De plus, ils polluent les eaux souterraines et de surfaces. Les procédés d'oxydation avancés (POAs), qui sont basés sur la production des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) et sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) dont les potentiels d'oxydation sont élevés (2,8 et 2,6 V, respectivement) (W.M. Latimer 1952), ont été spécifiquement conçus pour une élimination complète ou partielle des polluants récalcitrants (Tarr 2003; Stefan 2017). Les principales techniques d'oxydation avancées qui ont été largement appliquées au cours des deux dernières décennies sont UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/persulfate, ozonation, Fenton, photocatalyse, Fe(II)/persulfate et sonolyse (Adewuyi 2001; Tarr 2003; Parsons 2004; Mahamuni and Adewuyi 2010; Wang and Xu 2012; Deng and Zhao 2015; Stefan 2017). Plus récemment, la combinaison des POAs (appelée procédés hybrides) a également été utilisée pour améliorer encore l'efficacité des traitements (Babuponnusami and Muthukumar 2014; Chakma and Moholkar 2014, 2015; Gogate et al. 2014; Dewil et al. 2017; Coledam et al. 2018; Xiong et al. 2018). Le mécanisme d'interaction entre les différentes POAs qui se manifeste en termes d'amélioration de dégradation des polluants est un sujet de débat actuellement. Pour l'optimisation des procédés hybrides combinant deux ou plusieurs POAs, il est essentiel d'explorer les liens et la synergie entre ces processus individuellement.

Dans le présent chapitre, nous projetons de faire une analyse critique de la synergie obtenue en combinant deux POAs, les ultrasons (US) à 1700 kHz et le persulfate activé

thermiquement (PSAT). Les travaux publiés sur ce sujet sont très limités, particulièrement lorsque la sonolyse est réalisée à très haute fréquence. Ainsi, le procédé hybride US/PSAT est appliqué pour la dégradation du bleu de toluidine (BT), déjà traité par ultrasons seuls dans les chapitres III et 4. Nous essayons de montrer particulièrement comment les effets physiques et chimiques induits par les ultrasons affectent le mécanisme du couplage US/PSAT. Avant de procéder l'étude proprement dite, nous donnons d'abord un aperçu sur le procédé PSAT.

### 5.1. Persulfate activé thermiquement (PSAT)

Le persulfate activé thermiquement (PSAT) est un procédé d'oxydation avancé basé sur la génération et l'utilisation des radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) (Tsitonaki et al. 2010). Cette technique de traitement a permis de dégrader efficacement plusieurs polluants organiques, tels que des composés aromatiques (Huang et al. 2005; Zhao et al. 2013; Chen et al. 2016b), des produits pharmaceutiques (Chen et al. 2016a), des hydrocarbures chlorés (Taylor et al. 2003; Huang et al. 2005; Gu et al. 2011; Xu et al. 2014) et des colorants (Ghauch et al. 2012; Liang and Huang 2012). Sous l'action de la chaleur, la molécule de persulfate est brisée en deux molécules  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (Equation 5.1). Une fois généré, le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  peut attaquer les contaminants organiques ou être hydrolysé pour produire un radical hydroxyle ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) dans le milieu réactionnel (Merouani et al. 2017), selon les réactions (5.2) et (5.3). S'il existe un substrat (S) dans la solution, il va subir une attaque radicalaire selon les réactions (5.4) et (5.5).

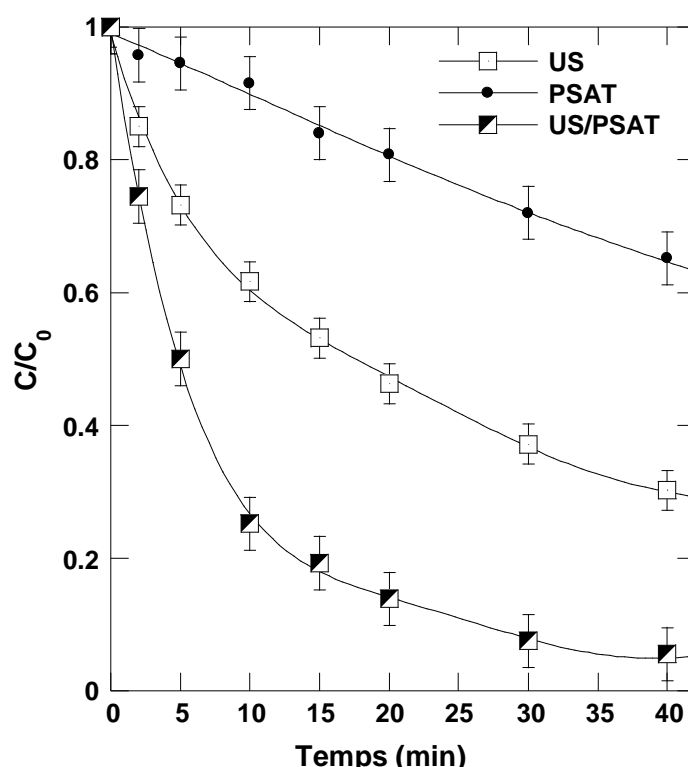


Les deux radicaux ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\bullet\text{OH}$ ) sont responsables de la dégradation des polluants organiques. Cependant, la prédominance de l'un ou de l'autre dépend du pH de la solution (Norman et al. 1970; Liang and Su 2009). Lorsque le pH dépasse 7, la conversion de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  en  $\bullet\text{OH}$  devient de plus en plus importante, car la constante de vitesse de la réaction (5.3) est élevée. Cependant, pour des valeurs de pH plus faibles,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est l'espèce radicalaire prédominante dans le mélange réactionnel (Fang et al. 2012).

### 5.2. Résultats et discussion

### 5.2.1. Efficacité du procédé sono-hybride US/PSAT

Des expériences préliminaires de dégradation utilisant les procédés US (1700 kHz, 15 W), PSAT et US/PSAT ont été menées à pH 6,5,  $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ , température  $50 \text{ °C}$  et une concentration initiale en persulfate  $[\text{PS}]_0 = 1,55 \text{ mM}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.1. Les deux procédés US et PSAT peuvent, séparément, dégrader le BT, mais le procédé hybride US/PSAT donne un meilleur rendement d'élimination. En effet, après 20 min, les ultrasons et le PSAT éliminent individuellement 53 % et 19 % respectivement, tandis le système combiné US/PSAT élimine 86 %. En outre, Après 10 min, le procédé combiné US/PSAT élimine 75% de substrat contre 46 % si on additionne les rendements obtenus par les deux procédés considérés individuellement. Par conséquent, le procédé hybride US/PSAT a augmenté l'efficacité d'élimination de 29 % et 14 % au bout de 10 et 20 min de traitement, respectivement, par rapport à la somme des rendements des deux procédés séparés. Par ailleurs, la vitesse initiale de dégradation (calculé par le rapport  $\Delta C/\Delta t$  après 5 minutes de traitement) est de  $0,054 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  pour le procédé PSAT,  $0,323 \text{ mgL}^{-1} \text{ min}^{-1}$



**Figure 5.1 :** Cinétique de dégradation du BT par les ultrasons (US), le persulfate activé thermiquement (PSAT) et le procédé sono-hybride US/PSAT (conditions : pH 6,5, température :  $50 \text{ °C}$ ,  $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{PS}]_0 = 1,5 \text{ mM}$ , fréquence : 1700kHz, puissance : 15 W).

pour le traitement sonochimique et de  $0,48 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  pour le procédé hybride US/PSAT. Ces résultats donnent un indice de synergie (*IS*) de 1,56 ; calculé par la relation suivante (Bekkouche et al. 2017) :

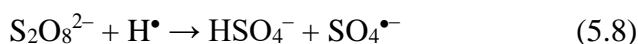
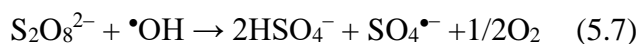
$$IS = \frac{r_{0,US/PSAT}}{r_{0,US} + r_{0,PSAT}} \quad (5.6)$$

où  $r_0$  est la vitesse initiale de dégradation.

Le bleu de toluidine qui est un colorant non volatil (pression de vapeur :  $1,03 \cdot 10^{-7} \text{ mmHg}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), très soluble dans l'eau (solubilité :  $38,2 \text{ g L}^{-1}$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Singh et al. 2008), ne peut pas pénétrer dans la bulle, par conséquent il est dégradé à l'extérieur de la bulle par réaction avec le radical  $\bullet\text{OH}$  (voir le chapitre III, paragraphe 3.2.2.1).

L'effet synergique résultant de la combinaison des ultrasons et du persulfate activé par la chaleur a été attribué aux avantages de la cavitation acoustique sur le persulfate et vice-versa. Ferkous et al. (2016) ont étudié la décomposition d'une solution de persulfate lors de la sonolyse du bleu noir naphthol à  $585 \text{ kHz}$ ,  $80 \text{ W}$  et  $25^\circ\text{C}$ . Ils ont constaté que les ultrasons peuvent activer efficacement le persulfate en radicaux sulfates et hydroxyles *via* deux voies principales :

- (i) Une partie des radicaux  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{H}\bullet$  générés par sonolyse réagit avec le persulfate en produisant des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  comme dans les réactions (5.7) et (5.8) (Li et al. 2013; Darsinou et al. 2015). Par cette action, le persulfate permet de réduire la vitesse de recombinaison des radicaux hydroxyles (Réaction 5.9), augmentant ainsi la concentration des radicaux dans la solution (Ferkous et al. 2016, 2017). Notons que  $\text{H}\bullet$  est un réducteur qui ne peut pas être directement impliqué dans le processus d'oxydation. De plus, les simulations numériques du chapitre III (paragraphe 3.2.1.3.) ont montré que, sous atmosphère d'air, la concentration des radicaux  $\text{H}\bullet$  est très faible par rapport à celle de  $\bullet\text{OH}$  et, par conséquent, le rôle de réaction (5.8) est insignifiant.
- (ii) Le persulfate peut également subir une rupture homolytique à l'interface bulle/solution par la chaleur générée lors de l'effondrement des bulles (Réaction 5.10) (Neppolian et al. 2010; Wei et al. 2017). La température à l'interface bulle/solution est estimée entre  $360$  et  $1900 \text{ K}$  (Suslick et al. 1999; Wei et al. 2017), donc largement importante par rapport à la température nécessaire pour l'activation du persulfate (généralement supérieure à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Les radicaux sulfates ainsi générés peuvent réagir avec l'eau pour produire plus de radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans la solution (Réaction. 5.2) (Jiang et al. 2013; Wei et al. 2017).

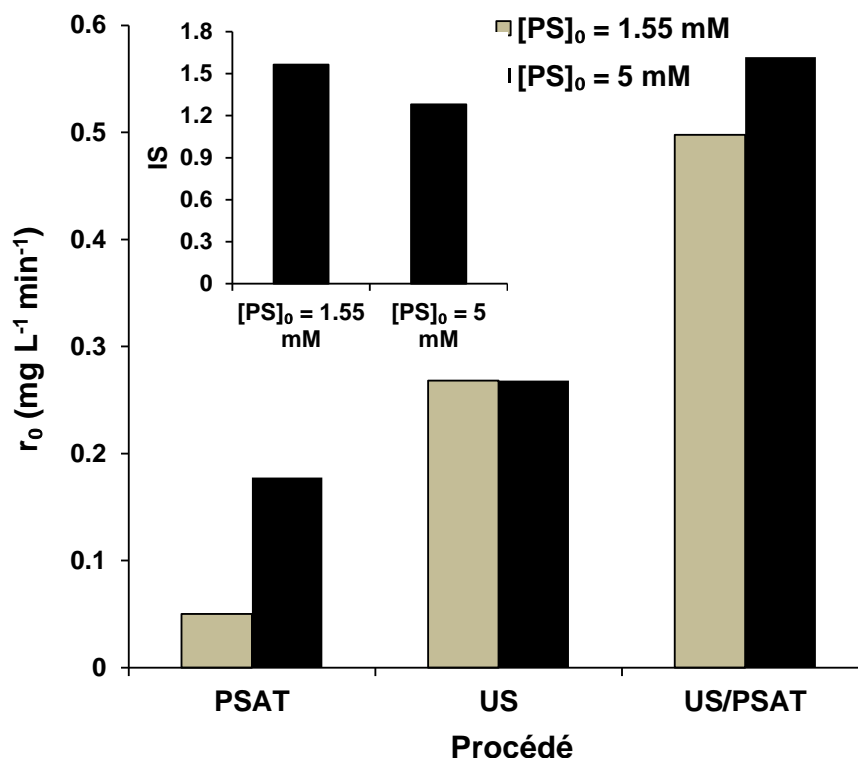


Par ailleurs, le persulfate de sodium est un sel qui peut augmenter la force ionique de la solution, cette dernière favorise la migration des molécules du colorant vers l'interface bulle/solution où la concentration de radicaux est élevée, ce qui a pour effet d'augmenter davantage la vitesse de dégradation. Cette action physique des sels est appelée '*salting-out effect*' (Ferkous et al. 2016; Boutamine et al. 2017). Simultanément, la présence de sels réduit la quantité de gaz dissous, par conséquent, la coalescence des bulles aussi. Il en résulte alors un plus grand nombre de bulles actives dans le milieu (Brotchie et al. 2010). En outre, Il est important de noter que la décomposition du persulfate n'altère pas ses actions physiques vis-à-vis de la cavitation acoustique, en effet, il a été confirmé que seule une faible proportion du persulfate se trouve décomposée soit par activation thermique (Xu et al. 2014) soit par activation sonolytique (Ferkous et al. 2017).

### 5.2.2. Influence de la concentration initiale du persulfate sur l'effet synergique

La dégradation du BT ( $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ) par les trois procédés (US, PSAT et US/PSAT) a été faite pour deux concentrations différentes de persulfate, 1,55 et 5 mM. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.2 sous forme de vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du persulfate. Le diagramme inséré dans cette figure montre l'influence de la concentration initiale du persulfate sur l'indice de synergie.

Pour les procédés PSAT et US/PSAT, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la dose du persulfate. Cette tendance est attribuée à la génération d'un flux plus élevé de radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sous l'action de l'activation thermique lorsque la concentration du persulfate est relativement élevée (Ferkous et al. 2017; Merouani et al. 2017). La décomposition thermique du persulfate a été étudiée par Gu et al. (Xu et al. 2014) lors de l'étude de la dégradation de 1,1,1-trichloroéthane en phase aqueuse. Leurs résultats montrent que la vitesse de décomposition du persulfate et celle de 1,1,1-trichloroéthane croît significativement avec l'augmentation de la concentration initiale de persulfate.

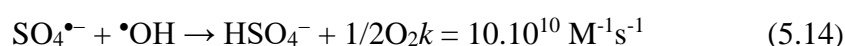
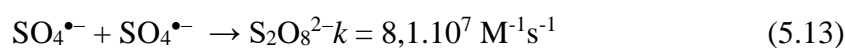
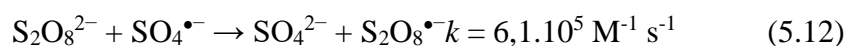
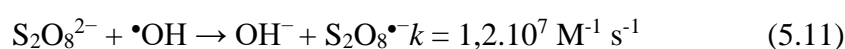


**Figure 5.2 :** Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction de la concentration initiale de persulfate (conditions : pH 6,5, température : 50 °C,  $C_0=5$  mg L<sup>-1</sup>,  $[PS]_0 = 1,5$  et 5 mM, fréquence =1700kHz, puissance acoustique = 15 W).

Des observations similaires ont été également rapportées pour la dégradation du bisphénol A et de la safranine O par le de persulfate activé par la chaleur (Olmez-hanci et al. 2013; Merouani et al. 2017). Cependant, la Figure 5.2 montre clairement que l'effet positif de l'augmentation de la concentration du persulfate est plus prononcé pour le procédé PSAT que pour le procédé US/PSAT.

Pour  $C_0 = 5$  mg L<sup>-1</sup>, l'interface bulle/solution est la zone préférable de la sonodégradation (voir le chapitre III, paragraphe 3.2.2.1). La présence d'une dose élevée de persulfate dans ce cas peut diminuer la concentration des radicaux dans la solution. Ferkous et al. (2017) ont rapporté deux réactions parasites consommant les radicaux  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  à fortes concentrations de persulfate (Réactions 5.11 et 5.12). De plus, la conversion rapide du radical hydroxyle en radical sulfate par la réaction (5.7) n'aide pas le processus de dégradation car le potentiel d'oxydation du radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (2.6 V) est inférieur à celui du radical  $\bullet\text{OH}$  (2.8 V). L'effet inhibiteur du persulfate à forte concentration vis-à-vis de l'effet synergique peut également être associé à l'importance des réactions de recombinaison radicalaire. Une concentration élevée des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  peut être générée pour une dose élevée de persulfate,

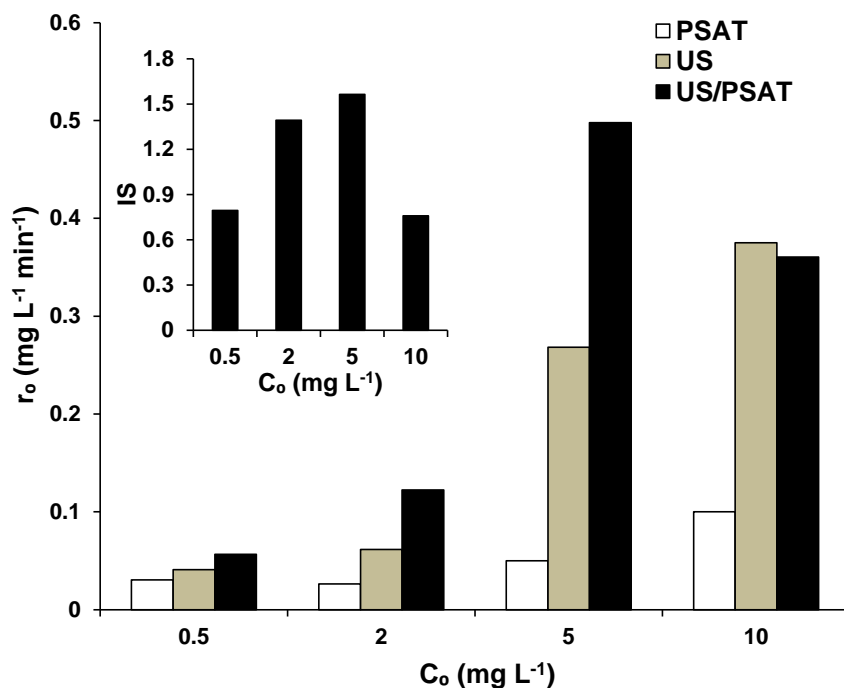
mais la recombinaison radical-radical (Réactions 5.13 et 5.14) se produit avec un rythme plus rapide que les réactions des radicaux avec le substrat organique (Ferkous et al. 2017). En effet, la constante de vitesse de la réaction du radical sulfate avec les colorants azoïques est de l'ordre de  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Ferkous et al. 2017; Merouani et al. 2017). Par conséquent, la recombinaison des radicaux libres via les réactions 5.13 et 5.14 sera beaucoup plus rapide que les réactions de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\bullet\text{OH}$  avec le colorant. Ce scénario a été également rapporté par Ferkous et al. (Ferkous et al. 2016, 2017) pour la sono-activation du persulfate appliquée à la dégradation du bleu noir naphtol pour diverses fréquences ultrasonore. Ghodbane et al. (2017) ont également signalé ce même phénomène lors de la dégradation de l'acide bleu 25 par le procédé UV/persulfate.



### 5.2.3. Influence de la concentration initiale du colorant sur l'effet synergique

Des expériences de dégradation utilisant  $[\text{PS}]_0 = 1,55 \text{ mM}$  ont été réalisées pour les trois systèmes à  $50^\circ\text{C}$  et diverses concentrations initiales du BT ( $0,5, 2, 5$  et  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). La Figure 5.3 illustre les résultats sous forme de vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du colorant.

Pour la sonolyse et le PSAT seuls, la vitesse initiale de dégradation augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant  $C_0$ . En revanche, pour le système combiné,  $r_0$  augmente avec  $C_0$  jusqu'à  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , puis est ralentie au-delà. Pratiquement, la vitesse de dégradation  $r_0$  suit l'ordre suivant :  $\text{PSAT} < \text{US} < \text{US/PSAT}$ , sauf pour  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  où celle de US dépasse celle du procédé hybride. L'indice de synergie, indiqué sur le diagramme inséré dans de la Figure 5.3, reflète le fait que la synergie ne peut se produire que pour des concentrations initiales  $C_0$  modérées en BT, de  $2$  à  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , où des indices de synergie de  $1,4$  et  $1,56$  ont été enregistrés. Pour des concentrations inférieures ou égale à  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  et supérieures ou égales à  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , une synergie négative a été enregistrée ( $\text{SI} \sim 0,8 < 1$ ).



**Figure 5.3 :** Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction de la concentration initiale du TB (conditions : pH 6,5, température : 50 °C,  $C_0=0.5-10$  mg L<sup>-1</sup>,  $[PS]_0 = 1,5$  mM, fréquence =1700kHz, puissance acoustique = 15 W).

Pour le traitement sonochimique seul, l'augmentation de la concentration initiale du polluant déplace la zone de réaction de la solution vers l'interface bulle/solution (Okitsu et al. 2005; Merouani et al. 2010; Guzman-Duque et al. 2011; Moumeni et al. 2012; Dalhatou et al. 2015; Ferkous et al. 2015; Okitsu et al. 2015; Taamallah et al. 2016; Boutamine et al. 2017; Hamdaoui and Merouani 2017). Comme nous l'avons indiqué précédemment, le flux de radicaux provenant de l'intérieur de la bulle est beaucoup plus élevé dans la région interfaciale que dans la solution (cette dernière ne reçoit que ~10% des oxydants générés (Merouani et al. 2010)). Par conséquent, la fraction des  $\bullet OH$  piégée par les molécules du colorant augmente, ce qui conduit à une vitesse de dégradation plus élevée (voir plus de détail dans le chapitre III, paragraphe 3.2.2.1). En revanche, à pH 6,5, le  $SO_4^{\bullet-}$  est le radical prédominant dans le système PSAT (Fang et al. 2012). La concentration des radicaux sulfate générée lors la décomposition thermique du persulfate est en général constante pour une concentration fixe du persulfate (Merouani et al. 2017). Par conséquent, l'augmentation de la concentration du BT peut augmenter la probabilité de rencontre entre les radicaux et les molécules du colorant, accélérant ainsi la vitesse de dégradation (Merouani et al. 2017).

Dans le procédé sono-hybride,  $SO_4^{\bullet-}$  et  $\bullet OH$  coexistent à l'interface bulle/solution et dans la solution aqueuse. Ces espèces travaillent ensemble pour rendre la dégradation plus

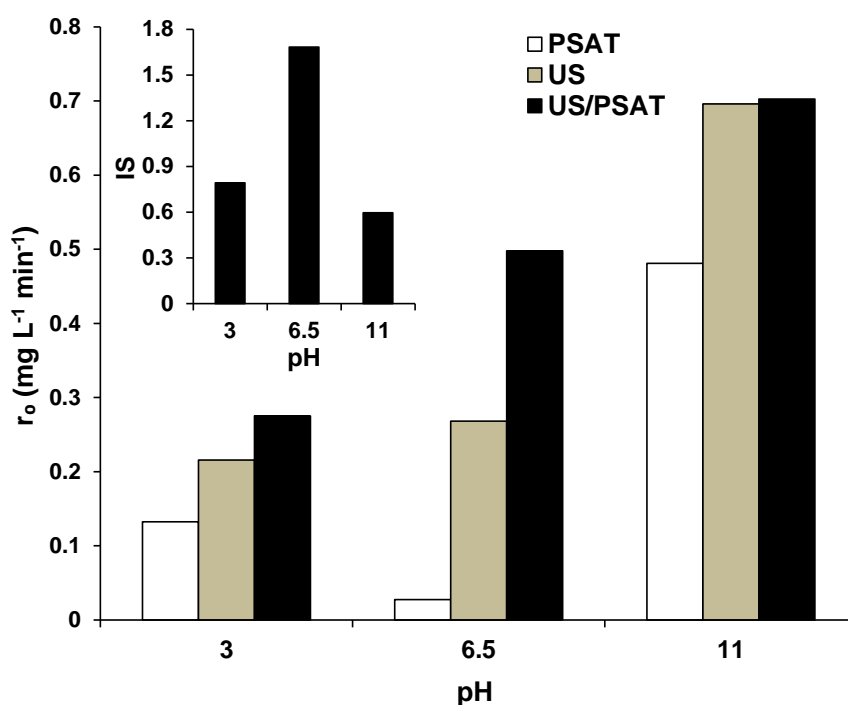


rapide que les procédés individuels. Cependant, la Figure 4.3 montre certaines limites pour l'effet synergique. Pour  $C_0 = 0,5$  et  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , aucune synergie n'a été enregistrée et le procédé PSAT affecte négativement le processus sonolytique. La zone de réaction pour une faible concentration du colorant ( $0,5 \text{ mM}$ ) est le cœur de la solution (chapitre III, paragraphe 3.2.2.1). Les radicaux sulfates générés par l'activation acoustique du persulfate (Réaction. 5.7) sont principalement localisés dans la zone interfaciale des bulles acoustiques, loin des molécules de BT. Par conséquent, l'auto-recombinaison des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (Réaction 5.13) prédomine leur réaction avec les molécules du substrat (Equation 5.4), limitant ainsi l'avantage du processus sono-hybride. Inversement, pour une concentration de substrat plus élevée, soit  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , le BT est fortement dégradé à l'interface bulle/solution et, par conséquent, une forte compétition entre la réaction du persulfate avec les  $\bullet\text{OH}$ , pour générer les radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (Réaction. 5.7), et la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles peut se produire, limitant ainsi la vitesse de formation des radicaux  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . Par conséquent, le système hybride peut ne pas être synergétique.

#### **5.2.4. Influence du pH sur l'effet synergique**

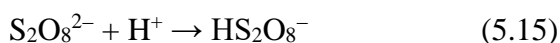
L'effet du pH initial de la solution sur la dégradation du BT par ultrasons, PSAT et leur combinaison a été étudié pour des pH de 3, 6,5 et 11. Pour toutes les expériences, la température du liquide et la concentration initiale du persulfate est de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1.55 \text{ mM}$ , respectivement. Les résultats obtenus sont portés sur la Figures 5.4. La vitesse de dégradation par ultrasons et par le procédé sono-hybride augmente de façon significative avec l'augmentation du pH, sauf pour le procédé PSAT ou un pH neutre produit la vitesse de dégradation la plus faible.

Dans les procédés basés sur l'activation thermique du persulfate, le pH de la solution affecte directement la distribution des radicaux. Liang et Su (2009) ont étudié les espèces radicalaires actives dans le system PSAT pour différents pH. Ils ont trouvé que  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est le radical prédominant pour des pH inférieurs à 7 ;  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\bullet\text{OH}$  coexistent à pH neutre tandis que  $\bullet\text{OH}$  est le radical prédominant pour des pH supérieurs à 9. Cette distribution a été également confirmé par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique et par des simulation numériques (Norman et al. 1970; Fang et al. 2012). Par conséquent, la dégradation rapide du BT par le PSAT et le procédé sono-hybride à pH basique s'est produit principalement en raison de l'implication directe du radical hydroxyle. De plus, le pH basique peut également activer le persulfate en radicaux libres (Furman et al. 2010), ce qui implique



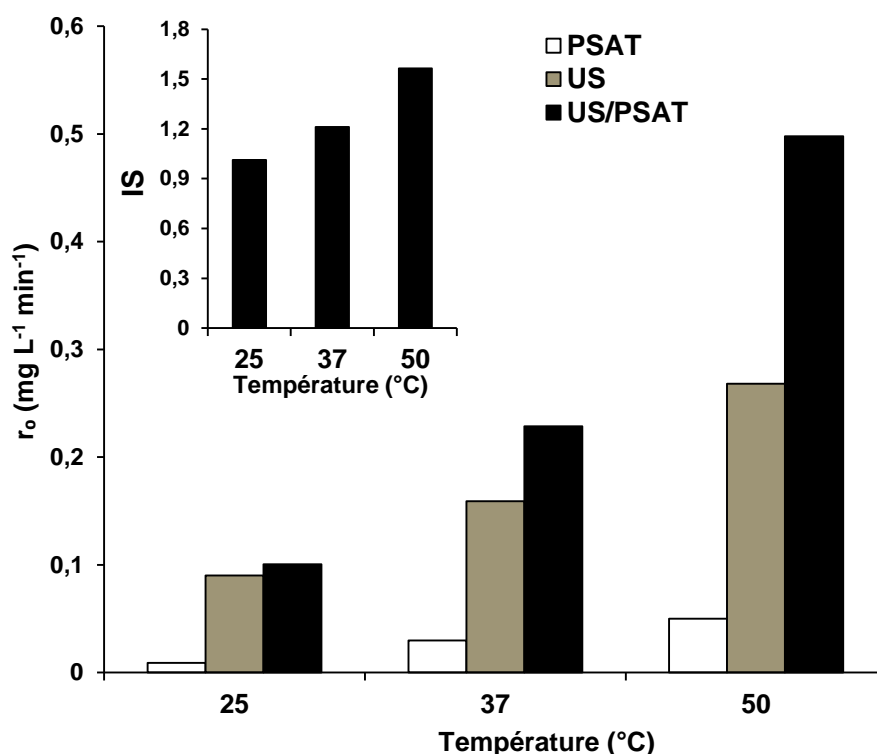
**Figure 5.4 :** Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction du pH initial des solutions (conditions : pH 3–11, température : 50 °C,  $C_0=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{PS}]_0 = 1,5 \text{ mM}$ , fréquence =1700kHz, puissance acoustique = 15 W).

que le milieu alcalin assure une concentration plus élevée d'espèces actives dans la solution. On observe également que la vitesse de dégradation à pH 3 pour le system PSAT est supérieure à celle observée à pH 6,5. Ceci est en effet due à la contribution des protons dans l'activation du persulfate *via* les réactions 5.15 et 5.16 (Gu et al. 2011; Chen et al. 2016a).



### 5.2.5. Influence de la température du liquide sur l'effet synergique

L'influence de la température du liquide (25, 37 et 50 °C) sur l'effet synergique résultant de l'application du procédé sono-hybride US/PSAT à la dégradation du BT ( $C_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ) à 50 °C et pH 6.5 a été examiné pour  $[\text{PS}]_0 = 1,55 \text{ mM}$ . Les résultats obtenus sont portés sur la Figure 5.5 sous forme de vitesse initiale de dégradation et indice de synergie en fonction de la température. Pour les trois procédés, la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la température en suivant l'ordre US/PSAT > US > PSAT. De plus, l'effet synergique est plus notable à 50 °C où l'indice de synergie est de 1,56 contre 1,21 pour 37 °C et 1 pour 25 °C.



**Figure 5.5 :** Vitesse initiale de dégradation ( $r_0$ ) et indice de synergie (IS) en fonction de la température du liquide (conditions : pH = 6,5, température : 25–50 °C,  $C_0=5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{PS}]_0 = 1,5 \text{ mM}$ , fréquence =1700kHz, puissance acoustique = 15 W).

L'augmentation de la température du liquide permet d'augmenter le nombre de bulles actives comme nous l'avons confirmé dans le chapitre III, paragraphe 3.2.1.5. De ce fait, les températures élevées améliorent la vitesse de production des radicaux hydroxyles (voire également paragraphe 3.2.2.4 du chapitre III) dans les systèmes US et US/PSAT. Simultanément, la température du liquide est le facteur principal d'activation du persulfate en solution aqueuse, et toutes les données rapportées dans la littérature ont démontré que des vitesses de dégradation plus élevées ont été observées en augmentant la température du liquide (Taylor et al. 2003; Huang et al. 2005; Gu et al. 2011; Xu et al. 2014). En conclusion, le procédé sono-hybride est très synergique à hautes températures.

## Conclusion

Cette étude présente une analyse de différents paramètres opératoires influençant l'effet synergique résultant de la combinaison des ultrasons à très haute fréquence (1700 kHz) et du persulfate activé thermiquement (PSAT) vis-à-vis la dégradation du bleu de toluidine (BT) en solution aqueuses. La contribution majeure des ultrasons et de la cavitation dans le processus sono-hybride semble être chimique. Le couplage de la sonolyse avec le PSAT permet d'obtenir une synergie à pH neutre. En milieu acide, la cavitation acoustique est le processus dominant dans le système combiné, tandis qu'en milieu fortement basique, le processus PSAT est le processus qui contrôle le processus sono-hybride. Les meilleures synergies ont été observées à température élevée, dans laquelle le processus était contrôlé par les deux procédés. Une température plus élevée garantit un plus grand nombre de bulles avec un taux plus élevé de décomposition du persulfate dans le milieu aqueux et la région interfaciale des bulles. Des concentrations initiales modérées de persulfate et de polluants produisent les meilleurs effets synergiques. Une concentration plus faible ou plus élevée du polluant produit une synergie négative. Une dose plus élevée de persulfate induit un taux plus élevé de recombinaison radicalaire plutôt que la réaction radical-substrat. De plus, la conversion complète des  $\bullet\text{OH}$  en  $\text{SO}_4\bullet^-$  dans la région interfaciale des bulles réduit l'effet bénéfique du système hybride car le radical sulfate a un potentiel d'oxydation moins faible que celui du radical hydroxyle.

Dans l'ensemble, la présente étude a tenté d'identifier les liens entre les différents mécanismes intervenant lors du couplage des ultrasons à 1700 kHz et du PSAT. Il s'avère que la synergie entre les mécanismes n'est pas toujours possible. Une autre observation notable tirée à partir de la présente étude est que la synergie est dépendante des conditions opératoires.

## **Références**

- Adeuyi YG (2001) Sonochemistry : environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40:4681–4715. doi: 10.1021/ie010096l
- Babuponnusami A, Muthukumar K (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:557–572. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011
- Bekkouche S, Bouhelassa M, Ben A, et al (2017) Synergy between solar photocatalysis and high frequency sonolysis toward the degradation of organic pollutants in aqueous phase – case of phenol. 20146:1–8. doi: 10.5004/dwt.2017.20146
- Boutamine Z, Merouani S, Hamdaoui O (2017) Sonochemical degradation of Basic Red 29 in aqueous media. *Turkish Journal of Chemistry* 41:99–115. doi: 10.3906/kim-1603-82
- Brotchie A, Statham T, Zhou M, et al (2010) Acoustic Bubble Sizes, Coalescence, and Sonochemical Activity in Aqueous Electrolyte Solutions Saturated with Different Gases. *Langmuir* 26:12690–12695. doi: 10.1021/la1017104
- Chadi NE, Merouani S, Hamdaoui O (2018a) Characterization and application of a 1700 kHz-acoustic cavitation field for water decontamination : a case study with toluidine blue. *Applied Water Science* 8:160:1–11. doi: 10.1007/s13201-018-0809-4
- Chadi NE, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2018b) New aspect of the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of nonvolatile organic pollutants in aqueous media. *Separation and Purification Technology* 200:68–74. doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.047
- Chakma S, Moholkar VS (2014) Investigations in synergism of hybrid advanced oxidation processes with combinations of sonolysis + fenton process + UV for degradation of bisphenol A. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53:6855–6865. doi: 10.1021/ie500474f
- Chakma S, Moholkar VS (2015) Intensification of wastewater Treatment using sono-hybrid processes : an overview of mechanistic synergism. *Indian Chemical Engineer* 57:1–23. doi: 10.1080/00194506.2015.1026948
- Chen J, Qian Y, Liu H, Huang T (2016a) Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO. *Environmental Science and Pollution Research* 23:3824–3833. doi: 10.1007/s11356-015-5630-0
- Chen X, Murugananthan M, Zhang Y (2016b) Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system. *Chemical Engineering Journal* 283:1357–1365. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.107

- Coledam DAC, Sánchez-Montes I, Silva BF, Aquino JM (2018) On the performance of HOCl/Fe<sup>2+</sup>, HOCl/Fe<sup>2+</sup>/UVA, and HOCl/UVC processes using in situ electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram. *Applied Catalysis B: Environmental* 227:170–177. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.072
- Dalhatou S, Pétrier C, Laminsi S, Baup S (2015) Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye: influence of parameters and effect of mineral ions. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12:35–44. doi: 10.1007/s13762-013-0432-8
- Darsinou B, Frontistis Z, Antonopoulou M, et al (2015) Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature. *Chemical Engineering Journal* 280:623–633. doi: 10.1016/j.cej.2015.06.061
- Deng Y, Zhao R (2015) Advanced Oxidation Processes ( AOPs ) in Wastewater Treatment. 167–176. doi: 10.1007/s40726-015-0015-z
- Dewil R, Mantzavinos D, Poulios I, Rodrigo MA (2017) New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management* 195:93–99. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010
- Fang GD, Dionysiou DD, Wang Y, et al (2012) Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 227–228:394–401. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.074
- Ferkous H, Hamdaoui O, Merouani S (2015) Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters. *Ultrasonics Sonochemistry* 26:40–47. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.03.013
- Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz: Effects of salts, complex matrices and persulfate. *Journal of Water Process Engineering* 9:67–77. doi: 10.1016/j.str.2014.12.012
- Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O, Pétrier C (2017) Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation. *Ultrasonics Sonochemistry* 34:580–587. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.027
- Furman OS, Teel AL, Watts RJ (2010) Mechanism of base activation of persulfate. *Environmental Science and Technology* 44:6423–6428. doi: 10.1021/es1013714
- Ghauch A, Tuqan AM, Kibbi N, Geryes S (2012) Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 213:259–271. doi: 10.1016/j.cej.2012.09.122
- Ghodbane H, Hamdaoui O, Merouani S (2017) Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K2S2O8 process: Effect of salts and environmental matrix. *Desalination and Water*

- Treatment 74:395–401. doi: 10.5004/dwt.2017.20612
- Gogate PR, Mededovic-Thagard S, McGuire D, et al (2014) Hybrid reactor based on combined cavitation and ozonation: From concept to practical reality. Elsevier B.V.
- Gu X, Lu S, Li L, et al (2011) Oxidation of 1, 1, 1-Trichloroethane Stimulated by Thermally Activated Persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50:11029–11036. doi: 10.1021/ie201059x
- Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarin C, et al (2011) Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 18:440–446. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.019
- Hamdaoui O, Merouani S (2017) Ultrasonic destruction of acid Orange 7 : Effect of humic acid, surfactants and complex matrices. *Water Environment Research* 89:250–259. doi: 10.2175/106143016X14798353399539
- Huang K, Zhao Z, Hoag GE, et al (2005) Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 61:551–560. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.032
- Jiang X, Wu Y, Wang P (2013) Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. 4947–4953. doi: 10.1007/s11356-013-1468-5
- Li B, Li L, Lin K, et al (2013) Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry* 20:855–863. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.11.014
- Liang C, Huang S (2012) Kinetic model for sulfate/hydroxyl radical oxidation of methylene blue in a thermally-activated persulfate system at various pH and temperatures. *Sustainable and Environment Research* 22:199–208.
- Liang C, Su HW (2009) Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48:5558–5562. doi: 10.1021/ie9002848
- Mahamuni NN, Adewuyi YG (2010) Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* 17:990–1003. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005
- Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2017) Degradation of Safranin O by thermally activated persulfate in the presence of mineral and organic additives : impact of environmental matrices. *Desalination and Water Treatment* 75:202–212. doi: 10.5004/dwt.2017.20404
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010) Sonochemical degradation of Rhodamine

- B in aqueous phase: Effects of additives. *Chemical Engineering Journal* 158:550–557. doi: 10.1016/j.cej.2010.01.048
- Moumeni O, Hamdaoui O, Pétrier C (2012) Sonochemical degradation of malachite green in water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 62:47–53. doi: 10.1016/j.cep.2012.09.011
- Neppolian B, Doronila A, Ashokkumar M (2010) Sonochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent. *Water Research* 44:3687–3695. doi: 10.1016/j.watres.2010.04.003
- Norman ROC, Storey PM, West PR (1970) Electron spin resonance studies. Part XXV reaction of sulfate radical anions with organic compounds. *Journal of the Chemical Society, Section B: Physical organics* 1087–1095.
- Okitsu K, Iwasaki K, Yobiko Y, et al (2005) 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. *Ultrasonics Sonochemistry* 12:255–262. doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.038
- Okitsu K, Nanzai B, Thangavadivel K (2015) Sonochemical Degradation of Aromatic Compounds , Surfactants , and Dyes in Aqueous Solutions. In: M. Ashokkumar (ed) *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer Science+Business Media Singapore, Singapore, pp 1–28, doi: 10.1007/978-981-287-470-2\_57-1
- Olmez-hanci T, Arslan-alaton I, Genc B (2013) Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity. *Journal of Hazardous Materials* 1–8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.032
- Parsons S (2004) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing., London, UK
- Singh HK, Saquib M, Haque MM, Muneer M (2008) Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions. *Chemical Engineering Journal* 136:77–81. doi: 10.1016/j.cej.2007.05.009
- Stefan MI (2017) *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*. IWA Publishing, London, UK
- Suslick KS, Didenko Y, Fang M. MM, et al (1999) Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 357:335–353. doi: 10.1098/rsta.1999.0330
- Taamallah A, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonochemical degradation of basic fuchsin in water. *Desalination and Water Treatment* 57:27314–27330. doi: 10.1080/19443994.



2016.1168320

- Tarr MA (2003) Chemical degradation methods for wastes and pollutants. Mark Dekker, Inc., New York
- Taylor P, Liang CJ, Bruell CJ, et al (2003) Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamination* 12:207–228. doi: 10.1080/713610970
- Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al (2010) In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate : A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40:37–41. doi: 10.1080/10643380802039303
- W.M. Latimer (1952) Oxidation potentials. Prentice-Hall, Engewood Cliffs
- Wang JL, Xu LJ (2012) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42:251–325. doi: 10.1080/10643389.2010.507698
- Wei Z, Villamena FA, Weavers LK (2017) Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An in Situ EPR Spin Trapping Study. *Environmental Science and Technology* 51:3410–3417. doi: 10.1021/acs.est.6b05392
- Xiong X, Wang B, Zhu W, et al (2018) A Review on Ultrasonic Catalytic Microbubbles Ozonation Processes: Properties, Hydroxyl Radicals Generation Pathway and Potential in Application. *Catalysts* 9:10. doi: 10.3390/catal9010010
- Xu M, Gu X, Lu S, et al (2014) Role of reactive oxygen species for 1,1,1-trichloroethane degradation in a thermally activated persulfate system. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53:1056–1063. doi: dx.doi.org/10.1021/ie403689d
- Zhao D, Liao X, Yan X, et al (2013) Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials* 254–255:228–235. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.056

## CHAPITRE VI

### **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/PERIODATE : UN NOUVEAU PROCEDE D'OXYDATION AVANCÉ POUR LA DEGRADATION DES POLLUANTS ORGANIQUES REFRACTAIRES EN SOLUTIONS AQUEUSES <sup>1,2</sup>**

**Aperçu :** Cette partie présente un procédé novateur d'oxydation constitué par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ce dernier peut être très efficace pour le traitement des eaux usées. La réaction entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le periodate génère de nombreux oxydants, oxygénés (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) et iodés (IO<sub>4</sub><sup>•</sup>, IO<sub>3</sub><sup>•</sup>), capables d'oxyder rapidement toute matière organique en solutions aqueuses. Des expériences menées dans des conditions ambiantes avec le bleu de toluidine (BT), comme polluant modèle, ont montré que 98% du BT et 73 % du carbone organique total (COT) ont été éliminés après seulement 1 min de traitement avec un rapport molaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:IO<sub>4</sub><sup>-</sup> égal à 10. L'étude présente également la sensibilité du procédé aux : (i) paramètres opératoires, (ii) additifs organiques et minéraux et (iii) matrices naturelles.

#### **Introduction**

Au cours des dernières décennies, la pollution des eaux par des quantités importantes de substances organiques et inorganiques présentant des risques connus ou inconnus pour la faune aquatique et la santé humaine s'est considérablement accrue, principalement en raison des activités anthropiques (industries, transport, électricité, usage massif de pesticides...) aggravées par une croissance démographique effrénée durant le vingtième siècle (Stefan 2017). Environ deux millions de tonnes d'eaux usées de déchets agricoles et industriels sont déversés chaque jour dans les cours municipaux d'eau du monde entier (Stefan 2017). Il est extrêmement important d'éliminer ces résidus d'une manière appropriée et de développer des technologies modernes, efficaces, rentables et respectueuses de l'environnement pour la remédiation des eaux usées contre les pathogènes microbiens et les contaminants chimiques afin de garantir la salubrité de l'eau potable.

En raison de la stabilité chimique élevée et/ou de la faible biodégradabilité de la plupart des contaminants de l'eau, une nouvelle voie possible pour éliminer les polluants

<sup>1</sup> N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environmental Science: Water Research and Technology*. 5 (2019) 1113–1123. doi: 10.1039/c9ew00147f. Journal impact factor: 4.195 (2019 journal citation reports, Clarivate Analytics).

<sup>2</sup> N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, M. Ashokkumar, Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>-advanced oxidation process, *Environmental Science: Water Research and Technology*. 5 (2019) 1985–1992, doi: 10.1039/c9ew00329k. Journal impact factor: 4.195 (2019 journal citation reports, Clarivate Analytics).

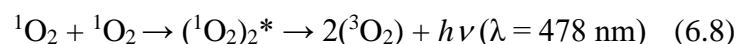
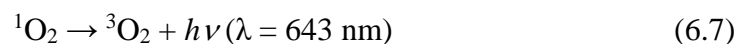
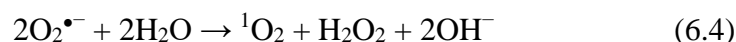
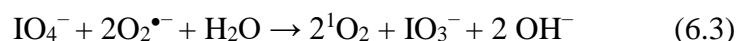
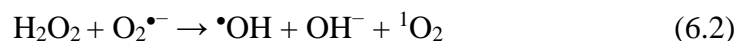
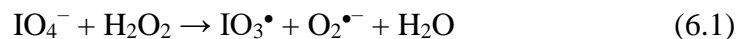
organiques des eaux usées est l'utilisation des procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés ont été largement reconnus comme traitements très efficaces pour les eaux usées récalcitrantes ou utilisés comme prétraitement pour convertir les polluants réfractaires en composés à chaînes courtes qui peuvent ensuite être traités par des méthodes biologiques conventionnelles. Les POA génèrent des radicaux libres réactifs, à savoir  $\bullet\text{OH}$  ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) ou  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  ( $E^0 = 2,6 \text{ V}$ ), qui sont non sélectifs et hautement réactifs envers la plupart des polluants organiques (Stefan 2017; Ameta and Ameta 2018). UV/periodate est un autre POA qui est en cours d'exploration (Chia et al. 2004; Tang and Weavers 2008; Lee et al. 2014; Ghodbane and Hamdaoui 2016; Bendjama et al. 2018). Ce procédé génère un certain nombre d'espèces réactives, notamment :  $\bullet\text{OH}$ ,  $^3\text{O}(\text{P})$ ,  $\text{IO}_3^{\bullet}$  et  $\text{IO}_4^{\bullet}$ . Cependant,  $\text{IO}_3^{\bullet}$  s'est avéré être l'espèce dominante impliquée dans la dégradation de plusieurs contaminants (Chia et al. 2004; Tang and Weavers 2008; Lee et al. 2014; Ghodbane and Hamdaoui 2016; Bendjama et al. 2018). Le même constat a été rapporté par Li et al. (2016, 2017) qui ont étudié l'activation du periodate par le charbon actif en grains pour la décoloration de l'acide orange 7.

Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate est un système chimiluminescent largement utilisé pour la détermination directe d'une gamme de substrats dans des matrices complexes (par exemple, le naproxène dans des comprimés et dans des échantillons d'urine humaine (Du et al. 2010), la naphazoline dans des produits pharmaceutiques (Iranifam and Sorouraddin 2014), l'acide tannique dans des eaux usées industrielles (Xie and Li 2010), le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) dans les détergents (Zhang and Chen 2000) et le pyrogallol et l'acide gallique dans des échantillons naturels (Shah et al. 2016)). Les bandes de chimiluminescence (CL) apparaissent lorsque  $\text{IO}_4^-$  réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour donner  $\text{IO}_3^-$  et  $^1\text{O}_2$  (Evans and Upton 1985; Xie and Li 2010), selon différentes voies de production et d'utilisation des espèces réactives  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\bullet\text{OH}$  et  $^1\text{O}_2$  (Shah et al. 2016). Le mécanisme suivant a été récemment rapporté par Shah et al. (Shah et al. 2016), qui ont étudié en détail la CL générée par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate en présence et en l'absence de nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CDs) et à la soude caustique. Initialement, le  $\text{IO}_4^-$  réagit avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour produire  $\text{O}_2^{\bullet-}$  et  $\text{IO}_3^{\bullet}$  (Réaction 6.1)<sup>2</sup>, qui est ensuite suivi par des réactions secondaires impliquant les composés parents : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et  $\text{IO}_4^-$  réagissent avec  $\text{O}_2^{\bullet-}$  pour générer le radical hydroxyle ( $\bullet\text{OH}$ ) et l'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ )

---

<sup>2</sup>Cette réaction n'apas été équilibrée dans les travaux rapportés par shah et al. (Shah et al. 2016) et l'équation donnée ici est la plus correcte (voir les références (Evans and Upton 1985; Lin et al. 2013; Lis and Kaczmarek 2013).

avec libération des ions iodate (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Réactions 6.2 et 6.3)<sup>3</sup>. La recombinaison des radicaux libres (Réactions 6.4-6.6) pourrait alors avoir lieu pour produire plus d'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> qui, par combinaison, génère des paires moléculaires d'oxygène excité (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Finalement, le <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et le (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>\*</sup> peuvent se stabiliser en émettant une lumière ultra-faible de longueurs d'ondes maximales de 643 ou 478 nm (Réactions 6.7 et 6.8).

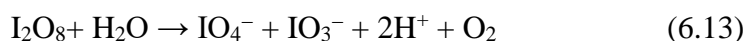
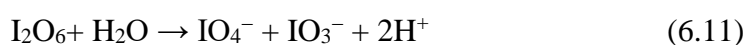


La génération des radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et •OH et d'<sup>1</sup>O<sub>2</sub> a été confirmée par spectroscopie RPE (résonance paramagnétique électronique) en utilisant TEMP (6,6-tétraméthyl 1-4-pipéridine) comme piègeur de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N -oxisde) pour détecter la production de DMPO-•OH et DMPO-O<sub>2</sub><sup>•-</sup> dans le système étudié (Shah et al. 2016). D'autres épreuves de la formation de O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ont été également fournies par d'autres piègeur chimiques spécifiques tels que les alcools (Shah et al. 2016).

D'autre part, toutes les études menées sur les réactions de CL à base de periodate montre que le radical IO<sub>3</sub><sup>•</sup> ne joue pas un rôle significatif dans ce phénomène (Du et al. 2010; Xie and Li 2010; Huang and Lin 2011; Shah et al. 2016). Cependant, des progrès récents dans les POA ont montré que ce radical pouvait dégrader certains substrats organiques avec une vitesse comparable à celle du radical hydroxyle (Weavers et al. 1997; Chia et al. 2004; Lee and Yoon 2004; Tang and Weavers 2008; Lee et al. 2014; Bendjama et al. 2018). Les réactions les plus importantes qui peuvent être induites par le radical IO<sub>3</sub><sup>•</sup> lorsqu'il se forme dans des systèmes aqueux ont été récemment revues par Bendjama et al (Bendjama et al. 2018), lors de l'étude de la dégradation du noir de chlorazol dans l'eau de mer par le procédé UV/periodate. Le IO<sub>3</sub><sup>•</sup> peut réagir rapidement avec le periodate pour générer des radicaux periodyles (IO<sub>4</sub><sup>•</sup>) et des ions iodates (Réaction 6.9,  $k_9 = (2-7) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Chia et al. 2004)) ou

<sup>3</sup> Dans l'équation 6.2, le <sup>1</sup>O<sub>2</sub> est le produit correct (Adam et al. 2005), plutôt que l'O<sub>2</sub> rapporté par Shah et al. (Shah et al. 2016).

se recombinaient avec lui-même pour former le I<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Réaction 6.10,  $k_{10} = 7,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Barat et al. 1982)), qui est instable et se décompose en libérant IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon la Réaction 6.11,  $k_{11} = 4,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tang and Weavers 2007). IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup> peuvent également être régénérés par la dimérisation des radicaux IO<sub>4</sub><sup>•</sup> comme dans la Réaction 6.12 et la Réaction 6.13 ( $k_{13} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tang and Weavers 2007)). De plus, la réaction entre IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et •OH (Réaction 6.14) est possible car cette réaction est caractérisée par une constante de vitesse élevée ( $k_{14} = 4,5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Barat et al. 1971).



Globalement, d'après les Réactions (6.1-6.14), il semble que le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate pourrait être une source potentielle de multiples radicaux, qui peuvent être classés en deux catégories: (i) espèces réactives oxygénées (ERO), comprenant O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et (ii) espèces réactives iodées (ERI) comprenant des radicaux IO<sub>3</sub><sup>•</sup> et IO<sub>4</sub><sup>•</sup>. Par conséquent, l'application de ce procédé ne peut pas être limitée en tant que capteur chemiluminescent pour la détection de composés spécifiques, mais elle pourrait être étendue au traitement des eaux comme procédé POA, en raison des nombreux radicaux générés. Fait surprenant, à notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature des travaux montrant l'aspect applicatif de ce procédé dans le traitement des eaux en tant que POA.

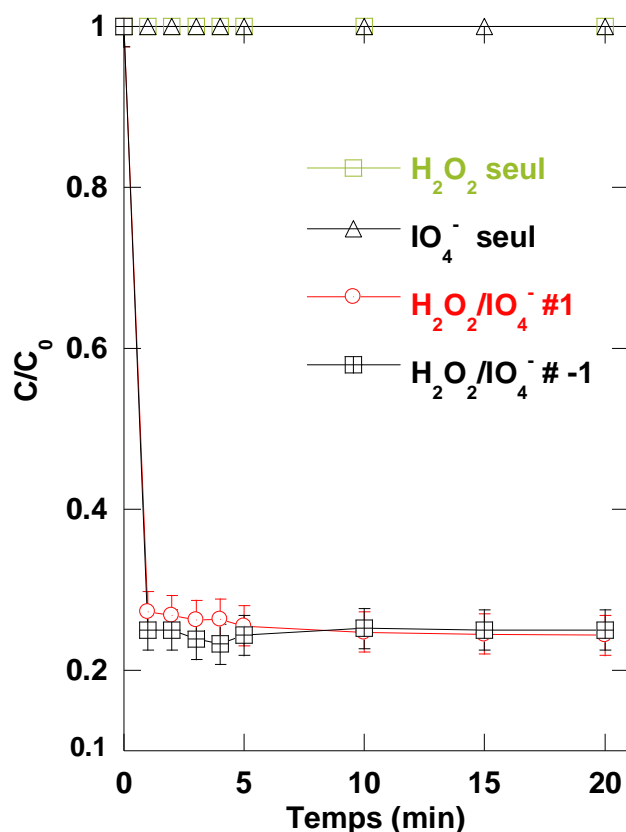
L'objectif principal du présent travail est donc de vérifier l'applicabilité du système réactionnel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate comme nouveau POA pour la dégradation des contaminants organiques de l'eau. Des expériences ont été menées en mode batch avec des solutions aérées de bleu de toluidine (BT), choisi comme substrat modèle. Le BT est un colorant phénothiazinique largement utilisé dans des domaines comme la médecine, les textiles et la biotechnologie (Neelakandeswari et al. 2011; Sridharan and Shankar 2012). Il a été constaté qu'il a un effet mutagène et une interaction toxique avec l'ADN (l'acide désoxyribonucléique) et l'ARN (l'acide ribonucléique) (Chi et al. 2010). Ainsi, toute présence de ce colorant dans les eaux usées aurait des effets nocifs sur la vie aquatique et la santé humaine. L'efficacité du procédé exploré vis-à-vis la dégradation du BT a été évaluée pour

plusieurs conditions opératoires, différents additives organiques et minéraux et diverses matrices naturelles. Il est d'un intérêt pratique d'examiner ce processus dans des matrices environnementales, car les divers composants de la matrice peuvent affecter de manière significative la cinétique de dégradation et donc l'efficacité globale du traitement.

## 6.1. Résultats et discussion

### 6.1.1. Efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

La Figure 6.1 montre les effets des systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, periodate et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate sur la dégradation du BT (C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>) à 25 °C et pH 5,4 pour des concentrations initiales de periodate et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égales à 1 et 50 mM, respectivement. Les indications #1 et #-1 sur la Figure 6.1 indiquent l'ordre d'ajout des réactifs : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puis periodate ou periodate puis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivement. Une chute rapide de la concentration initiale du colorant a été observée avec le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate, où 73 % du BT a été éliminés en une seule minute sans effet significatif de l'ordre d'ajout des réactifs. Après une minute, la concentration résiduelle du BT est restée constante jusqu'à 20 min de traitement. Ce comportement, suggère que la réaction



**Figure 6.1** : Influence du peroxyde d'hydrogène, du periodate et du couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> sur la dégradation du BT dans l'eau distillée (conditions : V = 100 mL, C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, pH 5,4, température : 25±2 °C). Les symboles #1 et #-1 représentent l'ordre d'injection des deux oxydants dans le système combiné.

entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le périodate pour produire des radicaux libres est très rapide (voire instantanée) puisque la quasi-totalité de la dégradation s'est produite dès la première minute. En revanche, aucune dégradation du BT n'a été observée après 20 minutes, avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou IO<sub>4</sub><sup>-</sup> séparément.

Les résultats ci-dessus sont qualitativement en bon accord avec les résultats de la chimiluminescence (CL) produite par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KIO<sub>4</sub>. En effet, la CL générée lors de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions périodate survient très rapidement. Par exemple, lorsque 50 µL d'une solution 0,01 M de KIO<sub>4</sub> sont ajoutés à 50 µL d'une solution 0,1 M du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le pic de la CL présente une durée de vie très courte, de 0,2 à 0,4 s uniquement (Shah et al. 2016). Dans les travaux de Xie et Li (2010), le pic de la CL apparaît après seulement 3 s et s'étale jusqu'à 7 s lorsqu'une solution 10<sup>-2</sup> M de KIO<sub>4</sub> est mélangé à du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5% (v/v)) en présence de 6 % de Tween 40. D'une manière similaire, d'autres systèmes chimiluminescents (Cui et al. 2002; Du et al. 2010; Huang and Lin 2011; Ma et al. 2013; Tang et al. 2014; Amjadi et al. 2015) ont rapportés que les réactions de CL du système KIO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se sont produites au cours de la première minute après le mélange des réactifs ; ainsi, une bonne concordance est observée entre les réactions de CL et la dégradation du BT (Figure 6.1). Par ailleurs, la rapidité et l'arrêt soudain du processus réactionnel du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> dès la première minute sont des indicateurs forts d'une dégradation du BT par voie radicalaire. Il est toutefois important de noter que la lumière émise par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ne peut pas être la cause de la dégradation du bleu de toluidine car son intensité est ultrafaible. De plus, les spectres de la CL du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KIO<sub>4</sub>, principalement situés dans la région visible (400-700 nm, avec λ<sub>max</sub> = 478 et 643 nm) (Shah et al. 2016), ne peuvent pas exciter les molécules de colorant ou activer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le périodate en radicaux libres.

### 6.1.2. Mise en évidence de l'implication des espèces réactives

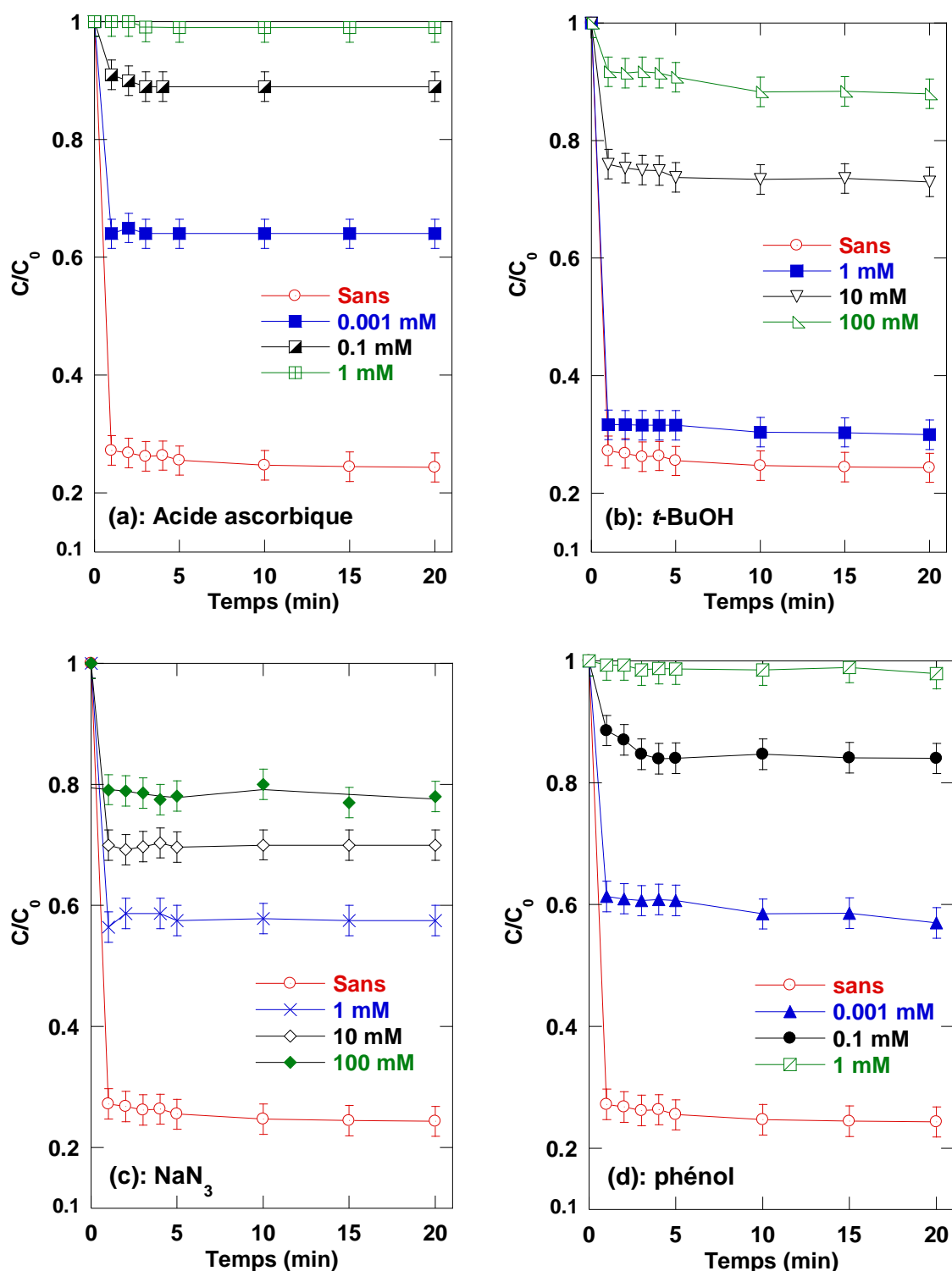
Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, les ERO (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) et les ERI (IO<sub>3</sub><sup>•</sup>, IO<sub>4</sub><sup>•</sup>) devraient contribuer à l'oxydation rapide du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate. Le radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) est en général considéré comme non réactif envers la plupart des substances organiques (Edge and Truscott 2018), en revanche, son acide conjugué, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, est beaucoup plus réactif (le pK<sub>a</sub> du système O<sub>2</sub><sup>•-</sup>/HO<sub>2</sub><sup>•</sup> est de 4,8) (Bielski et al. 1985). Par conséquent, le O<sub>2</sub><sup>•-</sup> produit dans le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ne peut agir que comme précurseur du radical hydroxyle et de l'oxygène singulet selon les Réactions (6.2-6.5). Shah et al. (2016) ont confirmé la formation de l'espèce O<sub>2</sub><sup>•-</sup> dans le système réactionnel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> par l'addition du

Bleu nitro-tétrazolium chlorure (BNT) en tant que piègeur spécifique des radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. L'intensité de la CL a été supprimée (diminution de 99 %) par l'addition de BNT à 20 mM ce qui confirme que O<sub>2</sub><sup>•-</sup> est le principal précurseur des autres ERO formées dans le système réactionnel. O<sub>2</sub><sup>•-</sup> a été considéré comme le radical le plus critique créé dans ce système (Shah et al. 2016). Cependant, la réactivité de IO<sub>4</sub><sup>•</sup> vis-à-vis des composés organiques est inconnue (Weavers et al. 1997; Chia et al. 2004). •OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et IO<sub>3</sub><sup>•</sup> pourraient être les espèces les plus réactives impliquées dans la dégradation du BT. Afin d'étudier la contribution relative de ces espèces dans la réduction rapide du BT, l'effet de différents piègeurs spécifiques a été examiné.

L'effet de l'acide ascorbique (AA) sur l'élimination du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate est présenté sur la Figure 6.2(a). L'acide ascorbique est un piègeur classique de presque tous les radicaux (Chen et al. 2010; Xue et al. 2011). En effet, l'addition de 1 mM d'acide ascorbique a complètement inhibé le processus de dégradation du BT. Par conséquent, la dégradation chimique du BT dans le système aqueux H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate par voie radicalaire est confirmée. Cette conclusion est en excellent lien avec les résultats de shah et al.(2016), qui ont rapporté que l'ajout d'acide ascorbique annule complètement l'intensité chimiluminescente du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ KIO<sub>4</sub>.

Les alcools sont connus pour être des piègeurs efficaces des radicaux •OH. Ils ont été utilisés dans notre cas pour quantifier la contribution des •OH, notamment quand ils coexistent avec IO<sub>3</sub><sup>•</sup> dans la solution aqueuse (Chia et al. 2004; Lee et al. 2014; Ghodbane and Hamdaoui 2016; Bendjama et al. 2018). Le tert-butanol (t-BuOH) et le proapnol-2 réagissent rapidement avec le radical •OH avec des constantes de vitesse de 6.10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et 1,9.10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, respectivement (Buxton et al. 1988), mais ils ne réagissent pas avec le radical IO<sub>3</sub><sup>•</sup> (Chia et al. 2004; Lee et al. 2014; Ghodbane and Hamdaoui 2016; Bendjama et al. 2018). D'autre part, Zhang et Chen (2000), qui ont étudié l'effet de différents solvants sur l'intensité de CL résultant du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> en présence du tensioactif SDBS, ont montré que l'intensité de CL est désactivée par le 2-propanol, révélant que les alcools sont efficaces pour la désactivation de l'oxygène singulet. Ce résultat a été récemment confirmé par Bokare et Choi (2015), qui ont étudié la dégradation de l'alcool furfurylique (AF) et du propranolol par <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans une solution aqueuse alcaline de périodate ( $k_{AF-^1O_2} = 1,2.10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Bokare and Choi 2015). Ainsi, les alcools peuvent être utilisés comme indicateurs d'implication du radical •OH et de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans le processus de dégradation du BT. D'autres preuves de l'implication de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et •OH dans la destruction du BT ont été fournies par l'addition d'azoture de sodium (NaN<sub>3</sub>).





**Figure 6.2 :** Effet des piègeurs de radicaux sur la cinétique de dégradation du BT par le système  $H_2O_2/IO_4^-$  (conditions :  $V = 100$  mL,  $C_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup>,  $[IO_4^-]_0 = 1$  mM,  $[H_2O_2]_0 = 50$  mM, pH 5,4, température :  $25 \pm 2$  °C).

Les ions azotures ( $N_3^-$ ) sont couramment utilisés en tant que piègeurs de l'oxygène singulet dans des systèmes chimiluminescents (Hosaka et al. 1999; Chen et al. 2010; Xue et

al. 2011). La constante de vitesse de la réaction entre N<sub>3</sub><sup>-</sup> et <sup>1</sup>O<sub>2</sub> à faible acidité du milieu, près des pH neutres est de 5.10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (Wilkinson and Brummer 1981), ce qui est cependant relativement inférieure à la constante de vitesse de N<sub>3</sub><sup>-</sup> avec •OH (1,2.10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) (Buxton et al. 1988). Ainsi, N<sub>3</sub><sup>-</sup> ne peut pas être un capteur pour <sup>1</sup>O<sub>2</sub> seul, comme cela est courant, mais à la fois pour le radical hydroxyle et l'oxygène singulet.

La Figure 6.2(c) montre l'effet de l'addition de NaN<sub>3</sub> sur la dégradation du BT. Les ions N<sub>3</sub><sup>-</sup> ont considérablement inhibé l'efficacité de dégradation du BT (l'élimination du BT a diminué de 73 % sans NaN<sub>3</sub> à 41 %, 31 % et 21 % par l'addition de NaN<sub>3</sub> à 1, 10 et 100 mM, respectivement), prouvant la participation efficace de •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans la dégradation du BT. En plus des analyse par RPE, Shah et al (2016) ont également vérifié le rôle de •OH et de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans le système chemiluminescent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KIO<sub>4</sub> en ajoutant la thiourée et NaN<sub>3</sub>. À 0,1 mM de ces composés, l'intensité tombe à zéro avec la thiourée, tandis que l'inhibition est de 88 % avec l'azoture de sodium. Les auteurs ont conclu que •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub> coexistent dans le système et jouent un rôle important dans le processus de CL. Par conséquent, les observations de Shah confirment nos conclusions concernant l'implication du radical hydroxyle et du <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans la dégradation du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate.

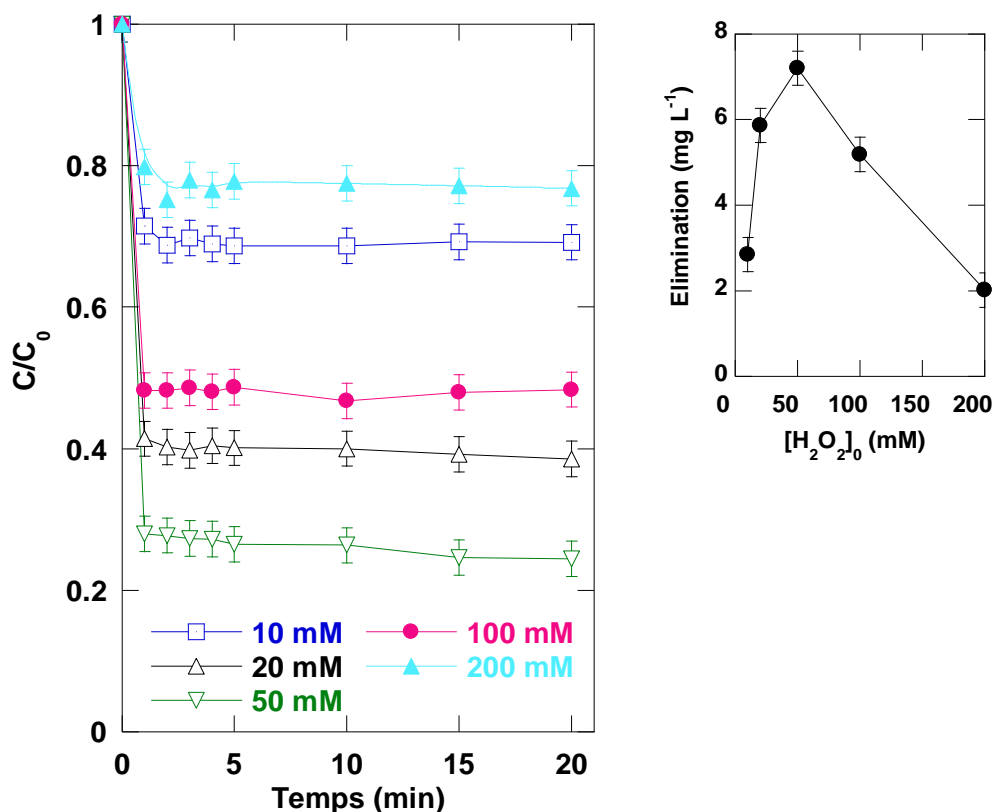
En outre, il est observé clairement que la dégradation du BT n'a pas été complètement éliminée même en présence d'alcools ou NaN<sub>3</sub> à très forte concentration, ce qui suggère que certaines réactions de dégradation peuvent être produites avec d'autres espèces oxydantes (probablement IO<sub>3</sub>•). Pour confirmer cette hypothèse, le phénol a été ajouté à notre système réactionnel. Le phénol réagit rapidement avec •OH ( $k = 6,6.10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), mais lentement avec <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ( $k = 2,6.10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (Bokare and Choi 2015). Il a complètement supprimé l'effet de IO<sub>3</sub>• dans les procédés basés sur la photoactivation du periodate (Bendjama et al. 2018), où IO<sub>3</sub>• est considérée comme étant l'espèces réactive dominante. En outre, Lee et al (2014), ont rapporté que le phénol était effectivement dégradé lorsque le periodate est activé avec des nanoparticules bimétalliques à base de fer, où IO<sub>3</sub>• s'est révélé être le seul oxydant. Ainsi, le phénol pourrait être un bon candidat pour tester la contribution du radical IO<sub>3</sub>• dans la dégradation du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La Figure 6.2(d) montre l'effet de l'addition du phénol à trois concentrations, 0,001, 0,1 et 1 mM. Comme il est observé, le phénol à 1 mM a complètement inhibé la dégradation du BT. Par conséquent, IO<sub>3</sub>• a également contribué à la dégradation du BT dans le système aqueux H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate, mais de moindre ampleur que •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

En conclusion, le piégeage sélectif des radicaux et de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate montre que O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, •OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et IO<sub>3</sub><sup>•</sup> sont les espèces réactives impliquées dans le processus de dégradation, avec un rôle dominant attribué aux espèces •OH et <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

### 6.1.3. Effets des conditions opératoires sur le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

#### 6.1.3.1. Effet de la concentration initiale du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

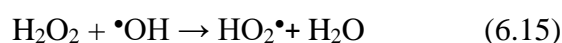
La Figure (6.3) décrit l'effet de la concentration initiale du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dans l'intervalle de 10 à 200 mM, sur la cinétique d'élimination du BT par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate. Tous les essais ont été effectués à 25 °C, pH 5,4 et une concentration initiale en périodate de 1 mM. L'efficacité d'élimination du BT augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 à 50 mM. Toutefois, toute augmentation supplémentaire de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> au-delà de 50 mM réduit l'effet positif observé. En effet, 7,2 mg L<sup>-1</sup> de la concentration initiale du BT a été éliminée avec 50 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alors que seulement 5,85 et 2,84 mg L<sup>-1</sup> ont été dégradées pour 20 et 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivement (Figure 6.3). Parallèlement, le taux d'élimination du colorant à 50 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était 1,39 et 3,57 fois



**Figure 6.3** : Effet de la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de dégradation du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : V = 100 mL, C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 10-200 mM, pH 5,4, température : 25 ± 2 °C). La Figure insérée représente la quantité éliminée du BT (en mg L<sup>-1</sup>) après une minute en fonction de la concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

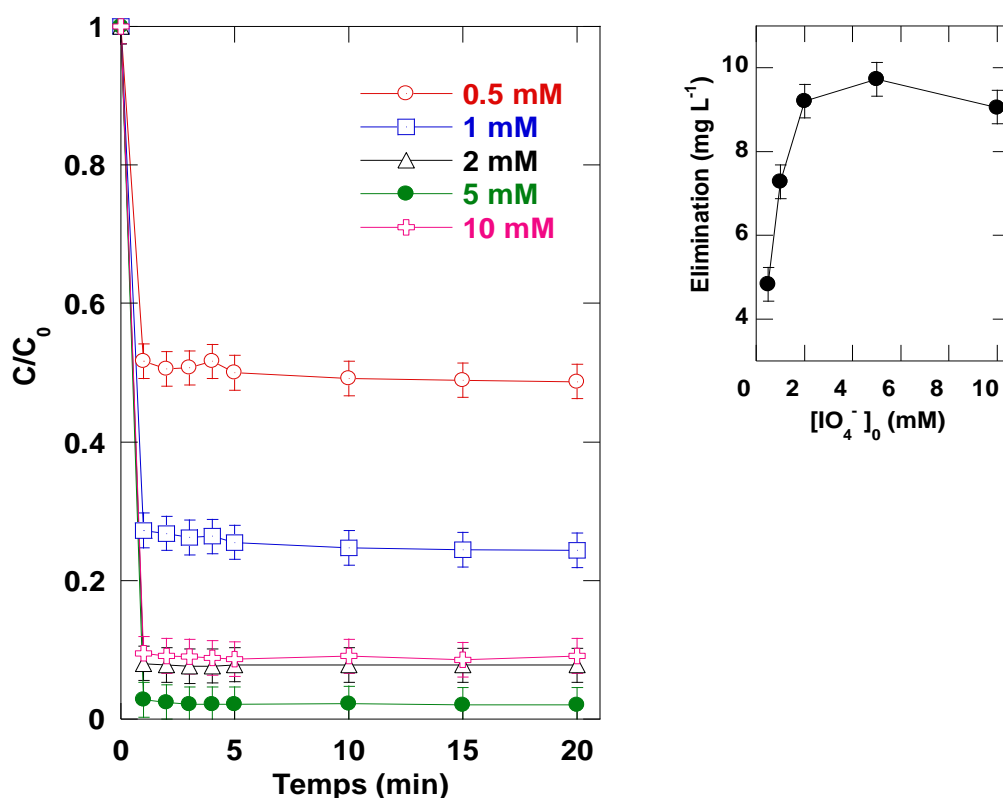
supérieure à celle observée à 100 et 200 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivement. Du et al. (2010) ont observé une influence similaire de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> sur l'intensité chimiluminescente lors de l'application du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate pour la détection du naproxène en présence de 8 mM d'euporium(III). Dans cette dernière étude, la concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> était de 13 mM pour 10 mM de KIO<sub>4</sub>. Iranifama et Sorouraddin (2014), qui ont utilisé le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KIO<sub>4</sub>/EDTA pour la détection par chimiluminescence du chlorhydrate de naphazoline dans les produits pharmaceutiques, ont également signalé une dose optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans leur système. Notons aussi que l'influence de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> sur la dégradation du BT est similaire à celle d'autres POA basés sur le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tels le procédé Fenton et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Hu et al. 2008).

Cinétiquement, l'augmentation de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> entraîne une augmentation de la production des radicaux libres, accélérant alors l'oxydation du BT. Ce scénario est possible avec l'augmentation de la charge en peroxyde d'hydrogène jusqu'à 50 mM. Cependant, lorsqu'un excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est présent dans la solution, il est possible que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lui-même devienne un concurrent important pour la réaction avec les radicaux libres. Sachant que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est connu comme non réactif avec le <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Bokare and Choi 2015), il est possible que la réaction entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et •OH (Réaction (6.15),  $k_{15} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Buxton et al. 1988) forme le radical HO<sub>2</sub>•, qui est moins réactif que le radical hydroxyle. Par conséquent, des concentrations trop élevées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> font ralentir la dégradation du BT. Un autre phénomène qui peut diminuer le taux de dégradation à un niveau élevé de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est la recombinaison rapide des radicaux (Réaction 6.4-6.6,  $k_5 = 9,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_6 = 5,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Buxton et al. 1988), qui limite leur disponibilité dans la solution.



### 6.1.3.2. Effet de la concentration initiale du periodate

L'effet de la concentration initiale du periodate sur la cinétique d'élimination du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> est testé pour cinq concentrations différentes de [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> (0,5, 1, 2, 5 et 10 mM), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> étant fixé à 50 mM. La Figure 6.4 illustre les résultats obtenus. Il ressort clairement que l'élimination du BT présente un optimum à 5 mM de [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub>. Le taux de dégradation augmente de 49 % pour 0,5 mM de périodate à 73 %, 92 % et 98 % pour 1, 2 et 5 mM, respectivement, puis diminue ensuite à 95 % pour 10 mM. Iranifam et Sorouraddin (2014) et Du et al. (2010) ont rapporté des comportements analogues concernant l'intensité de CL avec la concentration du periodate où des optimums d'intensité ont été enregistrés pour 8 et 5 mM de [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub>, respectivement.



**Figure 6.4** : Effet de la concentration initiale de  $IO_4^-$  sur la cinétique de dégradation du BT par le système  $H_2O_2/IO_4^-$  (conditions :  $V = 100$  mL,  $C_0 = 10$  mg L<sup>-1</sup>,  $[IO_4^-]_0 = 0.5-10$  mM,  $[H_2O_2]_0 = 50$  mM, pH 5,4, température :  $25 \pm 2$  ° C). La Figure insérée représente la quantité éliminée du BT (en mg L<sup>-1</sup>) après une minute en fonction de la concentration initiale de  $IO_4^-$ .

En présence d'une faible concentration de periodate, il peut y avoir une production limitée de radicaux libres. Cependant, pour des concentrations élevées, les ions  $IO_4^-$  agissent en tant que piègeurs de radicaux libres (Réactions 6.9 et 6.14), diminuant ainsi l'activité chimique du système et réduit l'efficacité de l'élimination du substrat. Entre les limites faibles et élevées, il existe une dose optimale de periodate égale à 5 mM, maximisant la production des oxydants. En outre, Bokare et Choi (2015) ont attribué la diminution de la vitesse d'oxydation de l'alcool furfurylique par l'oxygène singulier lorsque  $[KIO_4]_0$  est supérieure à 1mM, au piégeage de  $^1O_2$  par l'excès de periodate. Par conséquent, bien qu'il n'existe pas d'estimation quantitative de la constante de vitesse de l'oxygène singulet avec le periodate,  $IO_4^-$  pourrait également piéger l'oxygène singulet en présence d'excès de  $IO_4^-$ .

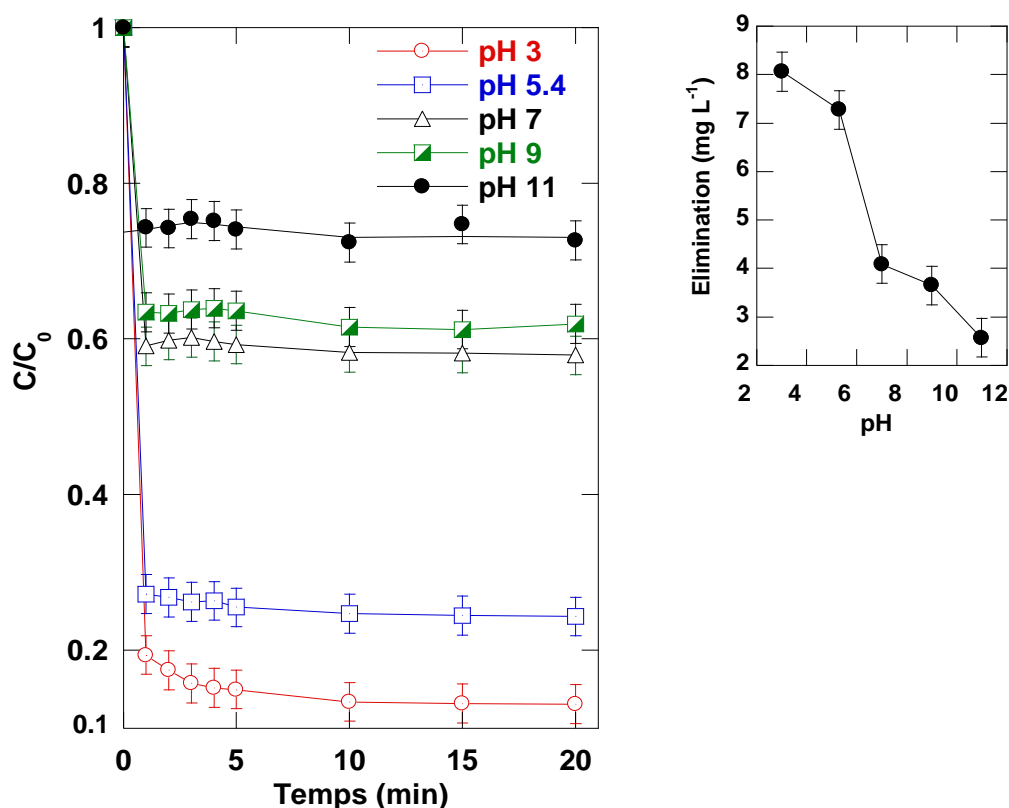
Il est importante de noter ici que la concentration optimale du periodate, obtenue pour notre système, coïncide exactement avec celle observée par Lee et Youn (2011) pour le système UV/periodate appliqué pour la dégradation du noir réactif 5. Mais, pour le même dernier système, Ghodbane et Hamdaoui (2016) et Bendjama et al.(2018) ont enregistré une

dose optimale inférieure (~ 1 mM) pour la dégradation d'acide bleu 25 et de noir de chlorazol. La recombinaison radicalaire mentionnée ci-dessus dans le cas d'une concentration élevée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peut également se produire pour un niveau élevé de périodate.

### 6.1.3.3. Effet du pH initial de la solution

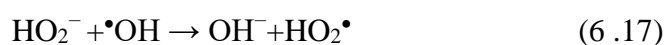
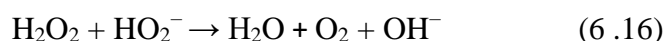
L'effet du pH initial de la solution, dans l'intervalle 3 à 11, sur la dégradation du BT (C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>) est évalué pour [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM et [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM. Comme l'indique la Figure 6.5, le taux de dégradation du BT diminue grandement lorsque le pH augmente de 3 à 11. La quantité éliminée diminue de 8,05 mg L<sup>-1</sup> à pH 3 à 4,1 mg L<sup>-1</sup> à pH 7 et 2,56 mg L<sup>-1</sup> à pH 11.

Le pH de la solution peut donc affecter notablement l'activité chimique du système, c'est-à-dire la production des espèces réactives. Nous proposons pour cela les interprétations suivantes :



**Figure 6.5 :** Effet du pH initial sur la cinétique de dégradation du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : V = 100 mL, C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, pH 5,4, température : 25 ± 2 ° C). La Figure insérée représente la quantité éliminée du BT (en mg L<sup>-1</sup>) après une minute en fonction du pH initial de la solution.

- (i) Le pH de la solution affecte les propriétés acido-basiques de IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comme le BT a des valeurs de pK<sub>a</sub> de 2,4 et 11,6 (Sabnis 2010), le composé conserve la même forme chimique dans l'intervalle de pH de 3 à 11. Cependant, le diagramme de répartition des espèces du periodate indique que IO<sub>4</sub><sup>-</sup> est l'espèce dominante pour des pH < 8, cependant sa forme dimère H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup> prédomine pour des pH plus élevés (Weavers et al. 1997; Lee and Yoon 2004). Bien que Lee et Yoon (2011), ont signalé une réactivité photochimique similaire pour IO<sub>4</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>, Bokar et Choi (2015) ont rapporté que l'espèce IO<sub>4</sub><sup>-</sup> est plus réactive envers la génération de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> que la forme dimère H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>. Donc, la concentration de l'une des espèces réactives oxygénées (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) serait plus faible à un pH élevé (supérieur à 8). En parallèle, les ions HO<sub>2</sub><sup>-</sup> commencent à se produire par déprotonation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lorsque le pH devient basique [pK<sub>a</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) = 11.75]. L'espèce HO<sub>2</sub><sup>-</sup> réagit rapidement avec la molécule non dissociée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Réaction 6.16) (Merouani et al. 2010b). De plus, la réaction des radicaux •OH avec les ions HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Réaction 6.17, k<sub>17</sub> = 7,5.10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (Buxton et al. 1988) est environ 100 fois plus rapide que sa réaction avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Réaction 6.15, k<sub>15</sub> = 2,7.10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (Buxton et al. 1988).

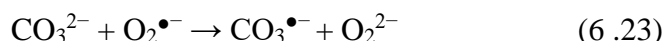
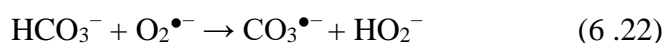
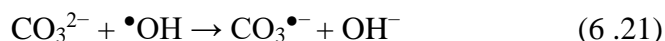
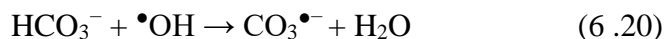


- (ii) La désactivation des radicaux •OH avec les ions hydroxydes (Réaction 6.18) est plus importante lorsque le pH de la solution est élevé (k<sub>18</sub> = 1.2×10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, k<sub>-18</sub> = 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>). De plus, la vitesse d'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène (Réaction 6.19) augmente dans des conditions alcalines, entraînant une diminution de la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponible dans la solution (Merouani et al. 2010b).



- (iii) Un autre facteur qui contribue à la réduction de l'élimination du BT dans les solutions alcalines est le piégeage des radicaux libres par les ions hydrogénocarbonates et carbonates qui se forment en milieu neutre est basique à partir de CO<sub>2</sub> dissout dans la liquide. Le CO<sub>2</sub> aqueux est principalement présent sous forme de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> lorsque le pH est entre le pK<sub>a1</sub> = 6.35 et le pK<sub>a2</sub> = 10.33 de l'acide carbonique, mais la forme CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> prédomine lorsque le pH est supérieur au pK<sub>a2</sub>. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peuvent réagir avec •OH (Réactions 6.20 et 6. 21, k<sub>20</sub> = 8,5.10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, k<sub>21</sub> = 3.9.10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Buxton et al. 1988)) et O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Réactions 6.22 et 6.23, k<sub>22</sub> ≈ k<sub>23</sub> = (1-2).10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Bielski et al. 1985)), pour donner

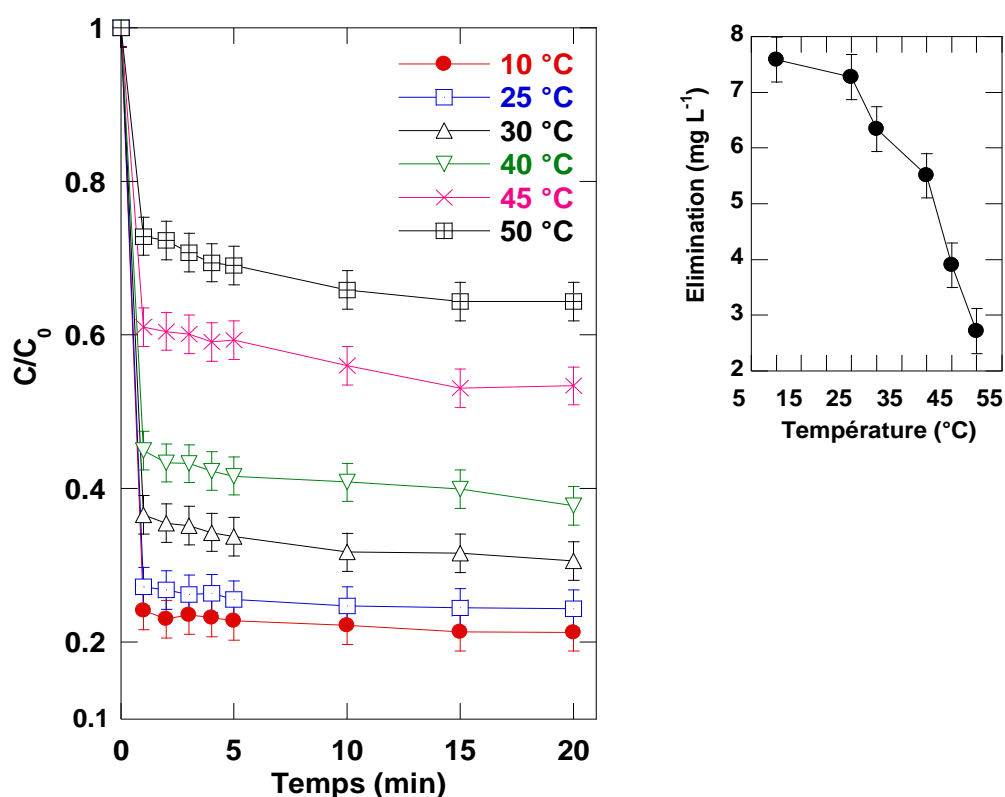
le radical carbonate (CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>) qui est moins oxydant que les radicaux primaires. De plus, la vitesse de réaction du radical <sup>•</sup>OH avec l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est environ 46 fois plus élevée que celle du <sup>•</sup>OH avec le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ce qui signifie que l'amortissement du radical hydroxyle serait plus importante pour un pH supérieur à 10.



En conclusion, l'élévation du pH du liquide entraîne une réduction de la concentration des espèces réactives dans la solution à traiter donc la dégradation du substrat.

#### 6.1.3.4. Effet de la température de la solution

L'élimination du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM et C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>) a été étudiée à différentes températures allant de 10 à 50 °C. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.6.



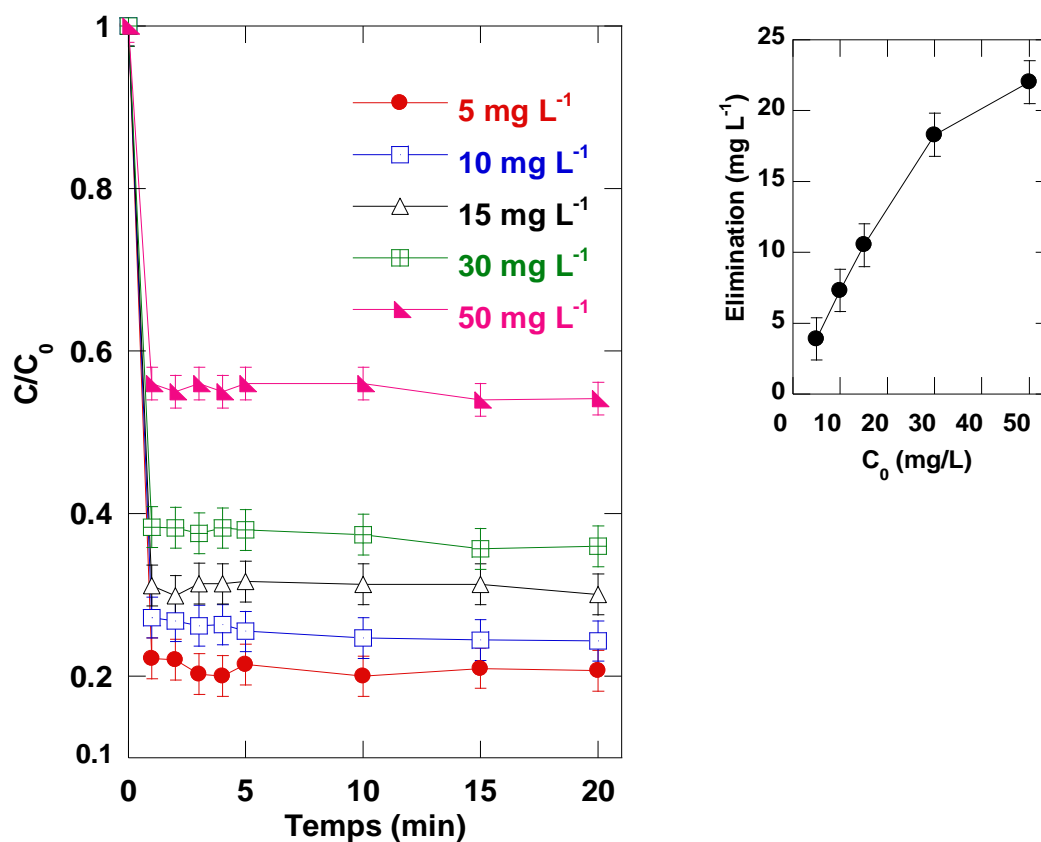
**Figure 6.6** : Effet de la température du liquide sur la cinétique de dégradation du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : V = 100 mL, C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50mM, pH 5,4, température : 10-50 ° C). La Figure insérée représente la quantité éliminée du BT (en mg L<sup>-1</sup>) après une minute en fonction de la température du liquide.



L'efficacité du procédé diminue avec l'augmentation de la température, en déduit que les espèces réactives générées par le processus dans le milieu diminue aussi lorsque la température augmente. L'effet inhibiteur le plus important est observé à 50 °C, à cette température seulement 2,7 mg L<sup>-1</sup> du BT a été éliminée contre 5,5 mg L<sup>-1</sup> à 40 °C et 6,33 mg L<sup>-1</sup> à 30 °C. Étant donné que le périodate est thermiquement stable (Bendjama et al. 2018). La décélération de la dégradation à haute température est donc probablement due à l'instabilité thermique du peroxyde d'hydrogène. En effet, sous l'influence de la chaleur, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> subit une auto-décomposition pour former de l'eau et de l'oxygène selon la Réaction 6.19. Le taux de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente par un facteur de ~ 2.3 quand la température augmente avec un pas de 10 °C (Wright 1928).

### 6.1.3.5. Effet de la concentration initiale du BT

Les concentrations initiales C<sub>0</sub> du BT testées sont 5, 10, 15, 30 et 50 mg L<sup>-1</sup>, en utilisant 1 mM de périodate et 50 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats observés sont illustrés sur la Figure 6.7.



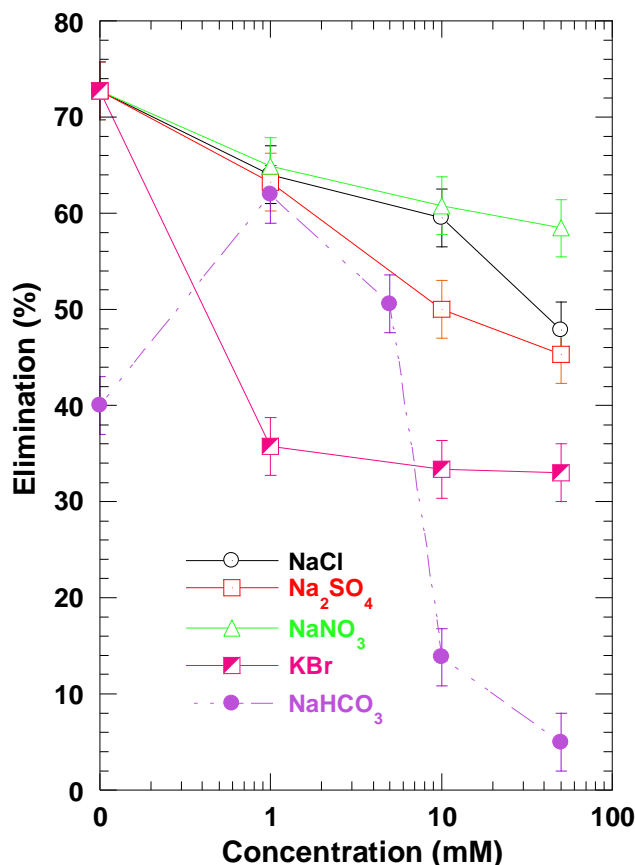
**Figure 6.7 :** Effet de la concentration initiale du BT sur la cinétique de dégradation par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : V = 100 mL, C<sub>0</sub> = 5-50 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, pH 5,4, température : 10-50 ° C). La Figure insérée représente la quantité éliminée du BT (en mg L<sup>-1</sup>) après une minute en fonction de la concentration initiale du BT.

La Figure 6.7 montre clairement que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de C<sub>0</sub>. Ce dernier passe de 78 % pour 5 mg L<sup>-1</sup> à 73 % pour 10 mg L<sup>-1</sup>, 69 % pour 15 mg L<sup>-1</sup> et 42 % pour 30 mg L<sup>-1</sup>. En revanche, la quantité de BT enlevée [pourcentage d'élimination (%)×C<sub>0</sub>] augmente par un facteur de 1,87, 2,69 et 4,69 fois lorsque C<sub>0</sub> est passée de 5 mg L<sup>-1</sup> à 10, 15 et 30 mg L<sup>-1</sup>, respectivement. Cette tendance est très raisonnable car avec des doses fixées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de periodate, un flux constant des espèces oxydantes est généré. Par conséquent, l'augmentation de C<sub>0</sub> augmente certainement la proportion de radicaux piégés par les molécules du colorant, ce qui, par conséquent, entraîne des vitesses de dégradation plus élevées.

#### 6.1.4. Impact des sels minéraux sur l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

L'influence de plusieurs sels minéraux (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> et KBr) sur l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> a été examinée pour des concentrations en sels allant de 1 à 50 mM, toutes en fixant C<sub>0</sub>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> et [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> à 10 mg L<sup>-1</sup>, 1 mM et 50 mM, respectivement. Le pH initial étant maintenu à 5,4 sauf pour le NaHCO<sub>3</sub> ou il est fixé à 8,4 pour atteindre la concentration maximale des ions bicarbonates dans la solution (Merouani et al. 2010a). La Figure 6.8 présente les résultats obtenus.

L'élimination du BT est progressivement inhibée par l'ajout de NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaNO<sub>3</sub>. L'essai témoin (sans sels) a donné un taux d'élimination de 73 %, qui est ensuite tombé à 64 % par l'ajout de 1 mM de chacun des sels mentionnés. Cependant, une diminution relativement plus importante du rendement d'élimination est observée avec le NaCl et le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 50 mM où seulement environ 45 % d'élimination a été obtenue. D'autre part, le KBr a montré une inhibition beaucoup plus importante, même à faible concentration. En fait, l'enlèvement du BT est passé de 73 % à 35 % avec 1 mM de KBr, ce qui représente une réduction de plus de 50 %. En outre, l'ajout de KBr au-dessus de 1 mM n'a plus d'impact sur l'élimination du colorant. Enfin, le NaHCO<sub>3</sub> a montré un effet différent ; le rendement d'élimination a augmenté de façon significative, passant de 40 % (sans sel) à 61 % avec 1 mM de NaHCO<sub>3</sub>, puis a diminué à 50 %, 13 % et 5 % lorsque la concentration des ions bicarbonates était de 5, 10 et 50 mM, respectivement. Notons que le rendement d'élimination à pH 5,4, soit 73 %, est beaucoup plus élevé qu'à pH 8,4, soit 40 %, ce qui avait déjà été interprété précédemment par la dimérisation du periodate pour des pH supérieurs à 8 (voir le paragraphe 6.1.3.3).



**Figure 6.8** : Effet des sels minéraux sur l'élimination du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, température : 25 ± 2 ° C, pH 5,4, sauf pour le cas du NaHCO<sub>3</sub> où le pH est égal à 8,4). L'axe horizontal est en échelle logarithmique

En général, les anions minéraux exercent un effet compétitif vis-à-vis les radicaux libres, en particulier lorsque ils se trouvent à grandes concentrations (Bekkouche et al. 2017; Bendjama et al. 2019). Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> peuvent réagir avec les radicaux libres générés dans le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> en produisant des radicaux secondaires moins réactifs, à savoir Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, Br<sup>•</sup>, Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>, comme le montre le Tableau 6.1. L'effet inhibiteur des ions sulfates dans cette étude peut être attribué à leur réaction avec le <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, car la majorité des POA basés sur le radical <sup>•</sup>OH ne sont pas influencés par l'ajout d'ions sulfates, même à forte concentration (Merouani et al. 2010a; Pétrier et al. 2010; Bekkouche et al. 2017; Ghodbane et al. 2017). Par conséquent, les anions minéraux pourraient agir comme ralentisseurs de la dégradation du BT dans le milieu réactionnel. Cependant, une attention particulière devrait être accordée aux ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Merouani et al. (2010a), ont montré que l'ajout du bicarbonate accélère la dégradation sonochimique (300 kHz, 60 W) de la Rhodamine B. Une observation similaire a été rapportée par Pétrier

**Tableau 6.1:** Réactions entre les ions Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et les radicaux libres générés dans le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

	<b>Cl<sup>-</sup>:</b>		
6.24	Cl <sup>-</sup> + •OH → ClOH• <sup>-</sup>	$k_{24} = 4,3.10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley2016)
6.25	ClOH• <sup>-</sup> → Cl• + OH <sup>-</sup>	$k_{25} = 2,1.10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley2016)
6.26	Cl• + Cl <sup>-</sup> ⇌ Cl <sub>2</sub> • <sup>-</sup>	$k_{26} = (5,6-12).10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-26} = (6-11).10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Remucal and Manley2016)
6.27	Cl <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> • <sup>-</sup> → Cl• + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{27} = \text{négligeable}$	(Buxton et al. 1988)
6.28	Cl <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> • <sup>-</sup> → Cl• + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		(Li et al. 2016)
	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:</b>		
6.29	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + •OH → CO <sub>3</sub> • <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	$k_{29} = 8,5.10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Buxton et al. 1988)
6.30	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> • <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> • <sup>-</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{30} = (1-2).10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Bielski et al. 1985)
6.31	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> • <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> • <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>		(Li et al. 2016)
	<b>Br<sup>-</sup>:</b>		
6.32	Br <sup>-</sup> + •OH ⇌ BrOH• <sup>-</sup>	$k_{32} = 1,1.10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-32} = 3,3.10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Wu et al. 2017)
6.33	BrOH• <sup>-</sup> → Br• + OH <sup>-</sup>	$k_{33} = 4,4.10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Cheng et al. 2018)
6.34	BrOH• <sup>-</sup> + Br <sup>-</sup> → Br• + OH <sup>-</sup>	$k_{34} = 1,9.10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Cheng et al. 2018)
6.35	Br• + Br <sup>-</sup> ⇌ Br <sub>2</sub> • <sup>-</sup>	$k_{35} = 1,2.10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-35} = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(Cheng et al. 2018)
	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:</b>		
6.36	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + •OH → NO <sub>3</sub> • + OH <sup>-</sup>		(Bekkouche et al. 2017)

et ses collaborateurs (Pétrier et al. 2010; Guzman-Duque et al. 2011; Villegas-Guzman et al. 2015) pour la dégradation ultrasonore du bisphénol A et d'autres polluants pharmaceutiques. La dégradation du carbendazime par le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a également été améliorée en présence de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Mazellier et al. 2002). Bekkouche et al. (2017), ont constaté que le HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> augmente considérablement la dégradation photocatalytique de la safranin O. De plus, les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> augmentent l'intensité de la chimiluminescence du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Shah et al. 2016).

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est l'ion le plus abondant dans les eaux naturelles. En raison du pouvoir oxydant inférieur du radical carbonate par rapport au radical hydroxyle (1,78 V contre 2,8 V) (Merouani et al. 2010a), un effet négatif sur la dégradation du BT a été observé en présence de concentrations relativement élevées de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figure 6.8). Cependant, à faible concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, la substitution d'une partie des •OH par CO<sub>3</sub>•<sup>-</sup> pourrait augmenter la dégradation du BT si cette dernière, bien que moins réactive que •OH, subit une recombinaison radicalaire (Réaction 6.37) moins rapide que celle du radical hydroxyle (Réaction 6.6,  $k_6 = 5,5.10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Le vitesse de recombinaison des radicaux CO<sub>3</sub>•<sup>-</sup> est 275

fois inférieure à celle des •OH (Merouani et al. 2010a; Pétrier et al. 2010), ce qui signifie que le radical carbonate a beaucoup de temps pour réagir avec les molécules du BT. Par conséquent, les faibles concentrations des ions carbonates accélèrent l'efficacité du procédé novateur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

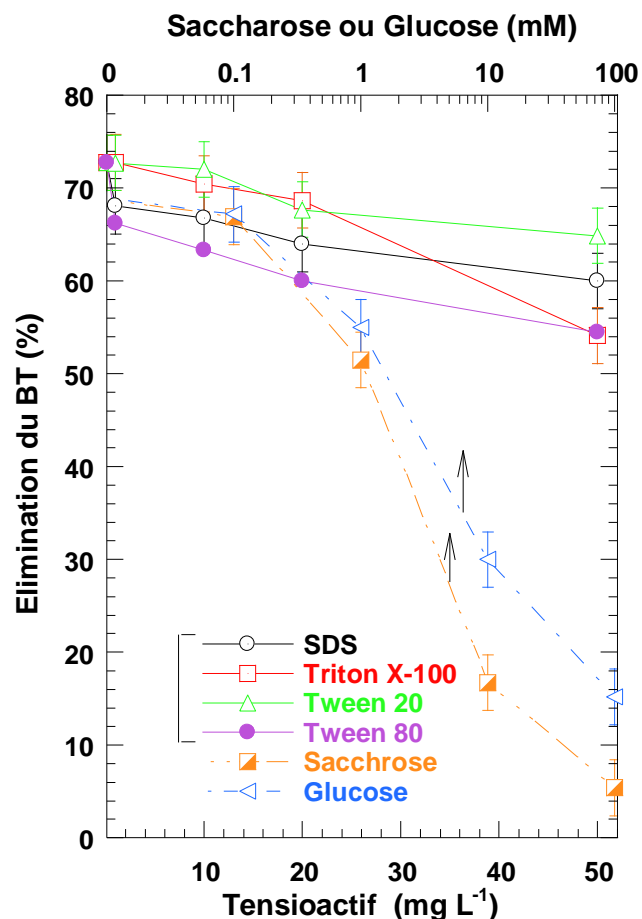


### 6.1.5. Impact des compétiteurs organiques sur l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

L'évaluation de la dégradation des polluants organiques en présence d'autres matières organiques est un sujet important dans le domaine du traitement des eaux usées. Les tensioactifs sont utilisés comme additifs dans les procédés de teinture et sont largement rejetés avec les effluents colorés (Merouani et al. 2017). Ces composés chimiques qui sont également utilisés dans différentes industries deviennent une classe importante de matières organiques rencontrées dans les eaux usées (Merouani et al. 2017). De même, le saccharose et le glucose existent principalement dans les effluents des eaux usées municipales. Pour ces raisons, les tensioactifs (SDS, triton X-100, tween 20 et tween 80) ainsi que le saccharose et le glucose ont été sélectionnés comme additifs organiques pour évaluer l'efficacité du procédé novateur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La dégradation du BT (C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, [IO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 1 mM) a été conduite à pH 5,4 en présence de 1 à 50 mg L<sup>-1</sup> de chaque surfactant et 1 à 100 mM du saccharose ou glucose. Les concentrations des tensioactifs ont été choisies pour être inférieures à leurs concentrations micellaires critiques (CMC). La Figure 6.9 indique que la présence de tensioactifs entraîne une réduction relativement faible de l'oxydation du BT. Les tensioactifs à 50 mg L<sup>-1</sup> n'ont réduit l'élimination du BT que pour 7,5 % pour le tween 20, 12 % pour le triton X-100 et 18 % pour le SDS et le tween 80. En revanche, le glucose et le saccharose ont fortement diminué l'efficacité du traitement du BT où environ 20 % de réduction a été obtenue avec seulement 1 mM de saccharose ou de glucose. Lorsque la concentration de ces deux additifs augmente à 10 mM, l'inhibition de l'élimination du BT augmente à 42 % pour le saccharose et à 56 % pour le glucose. Enfin, seules de faibles éliminations de 15 % et 5 % ont été enregistrées à 100 mM de glucose et de saccharose, respectivement.

Le rôle inhibiteur des additifs organiques sur la performance du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> provient de leur action complétive envers les espèces oxydantes. En effet, les constantes de vitesse de la réaction du triton X-100, du saccharose et du glucose avec le radical •OH sont



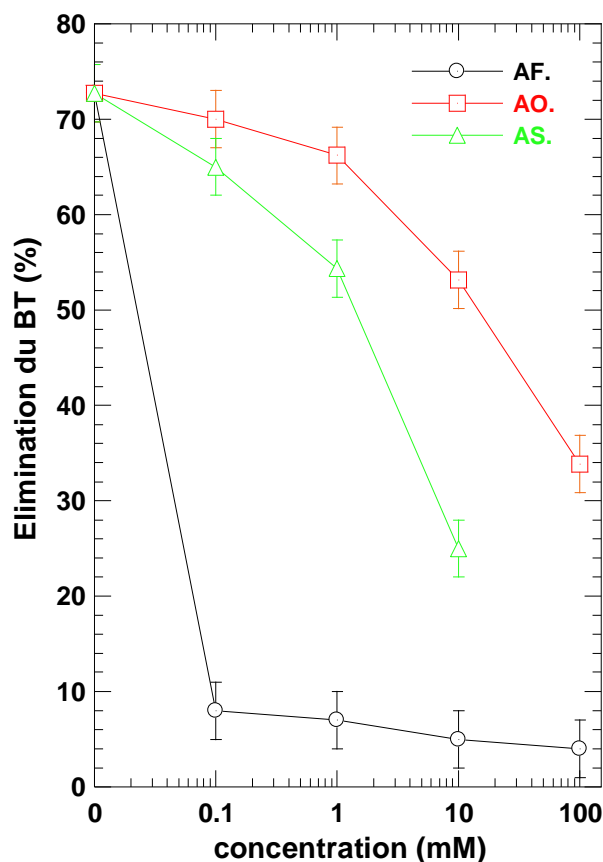
**Figure 6.9** : Influence des compétiteurs organiques sur l'élimination du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, température : 25 ± 2 ° C, pH 5,4,).

très élevées,  $\sim 9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $3,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $1,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivement (Buxton et al. 1988; Boutamine et al. 2018). De même, la réaction de l'oxygène singulet avec plusieurs matières organiques est caractérisée par une constante de vitesse élevée, de l'ordre de  $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (García 1994). Cependant, la concentration du concurrent organique peut jouer un rôle important dans les cinétiques de réaction, comme le montre les résultats de la Figure 6.9. En conséquence, l'effet inhibiteur global des concurrents organiques sur l'efficacité du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate résulte de la somme de leurs réactivités partielles vis-à-vis de toutes les espèces réactives impliquées dans le mélange réactionnel.

#### 6.1.6. Impact des acides carboxyliques sur l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Un certain nombre d'acides carboxyliques sont abondants dans l'environnement et certains d'entre eux sont détectés comme produits stables de dégradation pour plusieurs POA. De ce fait, l'étude de l'impact de ces composés va donner une idée sur leur rôle vis-à-vis l'efficacité du système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Dans cette étude, l'effet d'acide formique (AF), d'acide

salicylique (AS) et d'acide oxalique (AO) sur la dégradation du BT a été évalué et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 6.10.

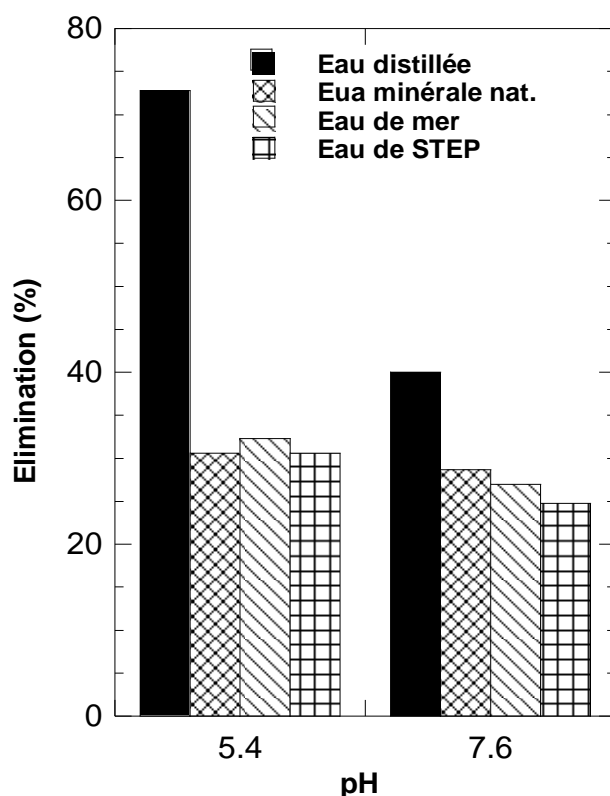


**Figure 6.10** : Effet des acides carboxyliques sur l'élimination du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, pH 5,4, température : 25 ± 2 ° C).

L'acide formique présente une forte inhibition par rapport aux autres acides. L'élimination du BT passe de 73 % à seulement 8 % avec 1 mM d'AF, mais aucune réduction supplémentaire n'a été observé pour des concentrations supérieures en AF. Les acides salicylique et oxalique à 1 et 10 mM réduisent la dégradation du BT de 73% à 66% et 53% pour l'AO et à 54% et 25% pour l'AS, respectivement. Ces résultats montrent que l'acide formique est un piègeur puissant des espèces actives formées lors de la réaction entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le périodate. De ce fait, si l'AF se forme pendant le processus de dégradation des polluants par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, l'efficacité du procédé sera réduite.

### 6.1.7. Impact de la qualité de l'eau sur l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Après avoir étudié l'impact des sels et des matières organiques, la dégradation du BT par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> a été évaluée dans différentes matrices naturelles, à savoir : l'eau minérale naturelle (EMN), l'eau de mer (EM) et un effluent secondaire d'une station d'épuration des eaux usées (STEP), à pH 5,4 et au pH naturel des matrices (~ pH 7,6). Les caractéristiques principales des trois matrices sont données dans le Tableau 6.2. Les doses du périodate et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été maintenues à 1 mM et 50 mM, respectivement. Les résultats observés sont illustrés sur la Figure 6.11.



**Figure 6.11 :** Influence des matrices naturelles sur l'élimination du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, pH 5,4 et 7,6 (pH naturel), température : 25 ± 2 ° C).

Lorsque le pH des matrices a été ajusté à 5,4, l'efficacité du traitement passe de 73 % pour l'eau distillée à environ 30 % pour toutes matrices naturelles. Ce résultat est principalement attribué aux charges minérales existées dans les matrices réelles (Tableau 6.2). Il convient de noter ici que le bicarbonate, qui a présenté un effet accélérateur à faible concentration (Figure 6.8), n'existe pas à pH 5,4 car il est totalement converti en acide carbonique (CO<sub>2</sub>) (Merouani et al. 2010a) qui n'a aucune incidence sur l'efficacité du



procédé<sup>4</sup>. Bien entendu, l'eau de STEP contient également des sels mais à des concentrations inconnues. De plus, il semble que le contenu organique de l'eau de STEP et de l'eau de mer n'a qu'un effet marginal sur l'efficacité du processus car il n'y avait pas de différence entre l'élimination du BT dans l'eau minérale et l'eau de STEP et l'eau de mer à pH 5,4. Ce résultat peut être attribué à la faible concentration des matières organiques dans ces deux matrices naturelles (Tableau 6.2). Comme l'illustre le paragraphe 6.1.4, les sels agissant comme piègeurs à radicaux et désactivant de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et, par conséquent, l'efficacité du procédé se trouve diminuée dans matrices réelles.

Cependant, lorsque le traitement a été effectué à pH naturel des matrices, ~ 7.6, un impact moins significatif de la qualité de l'eau a été observé, comme l'indique la Figure 6.11. L'efficacité d'élimination du BT, qui a été de 40 % dans l'eau distillée, diminue à 28 % dans l'eau minérale, à 26 % dans l'eau de mer et à 24 % dans l'eau de STEP. Par conséquent, les matrices naturelles entraînent une réduction d'environ 30 % de l'efficacité du procédé au lieu de plus de 50 % pour un pH égal à 5,4. Ce résultat peut être lié à la présence des ions bicarbonate à pH 7,6, diminuant relativement l'effet inhibiteur de la charge minérale.

**Tableau 6.2 :** Caractéristiques principales des matrices naturelles utilisées dans cette études (Abréviation : DCD : demande chimique en oxygène, COT : carbone organique total, DBO<sub>5</sub> : Demande biochimique n oxygène).

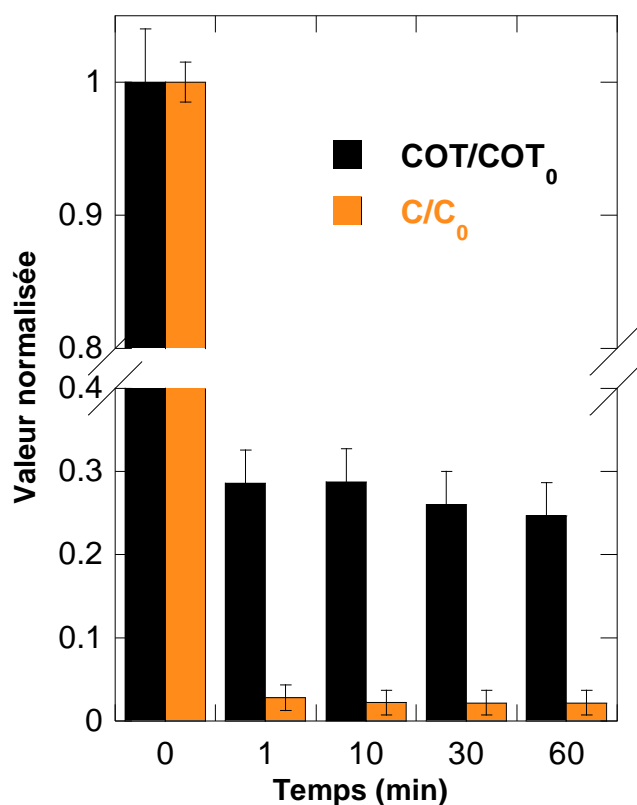
	Eau minérale	Eau de mer	Eau de STEP <sup>a</sup>
pH	7.4	7.6	7.6
Ca <sup>2+</sup>	59,0 mg L <sup>-1</sup>	0,4 g L <sup>-1</sup>	Salinité = 0.8 g L <sup>-1</sup>
Mg <sup>2+</sup>	45,0 mg L <sup>-1</sup>	1,3 g L <sup>-1</sup>	
Na <sup>+</sup>	15.0 mg L <sup>-1</sup>	11.0 g L <sup>-1</sup>	
K <sup>+</sup>	2,0 mg L <sup>-1</sup>	-	
Cl <sup>-</sup>	22,0 mg L <sup>-1</sup>	20.0 g L <sup>-1</sup>	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40,0 mg L <sup>-1</sup>	3.0 g L <sup>-1</sup>	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	378,2 mg L <sup>-1</sup>	-	
Br <sup>-</sup>	0	65-80 mg/L	13 mg L <sup>-1</sup>
COT	0	~ 1.2-1.5	
DCO	0	2.71-4.69 mg/L	
DBO <sub>5</sub>	0	1.78-2.92 mg/L	

a : Effluent secondaire de la station d'épuration

<sup>4</sup> L'effet des gaz de saturation (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et Ar) a été expérimenté et aucune influence n'a été observée.

### 6.1.8. Minéralisation

La minéralisation du polluant est nécessaire car les produits intermédiaires de certains composés peuvent être parfois plus toxiques que le substrat initial lui-même. Par conséquent, la réduction du carbone organique total (COT) a été également suivie lors de la dégradation du BT. Les résultats obtenus pour les conditions optimales de périodate et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 et 50 mM, respectivement) sont présentés sur la Figure 6.12 pour un pH de 5,4 et une température de 25 °C. Après seulement une minute, la concentration du BT a été réduite de 98 % et un pourcentage de minéralisation de 71% est atteint, ce taux devient égal à 75 % lorsque le temps de la réaction était prolongé à 60 minutes. Cette dernière augmentation (~ 4%) peut être attribuée à une dégradation par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> résiduel dans la solution.



**Figure 6.12** : Cinétique d'élimination du BT et réduction correspondante du COT pendant le traitement de 10 mg L<sup>-1</sup> du BT par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> (conditions : V = 100 mL, [IO<sub>4</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 5mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 mM, pH 5,4, température : 25 ± 2 °C).

Ces taux élevés de minéralisation sont très importants comparativement à d'autres POA. Par exemple, Badawy et al. (2006) ont examiné la dégradation de plusieurs pesticides phosphorés par plusieurs POA. Après 30 minutes de traitement du pesticide profenofos (C<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>), le COT initial est réduit de 23,2 % par Fenton, 48,5 % par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 81 % par

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> et 94 % par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. De même, Wu et al. (2008) ont rapporté une diminution d'environ de 40 à 60 % du COT initial, après 180 min, lors de la dégradation du 2-pronanol par le procédé O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ~ 80 % avec le procédé UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Par conséquent, le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/périodate pourrait être un POA alternatif et efficace pour la dégradation des polluants dans les effluents aqueux. La rapidité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans l'élimination du colorant et du COT est en fait due à l'utilisation de radicaux multiples générés lors de la réaction très rapidement entre le peroxyde d'hydrogène et le périodate.

## Conclusion

Cette étude présente un procédé novateur pour la dégradation des polluants organiques en solution aqueuses. Le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> offre la production et l'utilisation in situ de plusieurs espèces réactives oxygénées (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, <sup>•</sup>OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) et iodées (IO<sub>3</sub><sup>•</sup>, IO<sub>4</sub><sup>•</sup>). L'utilisation de cette stratégie a permis une réduction très rapide du BT et du contenu organique de la solution. Pour un rapport molaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:IO<sub>4</sub><sup>-</sup> égal à 10, 98 % du BT et 73 % du COT initial ont été éliminés dès la première minute de traitement. Ce niveau élevé de minéralisation réduit la probabilité d'une contamination résiduelle par les sous-produits de dégradation, bien qu'une identification complète des sous-produits et une évaluation de leur toxicité doivent encore être réalisées pour établir la viabilité du procédé.

L'étude spécifique utilisant des piègeurs de radicaux a montré que les espèces les plus actives sont <sup>•</sup>OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et IO<sub>3</sub><sup>•</sup>, en revanche O<sub>2</sub><sup>•-</sup> n'agit qu'en précurseur à ces espèces réactives. Toutefois, la contribution relative de chaque espèce n'a pas pu être déterminée en raison de la difficulté à trouver des piègeurs radicalaires complètement sélectifs.

Le processus est très sensible à la variation des conditions opératoires. Sur la base des résultats obtenus, les concentrations des réactifs (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) devrait être optimisées pour obtenir une meilleure performance de dégradation. La température doit être aussi basse que possible pour éviter la décomposition du peroxyde d'hydrogène et il est préférable de fixer le pH à un niveau faiblement acide, bien qu'aucune limitation du pH n'a été enregistrée (avantage évident par rapport au procédé Fenton).

Dans le but de tester l'applicabilité de ce nouveau procédé d'oxydation avancé, l'effet de plusieurs sels minéraux, différents additifs organique et diverses matrices naturelles sur la dégradation du BT a été clarifié. Le procédé a montré une grande similitude aux autres POA. L'addition des sels minéraux ralentissent l'efficacité de la dégradation du BT. La seule exception est celle des ions bicarbonate qui ont accéléré l'efficacité du procédé (à un pH spécifique), via l'implication potentielle du radical carbonate généré par réaction des espèces

réactives avec les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'effet bénéfique du bicarbonate n'a été observé qu'à une faible concentration. La dégradation du BT dans l'eau de mer, l'eau minérale et l'effluent secondaire d'une STEP a montré une diminution significative de l'efficacité du procédé à pH 5,4, mais pour un pH de 7,6, la diminution est plus faible.

Enfin, malgré les avantages évidents associés à ce procédé pour la génération de multiples agents oxydants, l'utilisation du périodate comme réactif et la possible production de produits iodés (par exemple IO<sub>3</sub><sup>-</sup> et I<sup>-</sup>) peuvent limiter son application. Cependant, jusqu'à présent, il n'existe pas d'exigences législatives en matière de rejet des composés iodés (Litter 2005). Néanmoins, le procédé développé est plus rapide que plusieurs autres POA et semble très prometteur tant que l'implication du périodate ne pose pas un problème.

## Références

- Adam W, Kazakov D V., Kazakov VP (2005) Singlet-oxygen chemiluminescence in peroxide reactions. *Chem Rev* 105:3371–3387. doi: 10.1021/cr0300035
- Ameta S, Ameta R (2018) *Advanced oxidation processes for wastewater treatment : Emerging green chemical technology*. Elsevier Science, London, UK
- Amjadi M, Manzoori JL, Hallaj T (2015) A novel chemiluminescence method for determination of bisphenol A based on the carbon dot-enhanced HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *J Lumin* 158:160–164. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.09.045
- Badawy MI, Ghaly MY, Gad-Allah TA (2006) Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194:166–175. doi: 10.1016/j.desal.2005.09.027
- Barat F, Gilles L, Hickel B, Lesigne B (1982) Pulsed radiolysis and flash photolysis of iodates in aqueous solution. *J Phys Chem* 76:302–307. doi: 10.1021/j100647a004
- Barat F, Gilles L, Hickel B, Lesigne B (1971) Transient species in the pulse radiolysis of periodate ion in neutral aqueous solutions. *Chem Commun* 847:847–848. doi: 10.1039/C29710000847
- Bekkouche S, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2017) Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components. *J Photochem Photobiol A Chem* 345:80–91. doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.05.028
- Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2018) Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black. *Mar Pollut Bull* 126:557–564. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.09.059
- Bendjama H, Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2019) Using photoactivated acetone for the degradation of Chlorazol Black in aqueous solutions: Impact of mineral and organic additives. *Sci Total Environ* 653:833–838. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.007
- Bielski BHJ, Cabelli DE, Arudi RL (1985) Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref data* 14:1041–1100.
- Bokare AD, Choi W (2015) Singlet-Oxygen generation in alkaline periodate solution. *Environ Sci Technol* 49:14392–14400. doi: 10.1021/acs.est.5b04119
- Boutamine Z, Hamdaoui O, Merouani S (2018) Probing the radical chemistry and the reaction zone during the sono-degradation of endocrine disruptor 2-phenoxyethanol in water. *Ultrason Sonochem* 41:521–526. doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.10.019

- Buxton G V., Greenstock CL, Helman WP, Ross AB (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{O}\bullet$ ) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17:515–886. doi: 0047-2689/88/020513-374\$20.00
- Chen H, Lin L, Lin Z, et al (2010) Chemiluminescence Arising from the decomposition of peroxymonocarbonate and enhanced by CdTe quantum dots. *J Phys Chem A* 114:10049–10058. doi: 10.1021/jp104060x
- Cheng S, Zhang X, Yang X, et al (2018) The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV/chlorine treatment. *Environ Sci Technol* 52:1806–1816.
- Chi Z, Liu R, Sun Y, et al (2010) Investigation on the toxic interaction of toluidine blue with calf thymus DNA. *J Hazard Mater* 175:274–278. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.160
- Chia LH, Tang X, Weavers LK (2004) Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution. *Environ Sci Technol* 38:6875–6880. doi: 10.1021/es049155n
- Cui H, Li S, Li F, et al (2002) A novel chemiluminescent method for the determination of salicylic acid in bactericidal solutions. *Anal Bioanal Chem* 372:601–604. doi: 10.1007/s00216-001-1124-7
- Du J, Li D, Lu J (2010) Chemiluminescence determination of naproxen based on Europium(III)-sensitized  $\text{KIO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  reaction. *Luminescence* 25:76–80. doi: 10.1002/bio.1148
- Edge R, Truscott T (2018) Singlet Oxygen and free radical reactions of retinoids and carotenoids—A review. *Antioxidants* 7:1–16. doi: 10.3390/antiox7010005
- Evans DF, Upton MW (1985) Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 1. Formation of singlet oxygen from hydrogen peroxide with two-electron oxidants. *J Chem Soc, Dalt Trans* 6:1141–1145. doi: 10.1039/DT9850001141
- García NA (1994) New trends in photobiology. Singlet-molecular-oxygen-mediated photodegradation of aquatic phenolic pollutants. A kinetic and mechanistic overview. *J Photochem Photobiol B Biol* 22:185–196. doi: 10.1016/1011-1344(93)06932-S
- Ghodbane H, Hamdaoui O (2016) Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate. *Desalin Water Treat* 57:4100–4109. doi: 10.1080/19443994.2014.988657
- Ghodbane H, Hamdaoui O, Merouani S (2017) Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> process: Effect of salts and environmental matrix. *Desalin Water Treat* 74:395–401. doi: 10.5004/dwt.2017.20612

- Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarin C, et al (2011) Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrason Sonochem* 18:440–446. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.019
- Hosaka S, Itagaki T, Kuramitsu Y (1999) Selectivity and sensitivity in the measurement of reactive oxygen species (ROS) using chemiluminescent microspheres prepared by the binding of acridinium ester or ABEI to polymer microspheres. *Luminescence* 14:349–354. doi: 10.1002/(SICI)1522-7243(199911/12)14:6<349::AID-BIO560>3.0.CO;2-6
- Hu Q, Zhang C, Wang Z, et al (2008) Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>. *J Hazard Mater* 154:795–803. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.118
- Huang T-Y, Lin W-Y (2011) A stopped-flow study of the dual chemiluminescence for the luminol-KIO<sub>4</sub>-Mn<sup>2+</sup> system in strong alkaline solutions. *Luminescence* 26:118–24. doi: bio.1193/10.1002
- Iranifam M, Sorouraddin MH (2014) Flow injection chemiluminescence determination of naphazoline hydrochloride in pharmaceuticals. *Luminescence* 29:48–51. doi: 10.1002/bio.2500
- Lee C, Yoon J (2004) Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: Reaction parameters and mechanism. *J Photochem Photobiol A Chem* 165:35–41. doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.018
- Lee H, Yoo HY, Choi J, et al (2014) Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles. *Environ Sci Technol* 48:8086–8093. doi: 10.1021/es5002902
- Li X, Liu X, Lin C, et al (2017) Enhanced activation of periodate by iodine-doped granular activated carbon for organic contaminant degradation. *Chemosphere* 181:609–618. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.134
- Li X, Liu X, Qi C, Lin C (2016) Activation of periodate by granular activated carbon for acid orange 7 decolorization. *J Taiwan Inst Chem Eng* 68:211–217. doi: 10.1016/j.jtice.2016.08.039
- Lin Z, Chen H, Lin J-M (2013) Peroxide induced ultra-weak chemiluminescence and its application in analytical chemistry. *Analyst* 138:5182–93. doi: 10.1039/c3an00910f
- Lis S, Kaczmarek M (2013) Chemiluminescent systems generating reactive oxygen species from the decomposition of hydrogen peroxide and their analytical applications. *TrAC - Trends Anal Chem* 44:1–11. doi: 10.1016/j.trac.2012.10.012
- Litter MI (2005) Introduction of photochemical advanced oxidation processes for water

- treatment. *Handb Environ Chem* 2:325–366. doi: 10.1007/b138188
- Ma AJ, Chang YT, Lin WY (2013) A kinetic treatment of stopped-flow time courses for multiple chemiluminescence of the KIO<sub>4</sub>-luminol-Mn<sup>2+</sup> system. *Luminescence* 28:355–362. doi: 10.1002/bio.2389
- Mazellier P, Leroy E, Laat J De, Legube B (2002) Transformation of carbendazim induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system in the presence of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> anion: The involvement of the carbonate radical. *New J Chem* 26:1784–1790.
- Merouani S, Hamdaoui O, Bouhelassa M (2017) Degradation of Safranin O by thermally activated persulfate in the presence of mineral and organic additives: impact of environmental matrices. *Desalin Water Treat* 75:202–212. doi: 10.5004/dwt.2017.20404
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, et al (2010a) Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase. *J Hazard Mater* 175:593–599. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.046
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010b) Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *J Hazard Mater* 178:1007–1014. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.039
- Neelakandeswari N, Sangami G, Dharmaraj N, et al (2011) Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 78:1592–1598. doi: 10.1016/j.saa.2011.02.008
- Pétrier C, Torres-Palma R, Combet E, et al (2010) Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. *Ultrason Sonochem* 17:111–115. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.05.010
- Remucal CK, Manley D (2016) Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment. *Environ Sci Water Res Technol* 2:565–579. doi: 10.1039/c6ew00029k
- Sabnis RW (2010) *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey
- Shah SNA, Li H, Lin JM (2016) Enhancement of periodate-hydrogen peroxide chemiluminescence by nitrogen doped carbon dots and its application for the determination of pyrogallol and gallic acid. *Talanta* 153:23–30. doi: 10.1016/j.talanta.2016.02.056
- Sridharan G, Shankar A (2012) Toluidine blue: A review of its chemistry and clinical utility. *J Oral Maxillofac Pathol* 16:251–255. doi: 10.4103/0973-029X.99081



- Stefan MI (2017) Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications. IWA Publishing, London, UK
- Tang X, Weavers LK (2008) Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents. *J Photochem Photobiol A Chem* 194:212–219. doi: 10.1016/j.jphotochem.2007.08.014
- Tang X, Weavers LK (2007) Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate. *J Photochem Photobiol A Chem* 187:311–318. doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.10.029
- Tang Y, Su Y, Yang N, et al (2014) Carbon nitride quantum dots: A novel chemiluminescence system for selective detection of free chlorine in water. *Anal Chem* 86:4528–4535. doi: 10.1021/ac5005162
- Villegas-Guzman P, Silva-Agredo J, Giraldo-Aguirre AL, et al (2015) Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. *Ultrason Sonochem* 22:211–219. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.07.006
- Weavers LK, Hua I, Hoffmann MR (1997) Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate. *Water Environ Res* 69:1112–1119. doi: 10.2175/106143097X125849
- Wilkinson F, Brummer JG (1981) Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. *J Phys Chem Ref Data* 10:809–999.
- Wright WM (1928) The thermal decomposition of hydrogen peroxide. *J Phys Chem* 31:1352–1356.
- Wu JJ, Yang JS, Muruganandham M, Wu CC (2008) The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes. *Sep Purif Technol* 62:39–46. doi: 10.1016/j.seppur.2007.12.018
- Wu Z, Guo K, Fang J, et al (2017) Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process. *Water Res* 126:351–360. doi: 10.1016/j.watres.2017.09.028
- Xie CG, Li HF (2010) Determination of tannic acid in industrial wastewater based on chemiluminescence system of KIO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Tween40. *Luminescence* 25:350–354. doi: 10.1002/bio.1152
- Xue W, Lin Z, Chen H, et al (2011) Enhancement of ultraweak chemiluminescence from reaction of hydrogen peroxide and bisulfite by water-soluble carbon nanodots. *J Phys Chem C* 115:21707–21714. doi: 10.1021/jp207554t

Yoon SH, Lee S, Kim TH, et al (2011) Oxidation of methylated arsenic species by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Chem Eng J 173:290–295. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.057

Zhang GF, Chen HY (2000) Studies of micelle and trace non-polar organic solvent on a new chemiluminescence system and its application to flow injection analysis. Anal Chim Acta 409:75–81. doi: 10.1016/S0003-2670(99)00856-9

## CONCLUSION GENERALE

Les procédés physicochimiques et biologiques habituellement appliqués pour le traitement des effluents industriels sont en général incapables d'éliminer la pollution soluble à caractère organique non biodégradable, telle que celle rencontrée dans les effluents colorés de l'industrie textile. Cependant, la dépollution des rejets renfermant ce type de polluants peut être assurée par l'intermédiaire des procédés d'oxydation avancés (POA).

L'objectif de ce travail de thèse était l'application de la technique sonochimique à très haute fréquence (1700 kHz et 15 W) et d'un procédé novateur d'oxydation pour la dégradation d'un polluant organique modèle, le bleu de toluidine (BT), qui est un colorant synthétique persistant, largement utilisé dans l'industrie textile. De plus, deux techniques prometteuses permettant d'intensifier le rendement du traitement sonochimique ont également été explorées.

Le sonoréacteur employé, fonctionnant à 1700 kHz, a été caractérisé. L'énergie acoustique dissipée dans le liquide, la quantité des espèces oxydantes formées, la dynamique de la bulle, les conditions de l'implosion et la population des bulles actives (taille et nombre) ont été déterminées expérimentalement, théoriquement ou semi-empiriquement lors de la sonolyse d'une solution aqueuse de 100 mL. Ensuite, la sono-dégradation du BT a été étudiée pour différentes conditions expérimentales. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du BT jusqu'à atteindre un palier. Le pH dans l'intervalle 2-4 n'a pas d'influence sur la vitesse de dégradation mais des vitesses relativement élevées ont été enregistrées en milieu neutre et basique. Le traitement sonochimique est très sensible au type de gaz de saturation. En outre, la température du liquide n'a pas d'impact significatif sur la vitesse d'élimination du colorant pour une concentration initiale de 2 mg L<sup>-1</sup>. Par ailleurs, l'ajout de l'acide formique réduit significativement la vitesse initiale de dégradation.

La température du liquide est l'un de nombreux paramètres qui ont montré des effets controversés. Nous avons démontré, pour la première fois, que l'effet de la température du liquide dépend fortement de la concentration initiale du substrat pour des polluants hydrophiles et non volatiles. L'élévation de la température dans l'intervalle 25 à 70 °C n'affecte pas la vitesse de dégradation du colorant pour les faibles concentrations initiales de BT (0.5 et 2 mg L<sup>-1</sup>), tandis que la vitesse de dégradation augmente d'une manière significative avec l'augmentation de la température lorsque la concentration initiale du

polluant dans la phase liquide est plus élevée (supérieure à  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ). Le changement de la zone réactionnelle (de la solution vers les interfaces des bulles) avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant ainsi que l'effet bénéfique du chauffage sur le nombre des bulles actives sont les raisons majeures de toutes ces observations.

La combinaison des ultrasons à 1700 kHz et du persulfate activé thermiquement (PSAT) a montré un effet synergique vis-à-vis de la dégradation du BT. De plus, l'effet synergique a été fortement tributaire aux paramètres expérimentaux. Le procédé sono-hybride US/PSAT est très efficace pour des températures élevées, des concentrations modérées en substrat, des faibles doses en persulfate et à pH neutre.

Un système novateur  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  a été développé, pour la première fois, en tant que nouveau procédé d'oxydation avancé pour le traitement rapide des eaux usées. Ce procédé offre la production et l'utilisation *in situ* de plusieurs espèces réactives, oxygénées ( $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$ ) et iodées ( $\text{IO}_3^\bullet$ ,  $\text{IO}_4^\bullet$ ). L'utilisation de ce système a permis une oxydation très rapide du BT et du contenu organique de la solution. 98 % du BT et 73 % du COT initial ont été enlevés dès la première minute du traitement. Ce procédé montre plusieurs similitudes par rapport aux autres POAs déjà existant en ce qui concerne l'influence des paramètres opératoires, l'effet des additifs organiques et minéraux ainsi que l'impact des matrices naturelles sur la performance du procédé. À la lumière des résultats obtenus, les concentrations des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{IO}_4^-$ ) doivent être optimisées car un excès peut diminuer l'effet bénéfique du procédé. Il est préférable d'appliquer le procédé à basse température (ou à la température ambiante) afin d'éviter la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Aussi, les meilleures performances sont obtenues en milieu acide ou légèrement acide, bien que le procédé fonctionne même en milieu neutre ou basique. Le procédé est également sensible à la présence de compétiteurs organiques et inorganiques, qui peuvent réduire l'efficacité du traitement. L'ion bicarbonate est la seule espèce qui a accéléré la vitesse de dégradation du BT, mais uniquement lorsque sa concentration est faible. De façon générale, l'efficacité du procédé est réduite dans les matrices naturelles telles que l'eau de rivière et l'eau de mer.

Finalement, cette étude a fourni un certain nombre de données concernant l'efficacité du procédé sonochimique à 1700 kHz et du procédé novateur  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  envers la dégradation d'un colorant synthétique très persistant. Elle a également montré que le procédé sono-hybride US/PSAT est une technique prometteuse pour améliorer le rendement des deux procédés séparés. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines :

## Conclusion générale

---

- Identification des produits de dégradation,
- Approfondir les mécanismes de dégradation,
- Etude de la biodégradabilité et de la toxicité des produits de dégradation,
- Evaluation économique des procédés examinés.

# Annexe A



## New aspect of the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of nonvolatile organic pollutants in aqueous media



Nor Elhouda Chadi<sup>a</sup>, Slimane Merouani<sup>a,b,\*</sup>, Oualid Hamdaoui<sup>b</sup>, Mohamed Bouhelassa<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider – Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

<sup>b</sup> Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, 23000 Annaba, Algeria

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Sonochemical treatment  
Liquid temperature  
Initial substrate concentration  
 $\cdot$ OH radical  
Reaction zone

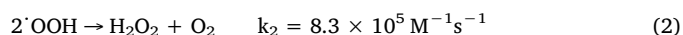
### ABSTRACT

The literature reports on the effect of liquid temperature on sonochemical degradation of hazardous substances are very controversial. Here, we show for the first time experimental evidence that the effect of liquid temperature at high frequency ultrasound is strongly dependent to the initial substrate concentration ( $C_0$ ). Toluidine blue (TB) was taken as substrate model and experiments were conducted at 1700 kHz for a wide range of liquid temperature (25–70 °C) at various initial TB concentrations in the range of 0.5–20 mg L<sup>-1</sup>. The obtained results showed that ultrasound at 1700 kHz efficiently degraded TB. For low initial TB concentrations,  $C_0 = 0.5$  and 2 mg L<sup>-1</sup>, the rise of the liquid temperature up to 60 °C had practically no significant impact on the degradation rate of the dye. For higher initial dye concentrations (> 2 mg L<sup>-1</sup>), the degradation rate increased significantly with increasing liquid temperature up to 50 °C and decreased afterward. In this case, the higher the initial concentration of TB, the higher was the rate of the sono-oxidation. Computational analysis based on single bubble sonochemistry model as well as direct dosing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reveals that 50 °C gives the maximum sonochemical activity,  $\cdot$ OH yield, and thus, the obtained liquid temperature effect dependence of initial substrate concentration would be closely related to the difference in the reaction zone at low and high initial pollutants concentrations.

### 1. Introduction

Sonochemical treatment of hazardous pollutants is one of the promising advanced oxidation processes (AOP) in which hydroxyl radical ( $\cdot$ OH) is formed through acoustic cavitation described as the cyclic formation, growth and implosive collapse of tiny bubbles in aqueous liquids subjected to high-intensity ultrasound [1]. The energy stored during the growth of the bubble in the rarefaction phase of the acoustic field is released when the bubble violently collapses in the compression phase of the acoustic field, as acoustic noise, shock waves, chemical reactions and emission of light (sonoluminescence) [2]. This violent collapse is predicted to generate a hot spot of thousands of Kelvin within the bubble [3,4]. This dramatic situation leads to the thermal dissociation of the trapped water vapor into reactive hydroxyl radicals ( $\cdot$ OH) and hydrogen atoms (H $\cdot$ ) [5]. These active species can recombine, react with other gaseous species present in the cavity, i.e. O<sub>2</sub>, to form other active species such as HO<sub>2</sub> $\cdot$  and O, or diffuse out of the bubble into the bulk liquid medium where they are able to induce chemical transformation [6]. Sonochemistry offers three zones of distinct reactivity: the interior of the bubble, the bubble-liquid interface

and the bulk liquid solution with two main degradation pathways: high temperature pyrolysis within the bubble and free radical attack inside and outside the bubble [7]. In the absence of dissolved solutes, the primary radicals of sonolysis mostly recombine at the bubble solution interface to form hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) according to the following reactions [8,9]:



It is well known that the rate of sonochemical destruction for an organic compound is operational condition dependent. Frequency, power and nature of the dissolved gas have been largely studied and their effects on the reaction rate have been shown [8,10–16]. An optimum frequency that may depend on the physical and chemical properties of the organic compound was confirmed [8,11,16,17]. In addition, monatomic gas, such as argon, yields more sonochemical degradation rates than polyatomic gases such as oxygen, air and nitrogen [18,19]. Also, the sono-oxidation rate increased significantly with increasing power between the cavitation threshold below which

\* Corresponding author at: Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider – Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria.  
E-mail addresses: [s.merouani@yahoo.fr](mailto:s.merouani@yahoo.fr), [s.merouani03@gmail.com](mailto:s.merouani03@gmail.com) (S. Merouani).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.047>

Received 27 October 2017; Received in revised form 8 January 2018; Accepted 21 January 2018

Available online 07 February 2018

1383-5866/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

no reaction is observed, and a maximum power above which the sonochemical effects are attenuated [15,20–23]. The liquid temperature is another important parameter that may affect the sonochemical degradation rate of pollutants. The literature data concerning the effect of temperature is controversial. Numerous papers reported a notable improvement in the degradation rate of several contaminants, i.e. dyes, endocrine disrupting chemicals, with the temperature rise up to  $\sim 50^\circ\text{C}$  [24–26]. However, Goel et al. [27] mentioned an insignificance effect of temperature ( $5\text{--}45^\circ\text{C}$ ) on the sono-degradation of styrene and ethylenbenzene whereas other reports showed a negative effect of increasing liquid temperature as for the case of 4-chlorophenol, 1,4 dioxane and KI [9,28–30]. Besides, an optimum liquid temperature for the sonochemical treatment was established for some cases [9,28,29]. However, in all the above works, the effect of liquid temperature was studied for single initial substrate concentration. Entezari and Kruus [29] investigated the dependence of the liquid temperature effect to the frequency and power of ultrasound. The researchers showed that with irradiation at 900 kHz, the reaction rate shows a maximum at a temperature intermediate between 5 and  $50^\circ\text{C}$  and the optimum temperature was shifted toward lower value as the supplied power increased. But, as the temperature of the solution is increased, the reaction rate generally decreases with sonication at 20 kHz whatever the used power [29]. However, to the best of our knowledge, the dependence of the liquid temperature effect to the initial substrate concentration was never addressed previously.

The main objective of this study was to demonstrate, for the first time, that the effect of the liquid temperature during sonochemical degradation processes is strongly dependent to the initial pollutant concentration. Toluidine blue (TB) dye was taken as substrate model and experiments were conducted within an ultrasonic reactor operating at 1700 kHz. This frequency was found to be more effective than low frequency (22.5 kHz) for the degradation of acid blue 25 dye [31] and it provoke complete degradation of naphthol blue black [32]. Wastewater discharge from chemical and textile industries contains hazardous organic pollutants, which have detrimental effect on human as well as aquatic life [33,34]. TB is a phenothiazine dye that is widely used in fields like medicine, textile and biotechnology [35,36]. It was reported that TB has a mutagenic effect and has a toxic interaction with DNA and RNA [37]. Thus, any presence of this dye in wastewater would have detrimental effects on aquatic life and human health. Though the degradation of TB has been investigated by photocatalysis [38] and by microbial treatment [39], no effort has been made to assess the sonochemical degradation of this dye. Sonolytic experiments were conducted for a wide range of liquid temperature ( $25\text{--}70^\circ\text{C}$ ) at various initial dye concentrations in the range of  $0.5\text{--}20\text{ mg L}^{-1}$ .

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Toluidine Blue (abbreviation: TB; CAS number: 6586-04-5; UPAC name: 7-Amino-N,N,8-trimethyl-3H-phenothiazin-3-iminium chloride-dichlorozinc, chemical class: basic thiazine dye, molecular formula:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 0.5\text{ZnCl}_2$ , molecular weight:  $373.97\text{ g mol}^{-1}$ ) was supplied by Sigma-Aldrich and used without any purification. 2-propanol, sulfuric acid and sodium hydroxide were commercial products of the purest grade available (Sigma-Aldrich). Potassium iodide (KI) and ammonium heptamolybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) were procured, respectively, from Riedel-de Haën and Aldrich.

### 2.2. Ultrasonic reactor

Experiments were performed in cylindrical water-jacketed glass reactor. The ultrasonic irradiations were emitted from the bottom of the reactor through a piezoelectric disc (diameter 2 cm) operating at 1700 kHz. The experiments were conducted at temperatures in the

range of  $25\text{--}70^\circ\text{C}$ , with each temperature set was maintained at desired value by circulating water through a jacket surrounding the cell using a WiseCircu thermo-cryostat and measured by a thermocouple immersed approximately 3 cm below the surface of solution. The solutions pH was measured with a Jenway 3505 pH-meter. Acoustic power dissipated in the reactor (15 W) was estimated using the calorimetric method [40].

### 2.3. Procedures

All solutions were prepared using deionized water. Sonolysis experiments were carried out using constant solution volume of 100 mL. Aqueous samples were taken periodically from the sonicated solution and the concentration of TB was determined using an UV-visible spectrophotometer (Jasco V-730) at the maximum wavelength of the dye in the visible region (626 nm). All experiments were repeated three times to ensure the reproducibility of the results. The data were averaged and the error bars, which represent 95% confidence intervals, have been included in relevant plots.

Hydrogen peroxide concentrations were determined iodometrically [9]. Sample aliquots taken periodically from the reactor were added in the quartz cell of the spectrophotometer containing 1 mL of potassium iodide (0.1 M) and 20  $\mu\text{L}$  of ammonium heptamolybdate (0.01 M). The iodide ion ( $\text{I}^-$ ) reacts with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to form the triiodide ion ( $\text{I}_3^-$ ). The mixed solutions were allowed to stand for 5 min before absorbance was measured. The absorbance was recorded spectrophotometrically at the maximum wavelength of the formed triiodide ( $\text{I}_3^-$ ) (352 nm; the molar absorptivity  $\epsilon = 26,300\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Liquid temperature effect-dependence of initial TB concentration

Fig. 1 shows the effect of liquid temperature in the range of  $25\text{--}70^\circ\text{C}$  on the kinetics of TB removal under 1700 kHz and 15 W for two different initial TB concentrations,  $C_0 = 0.5$  and  $10\text{ mg L}^{-1}$ . For all cases, the application of ultrasound at 1700 kHz causes an exponential decrease of the dye concentration with time, indicating the effectiveness of sonolysis towards the degradation of this pollutant. From Fig. 1, it was clearly seen that increasing the liquid temperature from 25 to  $60^\circ\text{C}$  had practically no considerable effect on the degradation kinetics at low initial dye concentration ( $0.5\text{ mg L}^{-1}$ ) and only a marginal decrease is observed at  $70^\circ\text{C}$ . However, a significant improvement was obtained for high initial TB concentration ( $10\text{ mg L}^{-1}$ ) when the liquid temperature was increased in the interval  $25\text{--}50^\circ\text{C}$ , but the degradation rate declined with further increase in the liquid temperature above  $50^\circ\text{C}$ , showing an optimal temperature ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) for the sonolytic degradation of TB. For the case of  $10\text{ mg L}^{-1}$  of TB (Fig. 1(b)), the removal efficiency after 30 min increased from 29.5% at  $25^\circ\text{C}$  to 32.3% at  $32^\circ\text{C}$ , 38.8% at  $45^\circ\text{C}$  and 53% at  $50^\circ\text{C}$ . Likewise, the initial degradation rate (computed as  $\Delta C/\Delta t$  over the first minutes) augmented 1.16-fold, 1.61-fold and 3-fold when the liquid temperature increases from  $25^\circ\text{C}$  to, respectively, 32, 45 and  $50^\circ\text{C}$ .

For confirming the above temperature- $C_0$  dependence, the liquid temperature effect, in the interval  $25\text{--}70^\circ\text{C}$ , was investigated for a wide range of initial TB concentrations (0.5, 2, 5, 10 and  $20\text{ mg L}^{-1}$ ). The obtained results are depicted in Fig. 2 in term of initial degradation rate as function of liquid temperature for various initial dye concentrations. This figure clearly showed that the liquid temperature effect on the sonochemical degradation of TB was strongly initial substrate concentration-dependent. As for  $0.5\text{ mg L}^{-1}$  of TB, the degradation rate was not affected by the liquid temperature rise for  $2\text{ mg L}^{-1}$  of TB ( $\sim 0.021\text{ mg L}^{-1}\text{ min}^{-1}$  for  $0.5\text{ mg L}^{-1}$  and  $\sim 0.07\text{ mg L}^{-1}\text{ min}^{-1}$  for  $2\text{ mg L}^{-1}$ ). However, in the range of  $25\text{--}50^\circ\text{C}$ , an increase in the rate of sono-oxidation was confirmed not only for  $10\text{ mg L}^{-1}$  of initial TB concentration but also for 5 and  $20\text{ mg L}^{-1}$ . Fig. 2 also showed that the degradation rate decreased gradually with a continuous increase in



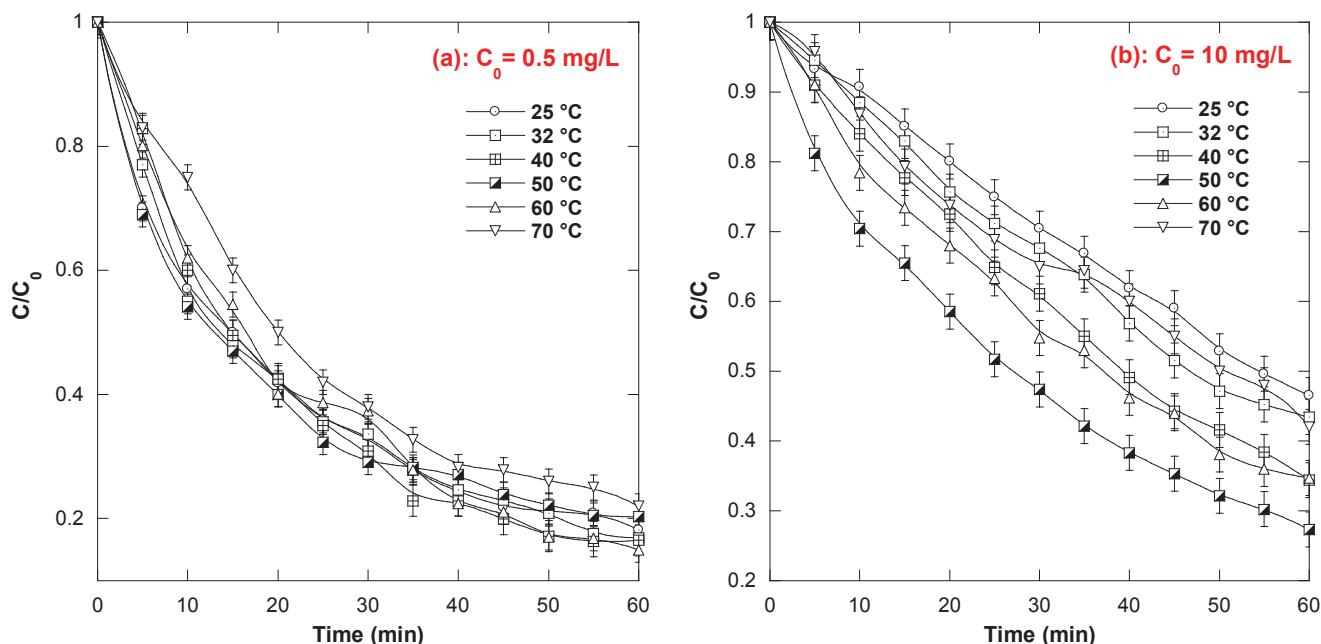


Fig. 1. Degradation kinetics of TB at various liquid temperature for (a)  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$  and (b)  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of initial TB concentration (conditions – volume: 100 mL, pH ~ 6, liquid temperature: 25–70 °C, frequency: 1700 kHz, acoustic power: 15 W).

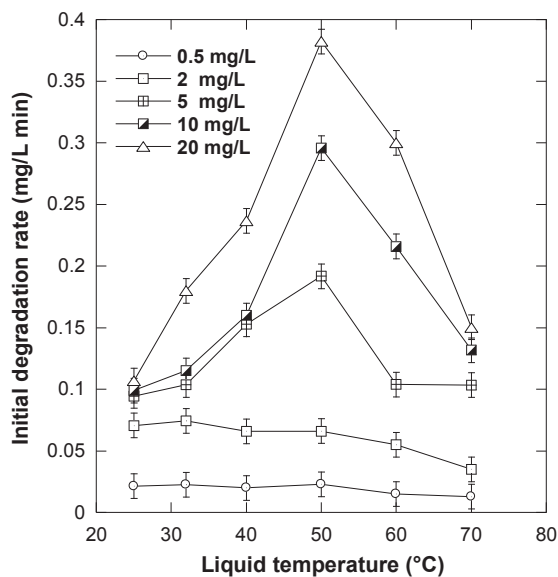


Fig. 2. Initial degradation rate as function of liquid temperature for various initial dye concentrations (conditions – volume: 100 mL, initial dye concentration:  $0.5\text{--}20 \text{ mg L}^{-1}$ , pH ~ 6, liquid temperature: 25–70 °C, frequency: 1700 kHz, acoustic power: 15 W).

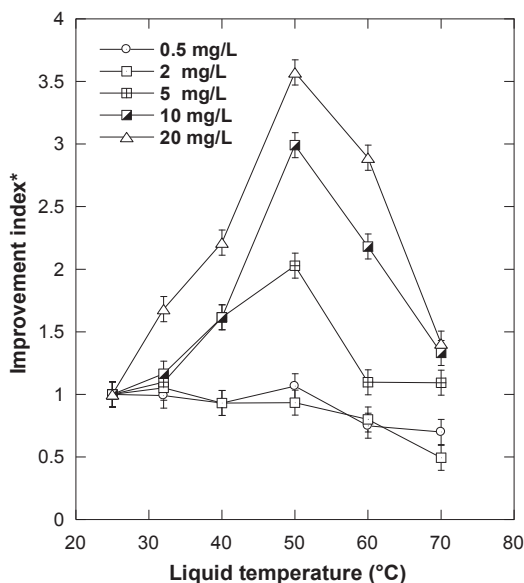


Fig. 3. Improvement index as function of liquid temperature for various initial dye concentrations, for the same conditions as in Fig. 2. \*Improvement index = ratio of initial degradation rate at each temperature to that at 25 °C.

liquid temperature above 50 °C, confirming that the existence of optimal temperature for all high initial TB concentration. Besides, a large difference was observed between the degradation rates with respect to the initial dye concentration and higher degradation rates were linked to higher initial concentrations.

Fig. 3 showed the improvement in the rate of sono-oxidation as function of the solution temperature for the five investigated initial TB concentrations. As can be seen, no change in the improvement curves of 0.5 and 2  $\text{mg L}^{-1}$  was observed up to 50 °C. On the other hand, huge enhancements were recorded for the cases of  $C_0 = 5, 10$  and  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . In these cases, the improvement index increased with the rise of the liquid temperature and the higher the initial concentration, the higher was the improvement effect of liquid temperature. Compared to 25 °C, the degradation rate at 50 °C was enhanced by factors of 2, 3 and 3.57 for

respectively 5, 10 and  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of initial dye concentration.

### 3.2. Numerical and experimental interpretations

The points to be interpreted here are: (i) the existence of the optimum liquid temperature for the sonochemical degradation of TB and (ii) the strong dependence of the liquid temperature effect to the initial substrate concentration.

In sonochemical treatment, the degradation of the pollutants is strongly depended on their physicochemical properties. An organic pollutant with high volatility character will be incinerated in the bubble whereas a hydrophilic or hydrophobic compound with low volatility will be oxidized in the bulk solution or interfacial area by reaction with  $\cdot\text{OH}$  radicals ejected from the cavitation bubbles [27]. TB is highly

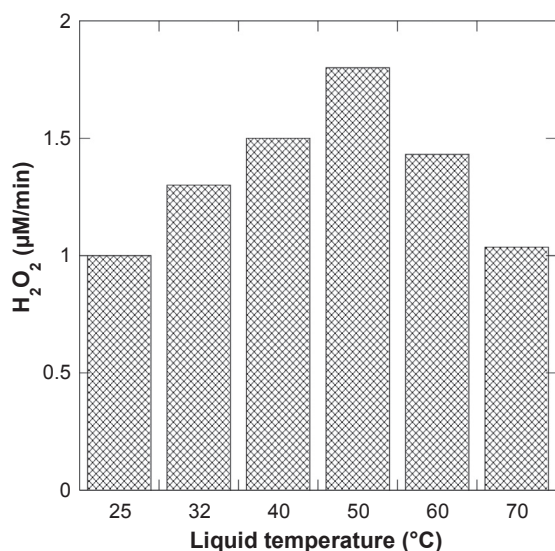


Fig. 4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production rates as function of liquid temperature during pure water sonolysis at 1700 kHz (conditions: volume: 100 mL, liquid temperature: 25–70 °C, pH ~ 6, acoustic power: 15 W).

water-soluble (solubility: 38.2 g L<sup>-1</sup> [38]) and non-volatile organic compounds (vapor pressure: 1.03 × 10<sup>-7</sup> mmHg [41]). Therefore, this substrate cannot enter the bubble but must be degraded outside the bubble by reaction with ·OH radical. This degradation mechanism was confirmed by the addition of 2-propanol in excess, as a known ·OH scavenger, in which the degradation rate was drastically inhibited (data not shown). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analysis was also used and their results (presented below) support the free radical attack pathway.

Fig. 4 showed the effect of the investigated liquid temperatures, 25–70 °C, on the production rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during sonolysis of pure water at 1700 kHz and 15 W. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is widely used for quantifying the amount of ·OH ejected from the bubbles as it forms mainly at the bubble liquid interface via the recombination of hydroxyl radicals (reactions (1) and (2),  $k_1 \gg k_2$ ) [9]. As seen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accumulation rate increased gradually with increasing the liquid temperature from 25 to 50 °C and decreased afterward, showing the same trend as that obtained for TB degradation rates at high initial dye concentrations (Fig. 2). This analysis makes sure that the sonochemical activity, ·OH yield, increased with the liquid temperature rise up to 50 °C and then decreased for much higher temperatures. The overall sonochemical activity in the cavitating medium is governed by two main factors: the single bubble yield and the number of active bubbles. Thus, the estimation of these two parameters allows the prediction of the overall production rate of ·OH in the solution and this conducts to better elucidating the liquid temperature effect on the sonochemical activity. Therefore, the objective of the following section was to interpret the experimental results of Fig. 4 by estimating the chemical content of the collapsing single-bubble, i.e. amount of ·OH radical, and the number of active bubbles under our experimental conditions. This assignment was made basing on single bubble sonochemistry model developed recently by our research group [42–44]. Briefly, this model couples the dynamics of a single bubble (described by the Keller-Miksis equation, Eq. (3) of Table 1) oscillating in water under a sinusoidal acoustic pressure with a chemical kinetics consisting of series of 73 reversible chemical reactions (involving O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ·OH, H·, O, HO<sub>2</sub>·, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> species) occurring inside a collapsing air bubble. The equations governing the model are presented in Table 1 and the computational detail is available in Refs. [42,43]. It should be noted that numerical analysis of experimental degradation results of several pollutants under ultrasound and ultrasound assisted-enzymatic treatment using bubble

Table 1

Basic equations of the model (see detail in Refs. [42,43]).<sup>a</sup>

Bubble dynamics:

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right) R \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right) \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L} \left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c} \frac{d}{dt}\right) [p_B - P(t)] \quad (3)$$

$$p_B = p - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} \quad (4)$$

$$P(t) = p_\infty - P_A \sin(2\pi f t) \quad (5)$$

$$\text{Pressure in the bubble: } p = \left[ P_v + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R_{\max}}\right)^3 \right] \left(\frac{R_{\max}}{R}\right)^{3\gamma} \quad (6)$$

$$\text{Temperature inside the bubble: } T = T_\infty \left(\frac{R_{\max}}{R}\right)^{3(\gamma-1)} \quad (7)$$

Chemical kinetics:

$$\text{Production rate of the } k\text{th species: } \dot{w}_k = \frac{dn_k}{v dt} = \sum_{i=1}^I (v_{ki}'' - v_{ki}') r_i \quad (8)$$

where  $k = 1, \dots, K$  (number of species),  $i = 1, \dots, N$  (number of reactions)

$$\text{Reaction rates: } r_i = k_f \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_r \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''} \quad (9)$$

$$\text{Direct and reverse rate constants: } k_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp\left(-\frac{E_{a_{fi}}}{R_g T}\right) \quad (10)$$

$$k_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp\left(-\frac{E_{a_{ri}}}{R_g T}\right) \quad (11)$$

Number of bubbles (N):

$$N = \frac{r_{H_2O_2}}{n_{H_2O_2} + 0.5(n_{OH} + n_{HO_2})} \quad (12)$$

where  $r_{H_2O_2}$ , is the experiential production rates of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 4) and  $n_{H_2O_2}$ ,  $n_{OH}$  and  $n_{HO_2}$  are the number of moles of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ·OH and HO<sub>2</sub>· released by each bubble when it collapses (estimated using the single bubble sonochemistry model)

<sup>a</sup> Variables description: dots indicate time derivatives ( $d/dt$ ),  $R$  is the radius of the bubble,  $c$  is the speed of sound in the liquid,  $p_B$  is the pressure on the liquid side of the bubble,  $P(t)$  is the liquid pressure,  $\rho_L$  is the density of the liquid,  $\sigma$  is the surface tension,  $\mu$  is the liquid viscosity,  $p$  is the pressure inside the bubble,  $p_\infty$  is the ambient static pressure,  $P_A$  is the acoustic amplitude (related with the acoustic intensity  $I_a$  as  $P_A = (2I_a \rho_L c)^{1/2}$ ),  $f$  is the sound frequency.  $P_v$  is the vapor pressure,  $P_{g0}$  is the initial gas pressure inside the bubble,  $R_0$  is the ambient bubble radius,  $T_\infty$  is the bulk liquid temperature,  $R_{\max}$  is the maximum radius of the bubble,  $\gamma$  is the ratio of specific heats capacities ( $c_p/c_v$ ) of the vapor/gas mixture,  $R_g$  is the universal gas constant,  $A_{fi}$  ( $A_{ri}$ ) is the pre-exponential factor,  $b_{fi}$  ( $b_{ri}$ ) is the temperature exponent and  $E_{fi}$  ( $E_{ri}$ ) is the activation energy.

dynamics models has already reported by Moholkar and co-workers [45–47].

In Fig. 5(a), the effect of liquid temperature in the range of 25–70 °C on the amount of ·OH radical produced by single collapsing bubble and the number of active bubbles are shown for the same operational conditions as in Fig. 4. The corresponding overall production rate of ·OH radicals, obtained by multiplying the single bubble yield with the number of bubbles, is presented in Fig. 5(b). Fig. 5(a) showed that the yield of ·OH increased as the liquid bulk temperature increased from 25 to 32 °C and then hardly decreased with further increase in the bulk liquid temperature. On the other hand, an increase in bulk liquid temperature engendered a substantial increase in the number of active bubbles. These two general observations have already been found and discussed elsewhere [24]. In short, the gas phase-bubble temperature and the trapped vapor at the collapse interact between them as follow: as the bulk liquid temperature increases, the liquid vapor pressure increases and consequently more water vapor is trapped in the bubble at the collapse (see Fig. 7 in Ref. [48]). This favors the formation of more free radicals from the dissociation of water vapor molecules. But increasing liquid temperature simultaneously involves less violent collapse (decreasing  $\gamma$  of the gas mixture) leading to lower internal bubble temperatures [48], which reduces the decomposition of molecules into free radicals. These two competing effects conduct to an optimum bulk liquid temperature for the production of ·OH inside the bubble, as shown in Fig. 5(a). This figure also evidenced that cavitation bubbles significantly increased as the temperature is raised. This is in fact may be due to the decrease in cavitation threshold with the increase in liquid temperature as a results of the rise in vapor pressure or the decrease in either the surface tension or viscosity associated with heating of the liquid [24].

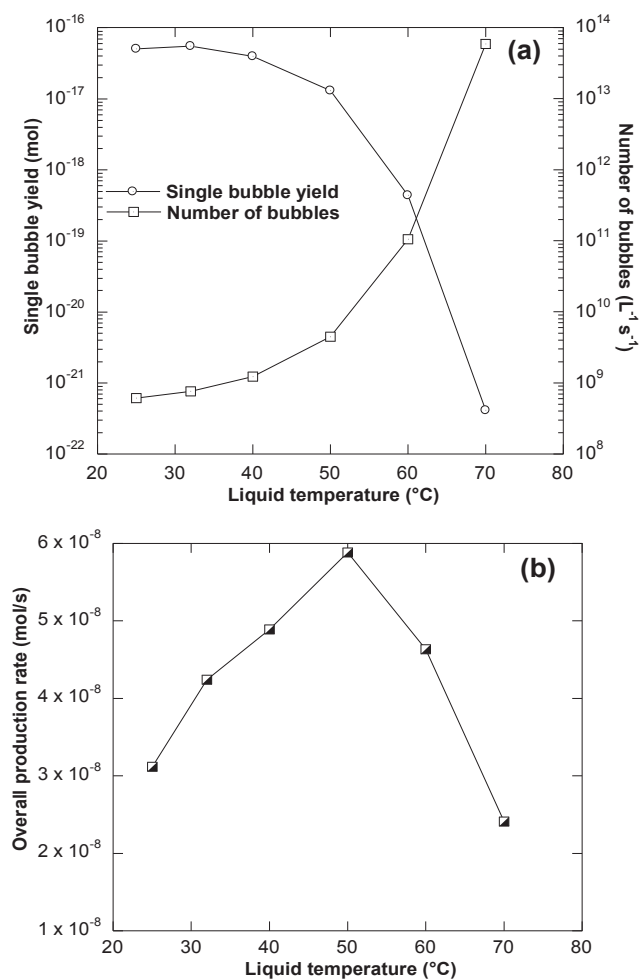


Fig. 5. The predicted yield of  $\cdot\text{OH}$  from a single bubble and the number of active bubbles (a), and (b) the overall production rate of  $\cdot\text{OH}$  as function of liquid temperature (conditions – ambient bubble radius:  $1.2 \mu\text{m}$  [32], driving frequency: 1700 kHz, acoustic power: 15 W, liquid temperature: 25–70 °C). The vertical axes of figure (a) are in logarithmic scale.

The direct consequence of the interaction between the single bubble yield and the number of bubbles is shown in Fig. 5(b). The overall production rate of  $\cdot\text{OH}$  significantly increased with the liquid temperature up to 50 °C and then decreased, showing a good agreement with the overall experimental production rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fig. 4) and the degradation rates of TB at high initial concentrations (Fig. 2). These results confirmed that the sonochemical reactivity at 1700 kHz increased with the liquid temperature rise up to 50 °C and subsequently decreased and that the optimum temperature (50 °C) resulted from the concurrence between the number of bubbles and the single bubble yield. Of these two factors, the number of active bubbles must be the dominant factor that governs the effect of liquid temperature in the range 25–50 °C whereas the single bubble yield dominates for all further temperature rise above 50 °C.

Let now discussing the relation between the liquid temperature effect and the initial substrate concentration ( $C_0$ ). As mentioned above, the degradation of non-volatile substrate such as TB occurs mainly at the exterior of the bubbles via reaction with  $\cdot\text{OH}$  radicals. Two reactivity zones are suspected for this reaction [49]: the first is the bubble/solution interface where higher concentration of hydroxyl radical is located [50] and the second is the bulk solution in which the quantity of hydroxyl radicals diffused from the bubbles is very low (only about 10% of  $\cdot\text{OH}$  radicals generated in the cavitation may reach the bulk of the liquid [49]) [50]. Thus, the oxidation extent of a non-volatile substrate is limited by its availability around the bubble. The

initial substrate concentration is a main factor influencing the molecules distribution. It is widely accepted that the degradation takes place in the bulk solution at low substrate concentrations whereas the bubble/solution interface is the main reaction zone at high pollutants concentrations [28]. Therefore, the dependence of the liquid temperature effect on the initial substrate concentration was attributed to the difference in the reaction zone, as follow: at low TB concentrations, presumably  $0.5$  and  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , the reactivity zone is mainly the bulk solution. In this case, increasing the liquid temperature, even if it increased the number of bubbles, could not significantly affect the degradation rate as the pollutant molecules remains far from the reactive bubbles interface in which high concentration of hydroxyl radical is located. With increasing initial TB concentration (above  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ), the reaction zone moves progressively to the bubble/solution interface. In this situation, the increase of the liquid temperature, which intensifies the overall interfacial concentration of  $\cdot\text{OH}$  through the rising of the bubble number, could result in beneficial consequences on the degradation rate as the pollutant molecules could be subjected to high flux of hydroxyl radicals at the interfacial region. To better clarify this occurrence, the TB initial degradation rates and the production rates of  $\text{H}_2\text{O}_2$  were determined at various initial TB concentrations for two liquid temperatures, 25 and 50 °C, and the obtained results are depicted in Fig. 6. As can be seen from this figure, for 25 °C, the initial degradation rate increased significantly during the initial stage but a plateau ( $\sim 0.095 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) was started to take place for  $C_0 \geq 5 \text{ mg L}^{-1}$ , reflecting that all available interfacial areas are occupied by the dye molecules at  $5 \text{ mg L}^{-1}$  and any further increase in  $C_0$  will therefore not impact the degradation rate. This statement was supported by the fact that  $\text{H}_2\text{O}_2$  accumulation rate decreased with increasing  $C_0$  up to an optimal value ( $\sim 0.76 \mu\text{M min}^{-1}$ ) for all  $C_0 \geq 5 \text{ mg L}^{-1}$ . However, for the case of 50 °C, the initial degradation rate continuously increased with increasing  $C_0$  up to  $20 \text{ mg L}^{-1}$  without any plateau (Fig. 6), meaning that up to this dose of TB, the bubble-solution interface area is not yet saturated with the pollutant molecules due to the higher number of bubbles at this higher temperature.  $\text{H}_2\text{O}_2$  production curve at 50 °C (Fig. 6) showed exactly the inverse trend of the initial degradation rate, confirming the non-saturation hypothesis at 50 °C as there was no observed plateau. Fig. 6 evidently showed that the degradation curves at 25 and 50 °C are superimposed up to  $C_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ , above which the 50 °C-curve diverges from that of 25 °C

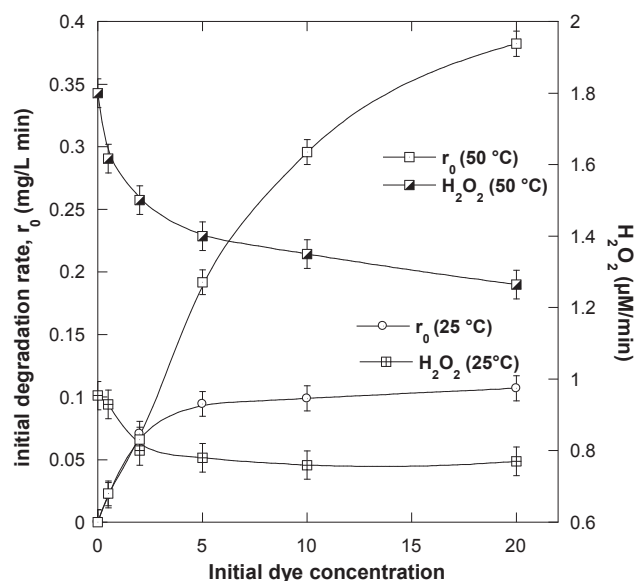


Fig. 6. Variation of the initial degradation rate and the production rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as function of the initial dye concentration for two different liquid temperatures, 25 and 50 °C (conditions – volume: 100 mL, initial dye concentration:  $0.5$ – $20 \text{ mg L}^{-1}$ , liquid temperature: 25 and 50 °C, pH  $\sim 6$ , frequency: 1700 kHz, acoustic power: 15 W).

with significant difference in the level of the degradation rates. All these findings confirmed the hypothesis of the difference in the reactivity zone between low and high initial pollutant concentrations and demonstrated the central role played by the high temperature in increasing the interfacial reaction zone through increasing the number of bubbles.

#### 4. Conclusion

The application of ultrasound for water treatment required the optimization of the sonochemical parameters. The liquid temperature is one of numerous parameters that showed controversial effects, i.e. inhibition, enhancement, no effect and existence of an optimum, toward the performance of the sonochemical treatment. In this work, we have demonstrated that the effect of liquid temperature is strongly dependent to the initial substrate concentration. Experiments conducted with Toluidine Blue (TB) at 1700 kHz showed that temperature rise in the interval 25–70 °C did not affect the degradation rate of the dye when starting from 0.5 and 2 mg L<sup>-1</sup> of TB. However, when starting from higher initial concentrations of 5, 10 and 20 mg L<sup>-1</sup>, the degradation rate significantly increased with increasing the temperature gradually from 25 to 50 °C and then decreased afterward. For this case, the higher the initial TB concentration, the higher was the improving impact of the liquid temperature. The best improvements were obtained at 50 °C. These results, which were attributed, in one hand, to the difference in the reaction zones for low and high initial concentrations and, in another hand, to the role of liquid temperature in enhancing the sonochemical activity, i.e. production of radicals, could participate efficiently in clarifying the controversial effects of liquid temperature reported in the literature. Nevertheless, this work will be continued in the future by investigating initial concentrations superior than 20 mg L<sup>-1</sup> to determine the limit of the pollutant concentration above which the effect of liquid temperature may be turned.

#### References

- N.N. Mahamuni, Y.G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 990–1003, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.005>.
- Y.T. Shah, A.B. Pandit, V.S. Moholkar, *Cavitation Reaction Engineering*, Springer US, Boston, MA, 1999, <http://doi.org/10.1007/978-1-4615-4787-7>.
- Y.T. Didenko, W.B. McNamara, K.S. Suslick, Hot spot conditions during cavitation in water, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5817–5818, <http://dx.doi.org/10.1021/ja9844635>.
- 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, <http://dx.doi.org/10.1021/jp061441t>.
- K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for OH an H by spin trapping, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3537–3539, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00376a064>.
- T. Leong, M. Ashokkumar, K. Sandra, The fundamentals of power ultrasound – a review, *Acoust. Australia* 39 (2011) 54–63.
- Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4681–4715, <http://dx.doi.org/10.1021/ie0100961>.
- C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrason. Sonochem.* 4 (1997) 295–300, [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177\(97\)00036-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177(97)00036-9).
- 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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>.
- M.A. Beckett, I. Hua, Elucidation of the 1,4-dioxane decomposition pathway at discrete ultrasonic frequencies, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3944–3953, <http://dx.doi.org/10.1021/es000928r>.
- M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3796–3802, <http://dx.doi.org/10.1021/jp003226x>.
- F. Méndez-Arriaga, R.A.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, Z. Pulgarin, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Res.* 42 (2008) 4243–4248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.033>.
- E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, R.A. Torres-Palma, Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine: effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system, *Sci. Total Environ.* 524–525 (2015) 354–360, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.053>.
- L. Rodriguez-Freire, R. Balachandran, R. Sierra-Alvarez, M. Keswani, Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS), *J. Hazard. Mater.* 300 (2015) 662–669, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.077>.
- H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 30–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.004>.
- G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. von Sonntag, OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution—Part II: terphthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, *Ultrason. Sonochem.* 5 (1998) 41–52, [http://doi.org/10.1016/S1350-4177\(98\)00012-1](http://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1).
- M. Dükkanci, M. Vinatoru, T.J. Mason, Sonochemical treatment of Orange II using ultrasound at a range of frequencies and powers, *J. Adv. Oxidat. Technol.* 15 (2012) 277–283.
- P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, O. Flórez-Acosta, C. Petrier, R.A. Torres-Palma, O. Flórez-Acosta, C. Petrier, R.A. Torres-Palma, Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2014) 211–219, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.006>.
- C. Appaw, Y.G. Adewuyi, Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation, *J. Hazard. Mater.* 90 (2002) 237–249, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00350-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00350-8).
- 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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.003>.
- S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 550–557, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>.
- H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, C. Pétrier, Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: evidence of sulfate radical formation, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 580–587, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.027>.
- M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrason. Sonochem.* 1 (1994) S75–S79, [1350-4177\(94\)020075-05](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177(94)020075-05).
- S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrason. Sonochem.* 28 (2016) 382–392, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.015>.
- M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 943–950, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.014>.
- A.O. Ifelebuegu, J. Onubogu, E. Joyce, T. Mason, Sonochemical degradation of endocrine disrupting chemicals 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in water and wastewater, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 11 (2014) 1–8, <http://doi.org/10.1007/s13762-013-0365-2>.
- 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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.008>.
- Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 415–422, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.07.003>.
- M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 19–24, [http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177\(95\)00037-2](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177(95)00037-2).
- H. Son, K. Zoh, Effects of Methanol and Carbon Tetrachloride on Sonolysis of 1,4-Dioxane in Relation to Temperature, 2012.
- H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Ultrasonics sonochemistry 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, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.006>.
- H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz: effects of salts, complex matrices and persulfate, *J. Water Process Eng.* 9 (2016) 67–77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jstr.2014.12.012>.
- R.S. Malani, S. Khanna, V.S. Moholkar, Sonoenzymatic decolourization of an azo dye employing immobilized horse radish peroxidase (HRP): a mechanistic study, *J. Hazard. Mater.* 256–257 (2013) 90–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.023>.
- R.S. Malani, S. Khanna, S. Chakma, V.S. Moholkar, Mechanistic insight into sonoenzymatic degradation of organic pollutants with kinetic and thermodynamic analysis, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1400–1406, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.028>.
- N. Neelakandeswari, G. Sangami, N. Dharmaraj, N.K. Taek, H.Y. Kim, Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method, *Spectrochim. Acta – Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 1592–1598, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.02.008>.
- G. Sridharan, A. Shankar, Toluidine blue: a review of its chemistry and clinical utility, *J. Oral Maxillofacial Pathol.* 16 (2012) 251–255, <http://dx.doi.org/10.4103/0973-029X.99081>.

- [37] Z. Chi, R. Liu, Y. Sun, M. Wang, P. Zhang, C. Gao, Investigation on the toxic interaction of toluidine blue with calf thymus DNA, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 274–278, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.160>.
- [38] H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque, M. Muneer, Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 77–81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.009>.
- [39] H.A. Alhassani, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Efficient microbial degradation of Toluidine Blue dye by *Brevibacillus* sp, *Dyes Pigment.* 75 (2007) 395–400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.019>.
- [40] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: on a “black art”, *Ultrasonics* 30 (1992) 40–42 0041-624X/92/010040-03.
- [41] US Environmental protection agency, <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=toluidine+blue>, (n.d.).
- [42] 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 (2014) 41–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.011>.
- [43] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrason. Sonochem.* 22 (2014) 51–58, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.015>.
- [44] S. Merouani, O. Hamdaoui, Computational and experimental sonochemistry, *Process Eng. J.* 1 (2017) 10–18.
- [45] T. Sivasankar, V.S. Moholkar, Physical insights into the sonochemical degradation of recalcitrant organic pollutants with cavitation bubble dynamics, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 769–781, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.009>.
- [46] T. Sivasankar, V.S. Moholkar, Mechanistic approach to intensification of sonochemical degradation of phenol, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 57–69, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.004>.
- [47] R. Patidar, S. Khanna, V.S. Moholkar, Physical features of ultrasound assisted enzymatic degradation of recalcitrant organic pollutants, *Ultrason. Sonochem.* 19 (2012) 104–118, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.06.005>.
- [48] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: dependence of free radicals production on operational conditions, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 881–897, <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1240-y>.
- [49] A. Henglein, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.* 2 (1995) 115–121, [http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177\(95\)00022-X](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177(95)00022-X).
- [50] A. Tauber, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2) (1999) 1129–1136, <http://dx.doi.org/10.1039/a901085h>.



# Characterization and application of a 1700-kHz acoustic cavitation field for water decontamination: a case study with toluidine blue

Nor Elhouda Chadi<sup>1</sup> · Slimane Merouani<sup>1,2</sup> · Oualid Hamdaoui<sup>2</sup>

Received: 27 September 2017 / Accepted: 11 September 2018  
© The Author(s) 2018

## Abstract

This work aimed at the characterization and application of a cavitation field induced in water by an ultrasonic reactor operating at 1700 kHz and 15 W. It was found that the size of active bubbles varied from 0.23 to 3  $\mu\text{m}$ . The number of active bubbles increased from  $6.1142 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$  at 25 °C to  $4.4684 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$  at 55 °C. The most active bubbles were those achieving temperature of 4000 K and pressure of 1000 atm at the collapse. The characterized cavitation field removed efficiently toluidine blue (TB), an emerging organic contaminant, through reaction with hydroxyl radical. The best TB-removal rate was obtained under argon saturation, but  $\text{CO}_2$  completely suppressed the process. TB degradation rate sensitively enhanced with increasing initial substrate concentration and solution pH, whereas the liquid temperature did not affect the degradation rate. Formic acid, as an organic competitor, reduced considerably the degradation of the pollutant.

**Keywords** Ultrasound · Cavitation field · Bubble population · Cavitation treatment · Toluidine blue (TB) · Degradation

## Introduction

High-power ultrasound (frequency  $\geq 100$  kHz) has become the focus of a new field, known as sonochemistry, which involves the study of the effects of acoustic waves on chemical systems (e.g., synthesis reactions (Serpone and Colarusso 1994), free radical polymerization (Teo et al. 2009), enzymatic reactions (Malani et al. 2014), photocatalytic reactions (Peller et al. 2003; Kaur and Singh 2007; Bekkouche et al. 2017), Fenton and photo-Fenton reactions (Basturk and Karatas 2014; Verma et al. 2015), electrochemical reactions (Pollet 2010; Sáez et al. 2010)). The central event conducting to sonochemistry is the acoustic bubble. Ultrasound, when passing through a liquid medium, causes mechanical vibration of the liquid. If the liquid medium contains dissolved gas, which will be the case under normal conditions, tiny microbubbles can be formed, grown and violently

collapsed by the action of the sound wave. This phenomenon is known as acoustic cavitation (Neppiras 1980). The collapse of the acoustic cavitation bubbles is near adiabatic and generates temperatures of thousands of degrees within the bubbles for a short period of time (Ashokkumar 2011). Under this extreme temperature conditions, highly reactive radicals are generated. For example, if water is the medium,  $\text{H}^\cdot$  and  $\text{OH}^\cdot$  radicals are generated by the homolysis of water vapor inside the bubble. These radicals initiate a gas-phase reactions chain, in which several other reactive species (i.e.,  $\text{HO}_2$  and  $\text{O}, \dots$ ) may be formed (Yasui et al. 2005). A parallel reaction pathway exists where volatile solutes may evaporate into the bubble and be pyrolyzed by the high core temperatures. The diffusion of these reactive species in the liquid surrounding the bubble has been used to achieve chemical reactions that include the synthesis of nanomaterials, polymers, degradation of organic pollutants, etc. (Hoffmann et al. 1996; Petrier et al. 1998; Teo et al. 2008; Bang and Suslick 2010; Xue 2016; Merouani and Hamdaoui 2017). Under certain conditions, bubble collapse can also result in light emission, sonoluminescence, originating from the core of the bubble during the final stages of collapse.

Sonication offers three reaction zones: the hot gas phase of the bubble ( $\sim 5000$  K), the bubble–solution interface ( $\sim 1900$  K) and the bulk of the solution (ambient temperature) (Suslick et al. 1986). The degradation of pollutants

✉ Slimane Merouani  
s.merouani@yahoo.fr; s.merouani03@gmail.com

<sup>1</sup> Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider – Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, 23000 Annaba, Algeria

upon ultrasound depends on their physicochemical properties. A volatile molecule will be incinerated inside the bubble, while a nonvolatile and hydrophilic molecule will be oxidized by the ejected  $\cdot\text{OH}$  at the bubble interface and in the bulk of the solution (P etrier and Francony 1997).

As sonochemistry originates from acoustic cavitation, the characterization of the acoustic field is of fundamental interest to control all physical and chemical effects of ultrasound in aqueous solution. The main characteristics of an acoustic field are the bubble number and size, the maximum bubble temperature and pressure and the chemical bubble yield. Some developed experimental procedures for the characterization of acoustic cavitation bubbles have been recently overviewed by Ashokkumar (2011).

Numerical simulation of acoustic cavitation has shown a significant progress in the last decade (Moholkar et al. 2000a, b; Moholkar and Warmoeskerken 2003; Chakma and Moholkar 2013). However, only several limited studies have attempted to provide a physical explanation to the experimental sonochemical results using analysis based on simulations of cavitation bubble dynamics. For example, Vichare et al. (2000) have analyzed the bubble energy under several sonochemical parameters of frequency, intensity and initial bubble radius. Sivasankar et al. (2007) and Park et al. (2018) have simulated the production of free radicals inside a collapsing bubble to give a mechanistic approach for the sono-oxidation of KI and some trihalomethanes, and similar scenario has been adopted by Nazimudheen et al. (2018) for examining the results of the ultrasound-assisted pre-treatment of leachate before anaerobic digestion.

We have recently developed a theoretical procedure based on cavitation model for the characterization of acoustic cavitation fields (Merouani et al. 2014b). This procedure has been used for determining some interesting characteristics of acoustic bubbles (i.e., bubble dynamics, bubbles size, number of bubbles, bubble core temperatures and pressures, etc.) at variable experimental conditions. In this work, an acoustic cavitation field induced in sonochemical reactor operating at 1700 kHz has been characterized, using our early developed procedure (Merouani et al. 2014b), and then applied for the degradation of a typical water contaminant, toluidine blue (TB), which is a phenothiazine dye that is widely used in fields like medicine, textile and biotechnology (Neelakandeswari et al. 2011; Sridharan and Shankar 2012). Though the degradation of organic pollutants by ultrasound has been widely investigated, the combination between the characterization and the application of the acoustic cavitation field was rarely addressed previously. TB has a mutagenic effect and has a toxic interaction with DNA and RNA (Chi et al. 2010), and thus, any presence of this dye in water will damage aquatic life and human health. Additionally, no data are available about the degradation of this dye by acoustic cavitation. The sensitivity of the

cavitation treatment to several operational parameters and additives has been clarified.

## Materials and methods

All solutions were prepared using deionized water. Toluidine blue (abbreviation: TB; CAS number: 6586-04-5; UPAC name: 7-Amino-N,N,8-trimethyl-3H-phenothiazin-3-iminium chloride-dichlorozinc, molecular formula:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 0.5\text{ZnCl}_2$ , molecular weight:  $373.97\text{ g mol}^{-1}$ ) was supplied by Sigma-Aldrich. All other used reagents (Sigma-Aldrich) are of analytic grade and were used as received.

Batch experiments were conducted in cylindrical jacketed glass reactor equipped with a piezoelectric disk (diameter 2 cm) mounted in bottom of the reactor and emitting irradiation at 1700 kHz. Temperature set was fixed by circulating water through a jacket surrounding the cell and controlled by a thermocouple immersed in the cavitating medium. The solution pH was measured with a Jenway 3505 pH-meter. The acoustic power dissipated in the reactor (15 W) was estimated using the calorimetric method (Mason et al. 1992).

Sonication was carried out using an operating volume of 100 mL. Aqueous samples were taken at fixed time intervals and analyzed with an UV-visible spectrophotometer (JASCO V-730) to determine the concentration of TB ( $\lambda_{\text{max}} = 626\text{ nm}$ ). To ensure reproducibility, the experiments were repeated three times and the data were averaged (error bars have been included in relevant plots). The concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$  during sonolysis were measured iodometrically, as described by Merouani et al. (2010a).

## Theoretical package

The theoretical procedure given elsewhere (Merouani et al. 2014b) and summarized in Table 1 has been used for characterizing the 1700-kHz cavitation field. The dynamics of each bubble, the extreme temperatures and pressures developed therein, the production of free radicals and the bubble population (size and number) are the main characteristics to be identified herein. All these parameters have been estimated based on single-bubble sonochemistry model developed by our research group (Merouani et al. 2014c, 2015). This model couples the dynamic of a single bubble (described by the Keller–Miksis equation, Eq. 1 of Table 1) oscillating in water under a sinusoidal acoustic pressure with a chemical kinetics occurring within the bubble at the violent collapse, together with the assumption of isothermal expansion and adiabatic collapse and neglecting mass and heat transfer across the bubble wall. Justification of the adopting model assumptions

**Table 1** Basic equations of the model (Merouani et al. 2014a, c)

*Bubble dynamics*

$$\left(1 - \frac{\dot{R}}{c}\right)R\ddot{R} + \frac{3}{2}\left(1 - \frac{\dot{R}}{3c}\right)\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_L}\left(1 + \frac{\dot{R}}{c} + \frac{R}{c}\frac{d}{dt}\right)[p_B - P(t)] \quad (1)$$

$$p_B = p - \frac{2\sigma}{R} - 4\mu\frac{\dot{R}}{R} \quad (2)$$

$$P(t) = p_\infty - P_A \sin(2\pi ft) \quad (3)$$

Pressure in the bubble: 
$$p = \left[ P_v + P_{g0} \left( \frac{R_0}{R_{max}} \right)^3 \right] \left( \frac{R_{max}}{R} \right)^{3\gamma} \quad (4)$$

Temperature inside the bubble: 
$$T = T_\infty \left( \frac{R_{max}}{R} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (5)$$

*Chemical kinetics*

Production rate of the *k*th species: 
$$\dot{w}_k = \frac{dn_k}{v dt} = \sum_{i=1}^I (v''_{ki} - v'_{ki})r_i \quad (6)$$

where *k* = 1, ..., *K* (number of species), *i* = 1, ..., *N* (number of reactions)

Reaction rates: 
$$r_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v'_{ki}} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v''_{ki}} \quad (7)$$

Direct and reverse rate constants: 
$$k_{fi} = A_{fi} T^{b_{fi}} \exp\left(-\frac{E_{afi}}{R_g T}\right) \quad (8)$$

$$k_{ri} = A_{ri} T^{b_{ri}} \exp\left(-\frac{E_{ari}}{R_g T}\right) \quad (9)$$

*Number of bubbles (N)*

$$N = \frac{r_{H_2O_2}}{n_{H_2O_2} + 0.5(n_{OH} + n_{HO_2})} \quad (10)$$

where *r*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> is the experiential production rates of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and *n*<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>, *n*<sub>OH</sub> and *n*<sub>HO<sub>2</sub></sub> are the number of moles of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH and HO<sub>2</sub> released by each bubble when it collapses (estimated using the single-bubble sonochemistry model)

*Variables description* dots indicate time derivatives (d/dt), *R* is the radius of the bubble, *c* is the speed of sound in the liquid, *p<sub>B</sub>* is the pressure on the liquid side of the bubble, *P(t)* is the liquid pressures, *ρ<sub>L</sub>* is the density of the liquid, *σ* is the surface tension, *μ* is the liquid viscosity, *p* is the pressure inside the bubble, *p<sub>∞</sub>* is the ambient static pressure, *P<sub>A</sub>* is the acoustic amplitude [related to the acoustic intensity *I<sub>a</sub>* as *P<sub>A</sub>* = (2*I<sub>a</sub>**ρ<sub>L</sub>**c*)<sup>1/2</sup>], *f* is the sound frequency. *P<sub>v</sub>* is the vapor pressure, *P<sub>g0</sub>* is the initial gas pressure inside the bubble, *R<sub>0</sub>* is the ambient bubble radius, *T<sub>∞</sub>* is the bulk liquid temperature, *R<sub>max</sub>* is the maximum radius of the bubble, *γ* is the ratio of specific heats capacities (*c<sub>p</sub>*/*c<sub>v</sub>*) of the vapor/gas mixture, *R<sub>g</sub>* is the universal gas constant, *A<sub>fi</sub>* (*A<sub>ri</sub>*) is the pre-exponential factor, *b<sub>fi</sub>* (*b<sub>ri</sub>*) is the temperature exponent and *E<sub>fi</sub>* (*E<sub>ri</sub>*) is the activation energy

was available somewhere else (Merouani et al. 2014a, c, 2015). The used chemical mechanism consists of series of 73 reversible chemical reactions involving O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, H, O, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> species (Merouani et al. 2014c). The number of collapsing bubbles was predicted using Eq. 10 of Table 1. This equation was developed based on a semiempirical method using the results of single-bubble sonochemistry model and some experimental measurements (Merouani et al. 2014a).

## Results and discussion

### Characterization of the 1700-kHz cavitation field

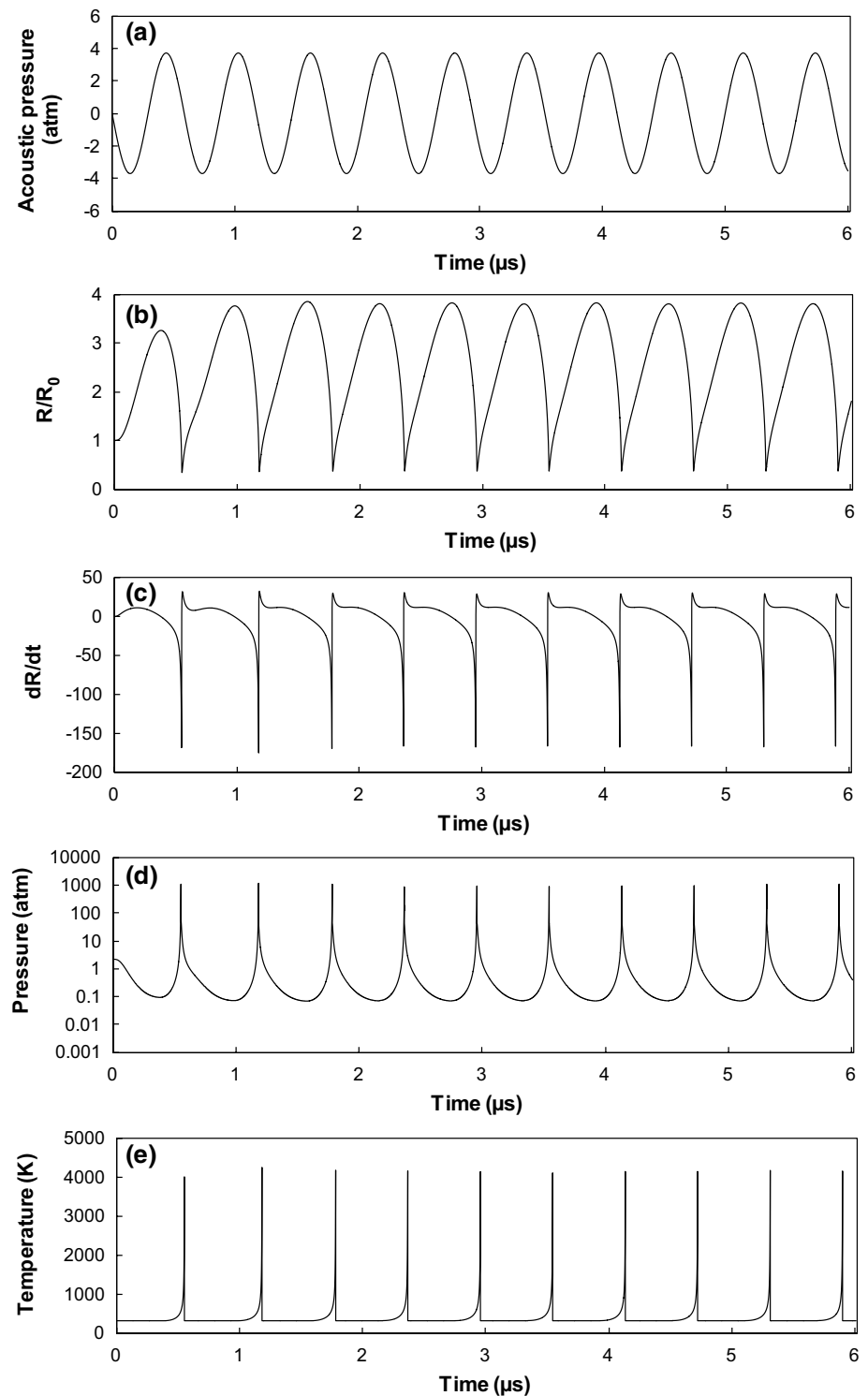
The bubble dynamics at 1700 kHz of frequency and 15 W of power was performed early for one acoustic cycle (Ferkous et al. 2016). Herein, we will present the results for various acoustic cycles. Figure 1a–e shows the time evolution of the acoustic pressure, the normalized bubble radius, the bubble wall velocity and the bubble pressure and temperature for ten successive implosions. As can be observed, the bubble expands when the acoustic pressure goes negative during the rarefaction cycle up to reaching a maximum (3.2*R<sub>0</sub>*) and then violently collapses during the compression cycle of the sound wave. As a result, the speed of the bubble wall hugely increased at the end of each bubble collapse up to values of about 160 m/s, resulting in intense picks of temperature and pressure with maximums of ~4000 K and ~1000 atm. Dissociation of water vapor, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> occurred inside the bubble at the final stage of the collapse (around *R<sub>min</sub>*), and several chemical oxidants are produced (Merouani et al. 2014c). The amounts of the oxidants reached at the end of the first bubble collapse are given in Fig. 2. As seen from this figure, OH, O and H are the predominant oxidizing species created at the collapse. In particular, OH is considered the primary oxidizing species during aqueous sonolysis because of its high potential of oxidation than other oxidants. This reactive species has been identified in sonicated water using EPR-spin trapping (Makino et al. 1982) and has been quantified by several chemical dosimetries (Merouani et al. 2010a).

Figure 3 shows the correspondence between the size of active bubbles (in term of *R<sub>0</sub>*) and the production rate of the oxidants inside the bubbles for 1700 kHz and 15 W. As seen, the range of active bubbles for the production of the oxidants is rather narrow, which is in agreement with an early calculation at various frequencies (Merouani et al. 2013). Only bubbles having ambient radius in the range 0.23–3 μm are active and can produce oxidants, i.e., specifically OH radical. Additionally, the more active bubbles have an ambient radius of ~1.2 μm. The correlation between the yield of OH and the maximum bubble temperature for all points of Fig. 3 is depicted in Fig. 4. It was noticed that there exists an optimum bubble temperature and pressure of about 4000 K and 1000 atm for the production of hydroxyl radical at 1700 kHz and 15 W.

The predicted number of active bubbles (of 1.2 μm of mean ambient radius) in the cavitating medium is shown in Fig. 5 as function of solution temperature (25–55 °C). As seen, billions of bubbles are created in the medium. From Fig. 5, it was noticed that an increase in bulk liquid temperature leads to a substantial increase in the number

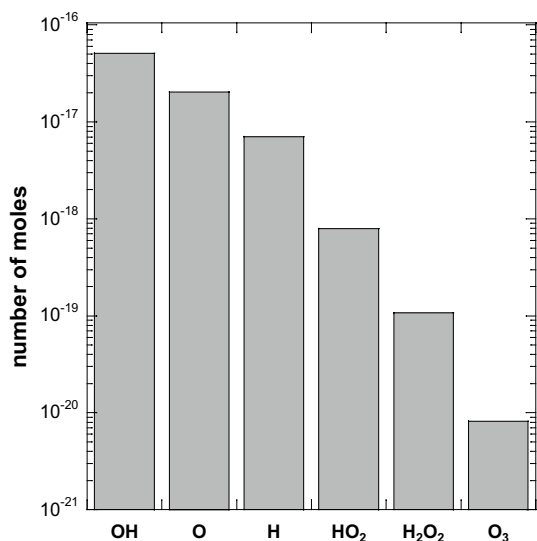


**Fig. 1** Predicted acoustic pressure (a), normalized bubble radius evolution (b), bubble wall velocity ( $dR/dt$ ) (c) and bubble pressure (d) and temperature (e) responses during the oscillation of an air bubble in water upon a sound wave at 1700 kHz and 15 W (simulation conditions: ambient bubble radius: 1.2  $\mu\text{m}$ ; bulk liquid temperature: 25  $^{\circ}\text{C}$ , static pressure: 1 atm). The vertical axis in d is in logarithmic scale

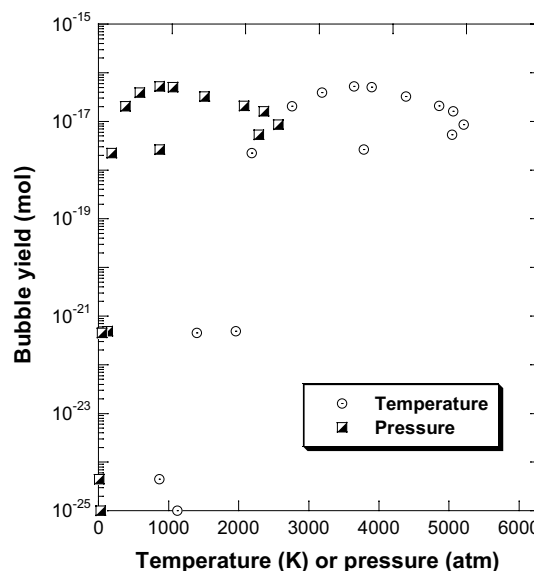


of active bubbles, which suggests that cavitation bubbles are more easily produced as the temperature is raised. This in fact may be due to the decrease in cavitation threshold with the increase in liquid temperature as a result of the

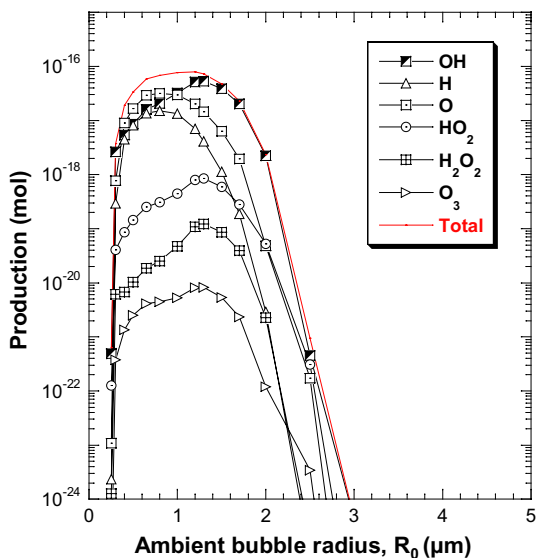
rise in vapor pressure or the decrease in either the surface tension or viscosity associated with heating of the liquid (Merouani et al. 2016).



**Fig. 2** Amounts of the main oxidants created inside the bubble at the end of the first bubble collapse (conditions—ambient bubble radius: 1.2 μm, liquid temperature: 25 °C, pressure: 1 atm, frequency: 1700 kHz, power: 15 W). Vertical axis is in logarithmic scale



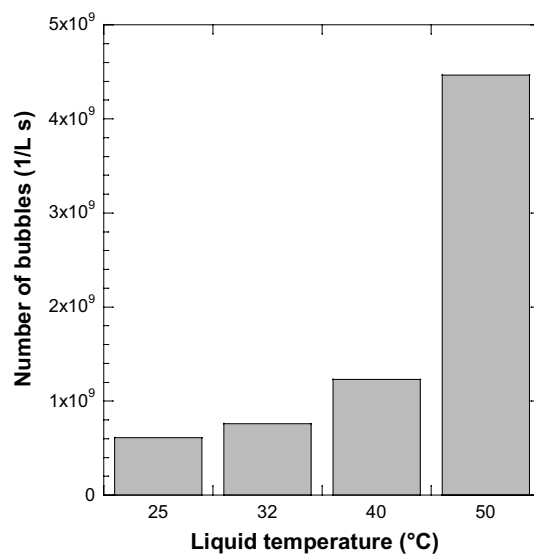
**Fig. 4** Bubble yield (hydroxyl radical) as function of the maximum bubble temperature and pressure reached at the collapse for all the interval of active bubbles (conditions—ambient bubble radius: 0.2–3 μm, liquid temperature: 25 °C, static pressure: 1 atm, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)



**Fig. 3** Size of active bubbles for the production of oxidants (conditions—ambient bubble radius: 0.2–3 μm, liquid temperature: 25 °C, static pressure: 1 atm, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)

### Application of the 1700-kHz cavitation field to the degradation of TB

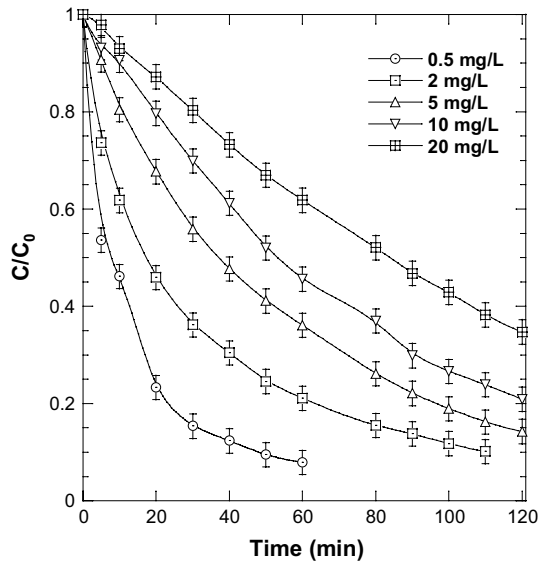
The early characterized cavitation field induced at 1700 kHz and 15 W was applied in this section to the degradation of TB, which is a very persistent pollutant toward direct attacks with highly conventional oxidants such as hydrogen peroxide



**Fig. 5** The number of active bubbles as function of bulk liquid temperature (conditions—ambient bubble radius: 1.2 μm, liquid temperature: 25–50 °C, frequency: 1700 kHz, acoustic power: 15 W)

( $E^0_{H_2O_2} = 1.78$  V), persulfate ( $E^0_{S_2O_8^{2-}} = 2.01$  V) and periodate ( $E^0_{IO_4^-} = 1.6$  V).<sup>1</sup> The potential of cavitation bubbles to generate hydroxyl radicals was verified experimentally with

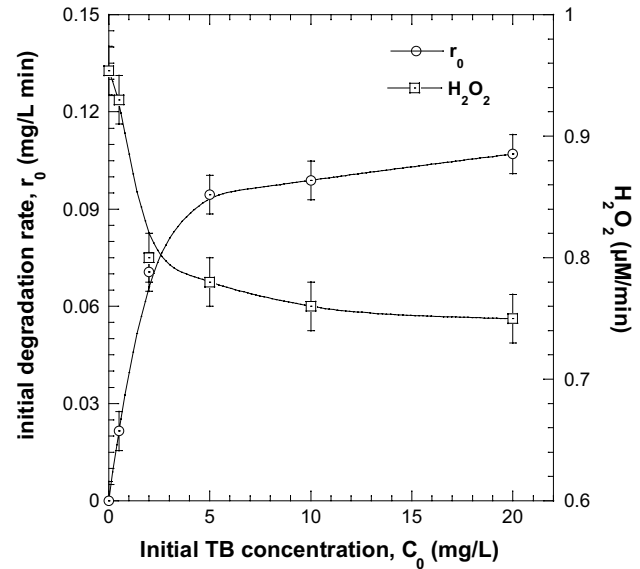
<sup>1</sup> Experiments were conducted in our laboratory.



**Fig. 6** Degradation kinetics of TB for various initial concentrations (conditions—volume: 100 mL, initial TB concentration: 0.5–20 mg/L, temperature:  $25 \pm 2$  °C, pH~6, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)

measuring the production rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the sonicating solution. [ $\text{H}_2\text{O}_2$  was formed mainly at the bubble–solution interface through the reaction  $2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  with  $k = 5.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Merouani et al. 2010a)].

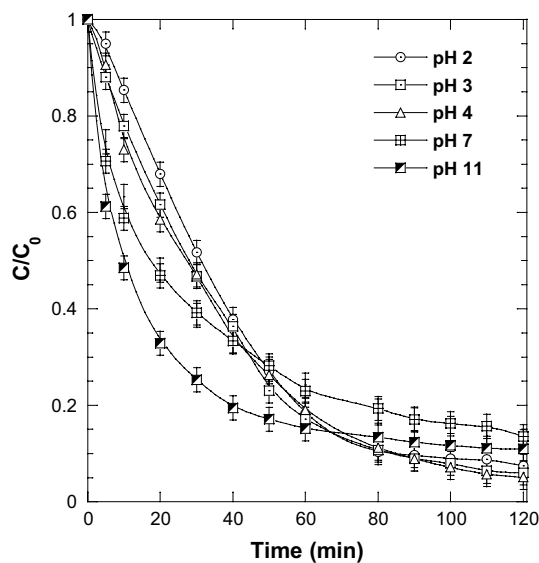
Figure 6 shows the impact of the cavitation process on the degradation of TB in aerated solutions of various initial concentrations ( $C_0 = 0.5, 2, 5, 10$  and  $20 \text{ mg/L}$ ). The extent of TB degradation was found to be inversely proportional to the initial concentration of the dye, a trend generally observed in the literature (Merouani et al. 2010b; Guzman-Duque et al. 2011; Gao et al. 2013; Ferkous et al. 2015). The variation in the concentration of TB with time showed an exponential decrease resembling a pseudo-first-order kinetics. A quick analysis of Fig. 6 indicates that the degradation extent after 1 h of sonication for the case of  $C_0 = 0.5 \text{ mg/L}$  was 1.44 and 2.41 times higher as compared to initial concentrations of 5 and 20 mg/L, respectively (92% at 0.5 mg/L face to 63.8% at 10 mg/L and 38.1% at 20 mg/L). Since TB is highly water soluble [solubility:  $38.2 \text{ g L}^{-1}$  (Singh et al. 2008)] and nonvolatile substrate [vapor pressure:  $1.03 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$ ], it cannot enter the bubble but it must be removed outside by reaction with  $\cdot\text{OH}$  radical ejected from the bubble. This mechanism was confirmed by adding 2-propanol as an effective  $\cdot\text{OH}$  scavenger, in which TB removal was hugely reduced (data not shown). Figure 7 depicts the variation in the initial degradation rate ( $r_0$ ) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  production rate with the initial TB concentration. It can be seen that the initial degradation rate shows two regimes, a linear increase (up to  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ) followed with a plateau for all  $C_0 > 5 \text{ mg/L}$ . Thus, TB degradation could not be described



**Fig. 7** Initial degradation rate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation rate with respect to the initial TB concentration

with a first-order kinetics, as suspected, since there was no linear relation between  $C_0$  and  $r_0$ . Therefore, TB degradation is linked to both the TB concentration and hydroxyl radicals. Concurrently,  $\text{H}_2\text{O}_2$  decreased rapidly from  $0.95 \mu\text{M}/\text{min}$  in fresh water to  $0.78 \mu\text{M}/\text{min}$  in 5 mg/L TB solution and does not decrease much beyond this concentration (Fig. 7). These results demonstrated the involvement of hydroxyl radical in the degradation of the dye and reflected a saturation of the bubble surface with TB molecules for  $C_0 > 5 \text{ mg/L}$ . These findings may be attributed to the difference in the reaction zone with respect to the initial concentration of TB. At low  $C_0$ , the bulk solution is the suitable reaction zone (Jiang et al. 2006). It is reported that only 10% of the formed radicals inside the bubbles may reached this zone. In this case, only lower fraction of the  $\cdot\text{OH}$  radicals may attack TB molecules and the remaining  $\cdot\text{OH}$  radicals recombine to yield higher formation rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . However, increasing the pollutant concentration moves progressively the reaction zone to the interfacial region where higher concentration of radicals is believed to be existed (Jiang et al. 2006). In this situation, the fraction of  $\cdot\text{OH}$  that undergo recombination would decrease (yielding lower accumulation rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and be involved in the degradation process, and hence, the degradation rate was ameliorated, as shown in Fig. 7. These remarks are in agreement with those reported in the literature (Torres et al. 2008; Gao et al. 2013; Ferkous et al. 2015; Taamallah et al. 2016).

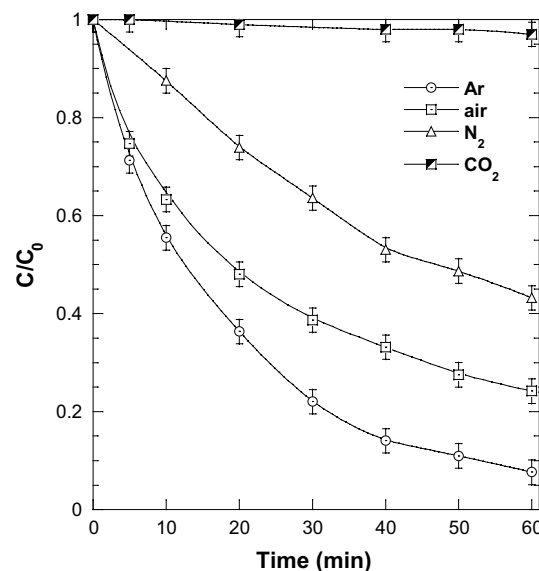
Figure 8 shows the impact of the cavitation treatment on the removal of TB ( $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ ) in aerated solutions of various initial pH (2–11). As seen, the degradation rate of TB was insignificantly affected upon pH 2–4, but it was



**Fig. 8** Degradation kinetics of TB for various initial solution pH (conditions—volume: 100 mL, initial TB concentration: 2 mg/L, temperature:  $25 \pm 2$  °C, pH 2–11, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)

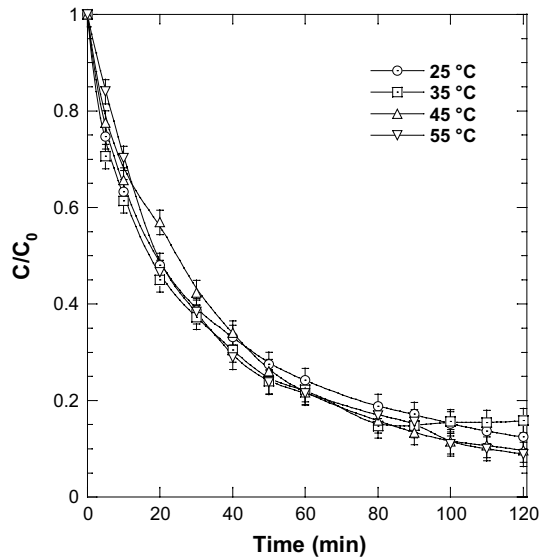
markedly increased in neutral and basic solutions. The initial degradation rate at pH 11 is 1.32-fold higher than that at pH 7. However, after a period of sonolysis (1 h), the degradation of TB at pH 7 and 11 declined and becomes lower than that observed at pH 2–4. This behavior was attributed to the strong competitive effect imposed by the high quantity of degradation by-products resulted from the rapid degradation of TB at neutral and basic conditions. The solution pH may change the acido-basic properties of substances, and this may affect their reactivity toward the cavitation bubble. However, since TB has pKa values of 2.4 and 11.6 (Sabnis 2010), the compound retained the same structural form in the pH range of 2–11. On the other hand, either in the absence or presence of solutes, the formation rate of  $H_2O_2$  was almost independent of pH in the interval 2–11 (Merouani et al. 2010a; Villaroel et al. 2014). Therefore, an opposite trend between the degradation pattern and the production of hydroxyl radical, as quantified by  $H_2O_2$ , with respect to pH was obtained. The interpretation of this phenomenon remains obscure, but it may be due to the difference in the number of hydroxyl radicals achieving the bulk solution under lower and higher pH.

Figure 9 shows the effect of the nature of dissolved gases (Ar, air,  $N_2$  and  $CO_2$ ) on the cavitation treatment of TB ( $C_0 = 2$  mg/L). The cavitation treatment is very sensitive to the type of the saturation gas. The degradation rate was more notably under Ar saturation and near completely suppressed under  $CO_2$  atmosphere. Besides,  $N_2$  reduced the degradation rate by 72% and 65%, as compared with Ar and air, respectively. Three main gas properties control the gas effect on the sonochemical process (Rooze et al. 2013): (1) the specific



**Fig. 9** Degradation kinetics of TB for various saturating gases (conditions—volume: 100 mL, initial TB concentration: 2 mg  $L^{-1}$ , temperature:  $25 \pm 2$  °C, pH ~6, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)

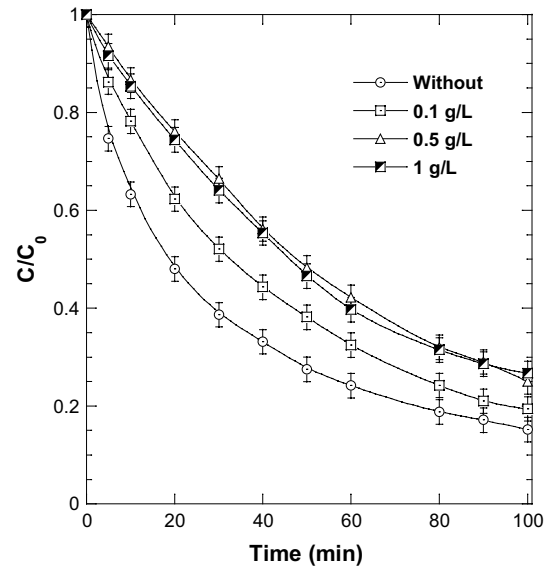
heat ratio ( $\gamma = c_p/c_v$ ), (2) the solubility and (3) the thermal conductivity ( $\lambda$ ). A gas with higher solubility ( $x$ , mol/mol) can create more nucleation sites, which resulted in higher number of bubbles. On the other hand, a gas with greater  $\gamma$  and lower  $\lambda$  yields higher maximum temperature upon collapse resulting in higher sonochemical activity inside the collapsing bubble. However, measurements of bubble temperatures using methyl radical recombination (MRR) under several saturation gases of the same  $\gamma$  and different  $\lambda$  showed that thermal conductivity had practically no impact on the bubble temperature, and hence, its effect should be neglected (Okitsu et al. 2006). Using our model (Sect. 3), temperatures of 6160 K for Ar, 4030 K for both air and  $N_2$  and 3030 K for  $CO_2$  were predicted at 1700 kHz, 15 W and 25 °C. (These temperatures are in the same order of  $\gamma$  (1.66 for Ar, 1.4 for air and  $N_2$  and 1.29 for  $CO_2$ )). Therefore, as Ar is highly water soluble than air and  $N_2$  ( $x_{Ar} = 2.748 \times 10^{-5}$ ,  $x_{air} = 1.524 \times 10^{-5}$  and  $x_{N_2} = 1.276 \times 10^{-5}$ ), it could give the best performance toward the degradation of TB via the generation of too high  $\cdot OH$  concentration in the reacting medium. On the other hand, since air and  $N_2$  have the same  $\gamma$  and slightly difference in their  $\lambda$ , the reductive effect of nitrogen was mainly attributed to its negative impact on the combustion reaction inside the bubble. Indeed, an early computational analysis demonstrated that the production rate of hydroxyl radical inside the bubble is strongly sensitive to the amount of  $N_2$  trapped in the bubble at the collapse, and the higher the concentration of  $N_2$ , the lower the production rate of  $\cdot OH$  (Merouani et al. 2014c). It was found that  $\cdot OH$  was mainly consumed via the reaction



**Fig. 10** Degradation kinetics of TB for various solution temperatures (conditions—volume: 100 mL, initial TB concentration: 2 mg/L, temperature: 25–50 °C, pH ~6, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)

$\text{NO} + \cdot\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$ , and since NO was principally formed through the reactions  $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$  and  $\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{NO} + \text{M}$ , the higher the concentration of  $\text{N}_2$  in the bubble, the higher the concentration of NO, and this accelerates the consumption rate of  $\cdot\text{OH}$  radical through the reaction  $\text{NO} + \cdot\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{M}$ . For the case of  $\text{CO}_2$ , the significant lower bubble temperature generated in this case, 3030 K, drastically reduced the production of free radicals at the collapse. Additionally, the too high solubility of  $\text{CO}_2$  in water ( $x_{\text{CO}_2} = 7.1 \times 10^{-4}$ ; 46-fold much higher than that of air) destabilizes the bubble growth and implosion to a non-inertial event due to the high extent of bubbles coalescence, which yield bigger bubbles in the solution (Brotchie et al. 2010; Rooze et al. 2011). Indeed, images captured of the bubble fields under air and carbon dioxide using a light source demonstrated that the nucleation of bubbles seems to be important for the process (Rooze et al. 2011). Hardly any bubbles are visible in the air-saturated solution, whereas big stable bubbles are visible in the solution under  $\text{CO}_2$  saturation (Rooze et al. 2011). The suppressing effect of  $\text{CO}_2$  was reported for several chemical and biological processes under ultrasound (Liu and Wu 1934; Henglein 1985; Ogawa et al. 2002; Guzman-Duque et al. 2011).

Figure 10 depicts the effect of liquid temperature (25–55 °C) on the cavitation treatment of TB ( $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ ) in aerated solutions. As can be observed, the liquid temperature had not a significant impact on the removal rate of TB, which is in agreement with the results of Goel et al. (Goel et al. 2004) who investigated the effect of temperature (5–45 °C) on the sono-degradation of styrene and ethylbenzene. Inversely, the production rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in pure water



**Fig. 11** Effect of formic acid (FA) addition on the degradation kinetics of TB (conditions—volume: 100 mL, initial TB concentration: 20 mg  $\text{L}^{-1}$ , initial FA concentration: 0.1–1 g  $\text{L}^{-1}$ , temperature:  $25 \pm 2$  °C, pH ~6, frequency: 1700 kHz, power: 15 W)

was 1, 1.3, 1.5 and 1.8  $\mu\text{M}/\text{min}$  for, respectively, 25, 35, 45 and 55 °C, reflecting higher concentration of hydroxyl radical at higher temperatures. These opposite results may be attributed to the hydrophilic character of TB, which make it far from the bubble interface at which the sonochemical activity is mostly located (Jiang et al. 2006). Thus, even increasing liquid temperature acts as enhancer for hydroxyl radical generation, the degradation reaction at the investigated initial concentration (2 mg  $\text{L}^{-1}$ ) will not benefited as TB remains always far from the reactive interfacial region.

Figure 11 shows the effect of formic acid (FA) addition on the cavitation removal of TB ( $C_0 = 2 \text{ mg/L}$ ) in aerated solutions. It was noticed that FA addition at 0.1 and 0.5 g/L resulted in, respectively, 40% and 60% reduction in the initial removal rate of TB, but no further reduction was observed with 1 g/L of FA. However, FA impacted slowly the removal percentage after a long irradiation time (i.e., ~4–10% for 100 min of treatment). These results indicated an effective scavenging of  $\cdot\text{OH}$  radical by FA, as experimentally demonstrated by dosing  $\text{H}_2\text{O}_2$  at variable FA concentrations (Navarro et al. 2011). Although FA is a hydrophilic compound, its reaction with  $\cdot\text{OH}$  at high FA concentration levels may occur in both the bubble solution interface and the bulk of the solution (Gogate et al. 2006; Navarro et al. 2011). Since TB reaction zone at  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$  is presumably the bulk solution, increasing FA concentration increases, in part, the competition for hydroxyl radical reactions in the bulk solution and, in another part, the scavenging of  $\cdot\text{OH}$  radicals at the bubble interface and preventing their diffusion to the bulk solution in which TB degradation takes place.

Therefore, lower degradation rate of TB could be generated with increasing FA concentration in the solution. However, due to the rapid occurrence of bubble–collapse event ( $\sim 0.17 \mu\text{s}$  at 1700 kHz and 15 W), 'OH diffusion from the acoustic bubble could not be completely suppressed, and this why FA addition at 1 g/L did not yield further reduction as compared to 0.5 g/L. Indeed, an early analysis of acid orange 7 (AO7) degradation in the presence of high concentrations of interfacial agents, i.e., Triton X-100 and Tween 20 surfactants, confirmed the existence of an optimum dose for these additives above which no further reduction in the degradation rate of AO7 was observed (Hamdaoui and Merouani 2017). The optimum reductive dose of surfactants on the production rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was also reported (Yim et al. 2002).

## Conclusion

Ultrasound via acoustic cavitation event induced in aqueous solution may produce several physical and chemical effects. The degradation of nonvolatile compounds through reaction with the cavitationally generated 'OH radical is one of the most applications of ultrasound in environmental remediation. To better understanding the chemical action of ultrasound in aqueous solution, a characterization of the acoustic cavitation field is highly needed. In this work, the main characteristics of a 1700-kHz cavitation field in water (bubble number and size, bubbles temperatures and pressures and bubbles chemical yields) were determined using a theoretical procedure based on single-bubble sonochemistry model. Subsequently, the degradation of TB, as substrate model of organic pollutants, using the 1700-kHz cavitation field has been achieved at variable experimental conditions and in the presence of formic acid. Ultrasound at 1700 kHz generates cavitation microreactors of high temperatures and pressures, which could be an effective tool to degrade organic pollutants.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

## References

- Ashokkumar M (2011) The characterization of acoustic cavitation bubbles—an overview. *Ultrason Sonochem* 18:864–872. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016>
- Bang JH, Suslick KS (2010) Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv Mater* 22:1039–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>
- Basturk E, Karatas M (2014) Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: a comparison between Fenton and Sono-Fenton process. *Ultrason Sonochem* 21:1881–1885. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.026>
- Bekkouche S, Bouhelassa M, Ben A et al (2017) Synergy between solar photocatalysis and high frequency sonolysis toward the degradation of organic pollutants in aqueous phase—case of phenol. *Desalination Water Treat* 20146:1–8. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20146>
- Brotchie A, Statham T, Zhou M et al (2010) Acoustic bubble sizes, coalescence, and sonochemical activity in aqueous electrolyte solutions saturated with different gases. *Langmuir* 26:12690–12695. <https://doi.org/10.1021/la1017104>
- Chakma S, Moholkar VS (2013) Numerical simulation and investigation of system parameters of sonochemical process. *Chin J Eng.* <https://doi.org/10.1155/2013/362682>
- Chi Z, Liu R, Sun Y et al (2010) Investigation on the toxic interaction of toluidine blue with calf thymus DNA. *J Hazard Mater* 175:274–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.160>
- Ferkous H, Hamdaoui O, Merouani S (2015) Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: effect of operating parameters. *Ultrason Sonochem* 26:40–47. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.013>
- Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz: effects of salts, complex matrices and persulfate. *J Water Process Eng* 9:67–77. <https://doi.org/10.1016/j.str.2014.12.012>
- Gao YQ, Gao NY, Deng Y et al (2013) Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water. *Ultrason Sonochem* 20:1401–1407. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.04.007>
- Goel M, Hongqiang H, Mujumdar AS, Ray MB (2004) Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study. *Water Res* 38:4247–4261. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.008>
- Gogate PR, Pandit AB, Wilhelm A et al (2006) Destruction of formic acid using high frequency cup horn reactor. *Water Res* 40:1697–1705. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.011>
- Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarin C et al (2011) Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrason Sonochem* 18:440–446. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.019>
- Hamdaoui O, Merouani S (2017) Ultrasonic destruction of acid orange 7: effect of humic acid, surfactants and complex matrices. *Water Environ Res* 89:250–259. <https://doi.org/10.2175/106143016X14798353399539>
- Henglein A (1985) Sonolysis of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in aqueous solution. *Zeitschrift für Naturforschung* 40:100–107
- Hoffmann MR, Hua I, Höchemer R (1996) Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrason Sonochem* 3:S163–S172. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(96\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00022-3)
- Jiang Y, Petrier C, Waite TD (2006) Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrason Sonochem* 13:415–422. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.07.003>
- Kaur S, Singh V (2007) Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO<sub>2</sub>. *Ultrason Sonochem* 14:531–537. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.09.015>
- Liu S-C, Wu H (1934) Mechanism of oxidation promoted by ultrasonic radiation. *J Am Chem Soc* 56:1005–1007. <https://doi.org/10.1021/ja01320a001>
- Makino K, Mossoba MM, Riesz P (1982) Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for 'OH and 'H by

- spin trapping. *J Am Chem Soc* 104:3537–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00376a064>
- Malani RS, Khanna S, Chakma S, Moholkar VS (2014) Mechanistic insight into sono-enzymatic degradation of organic pollutants with kinetic and thermodynamic analysis. *Ultrason Sonochem* 21:1400–1406. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.028>
- Mason TJ, Lorimer JP, Bates DM (1992) Quantifying sonochemistry: casting some light on a “black art”. *Ultrasonics* 30:40–42. [https://doi.org/10.1016/0041-624X\(92\)90030-P](https://doi.org/10.1016/0041-624X(92)90030-P)
- Merouani S, Hamdaoui O (2017) Computational and experimental sonochemistry. *Process Eng J* 1:10–18
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010a) Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production. *J Hazard Mater* 178:1007–1014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>
- Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M (2010b) Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chem Eng J* 158:550–557. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2013) Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles—theoretical study. *Ultrason Sonochem* 20:815–819. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.015>
- Merouani S, Ferkous H, Hamdaoui O et al (2014a) A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors. *Ultrason Sonochem* 22:51–58. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.015>
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2014b) Theoretical procedure for the characterization of acoustic cavitation bubbles. *Acta Acust United Acust* 100:823–833. <https://doi.org/10.3813/AAA.918762>
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2014c) Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases. *Ultrason Sonochem* 22:41–50. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.011>
- Merouani S, Hamdaoui O, Rezgui Y, Guemini M (2015) Mechanism of the sonochemical production of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 40:4056–4064. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.150>
- Merouani S, Hamdaoui O, Boutamine Z et al (2016) Experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water. *Ultrason Sonochem* 28:382–392. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.015>
- Moholkar VS, Warmoeskerken MMCG (2003) Integrated approach to optimization of an ultrasonic processor. *AIChE J* 49:2918–2932. <https://doi.org/10.1002/aic.690491121>
- Moholkar VS, Rekveld S, Warmoeskerken MMCGCG (2000a) Modeling of the acoustic pressure fields and the distribution of the cavitation phenomena in a dual frequency sonic processor. *Ultrasonics* 38:666–670. [https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(99\)00204-8](https://doi.org/10.1016/S0041-624X(99)00204-8)
- Moholkar VS, Sable SP, Pandit AB (2000b) Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission. *AIChE J* 46:684–694. <https://doi.org/10.1002/aic.690460404>
- Navarro NM, Chave T, Pochon P et al (2011) Effect of ultrasonic frequency on the mechanism of formic acid sonolysis. *J Phys Chem B* 115:2024–2029. <https://doi.org/10.1021/jp109444h>
- Nazimuddeen G, Roy K, Sivasankar T, Moholkar VS (2018) Mechanistic investigations in ultrasonic pretreatment and anaerobic digestion of landfill leachates. *J Environ Chem Eng* 6:1690–1701. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.001>
- Neelakandeswari N, Sangami G, Dharmaraj N et al (2011) Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 78:1592–1598. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.02.008>
- Neppiras EAA (1980) Acoustic Cavitation. *Phys Rep* 61:1–11. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90115-5](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90115-5)
- Ogawa R, Kondo T, Honda H et al (2002) Effects of dissolved gases and an echo contrast agent on ultrasound mediated in vitro gene transfection. *Ultrason Sonochem* 9:197–203. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(02\)00075-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(02)00075-5)
- Okitsu K, Suzuki T, Takenaka N et al (2006) Acoustic multibubble cavitation in water: a new aspect of the effect of a rare gas atmosphere on bubble temperature and its relevance to sonochemistry. *J Phys Chem B* 110:20081–20084. <https://doi.org/10.1021/jp064598u>
- Park B, Qiu P, Thokchom B et al (2018) Mechanistic investigations in sonochemical degradation of trihalomethanes in presence of non-porous and mesoporous silica nanospheres. *J Water Process Eng* 24:26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.005>
- Peller J, Wiest O, Kamat PV (2003) Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds. *Environ Sci Technol* 37:1926–1932. <https://doi.org/10.1021/es0261630>
- Pétrier C, Francony A (1997) Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrason Sonochem* 4:295–300. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(97\)00036-9](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(97)00036-9)
- Pétrier C, Jiang Y, Lamy MF (1998) Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. *Environ Sci Technol* 32:1316–1318. <https://doi.org/10.1021/es970662x>
- Pollet BG (2010) The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials. *Int J Hydrogen Energy* 35:11986–12004. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.021>
- Rooze J, Rebrov EV, Schouten JC, Keurentjes JTF (2011) Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn. *Ultrason Sonochem* 18:209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.007>
- Rooze J, Rebrov EV, Schouten JC, Keurentjes JTF (2013) Dissolved gas and ultrasonic cavitation—a review. *Ultrason Sonochem* 20:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.04.013>
- Sabnis RW (2010) Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications. Wiley, Hoboken
- Sáez V, Esclapez MD, Tudela I et al (2010) 20 kHz sonoelectrochemical degradation of perchloroethylene in sodium sulfate aqueous media: Influence of the operational variables in batch mode. *J Hazard Mater* 183:648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.074>
- Serpone N, Colarusso P (1994) Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions—a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms. *Res Chem Intermed* 20:635–679. <https://doi.org/10.1163/156856794X00261>
- Singh HK, Saquib M, Haque MM, Muneer M (2008) Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions. *Chem Eng J* 136:77–81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.009>
- Sivasankar T, Paunikar AW, Moholkar VS (2007) Mechanistic approach to enhancement of the yield of a sonochemical reaction. *AIChE J* 53:1132–1143. <https://doi.org/10.1002/aic>
- Sridharan G, Shankar A (2012) Toluidine blue: a review of its chemistry and clinical utility. *J Oral Maxillofac Pathol* 16:251–255. <https://doi.org/10.4103/0973-029X.99081>
- Suslick KS, Hammerton DA, Cline JRE, Cline RE (1986) The sonochemical hot spot. *J Am Chem Soc* 108:5641–5642. <https://doi.org/10.1021/ja00278a055>
- Taamallah A, Merouani S, Hamdaoui O (2016) Sonochemical degradation of basic fuchsin in water. *Desalination Water Treat.* <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1168320>
- Teo BM, Ashokkumar M, Grieser F (2008) Microemulsion polymerizations via high-frequency ultrasound irradiation. *J Phys Chem B* 112:5265–5267. <https://doi.org/10.1021/jp801536u>

- Teo BM, Grieser F, Ashokkumar M (2009) High intensity ultrasound initiated polymerization of butyl methacrylate in mini- and microemulsions. *Macromolecules* 42:4479–4483. <https://doi.org/10.1021/ma900521z>
- Torres RA, Pétrier C, Combet E et al (2008) Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrason Sonochem* 15:605–611. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.003>
- Verma A, Kaur Hura A, Dixit D (2015) Sequential photo-Fenton and sono-photo-Fenton degradation studies of Reactive Black 5 (RB5). *Desalination Water Treat* 56:677–683. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940390>
- Vichare NP, Senthilkumar P, Moholkar VS et al (2000) Energy analysis in acoustic cavitation. *Ind Eng Chem Res* 39:1480–1486. <https://doi.org/10.1021/ie9906159>
- Villaruel E, Silva-Agredo J, Petrier C et al (2014) Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix. *Ultrason Sonochem* 21:1763–1769. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.002>
- Xue B (2016) Ultrasonic synthesis of nanomaterials for photocatalytic removal of wastewater. In: *Handbook of ultrasonics and sonochemistry*. Springer, Singapore
- Yasui K, Tuziuti T, Sivakumar M, Iida Y (2005) Theoretical study of single-bubble sonochemistry. *J Chem Phys* 122:224706. <https://doi.org/10.1063/1.1925607>
- Yim B, Okuno H, Nagata Y et al (2002) Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: an accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles. *Ultrason Sonochem* 9:209–213. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00123-7)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## PAPER



Cite this: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2019, 5, 1113

# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): a novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants

Nor Elhouda Chadi,<sup>a</sup> Slimane Merouani,<sup>a</sup> \*<sup>ab</sup> Oualid Hamdaoui,<sup>b</sup>   
Mohammed Bouhelassa<sup>a</sup> and Muthupandian Ashokkumar <sup>c</sup>

This study demonstrated, for the first time, that the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> system could be an efficient advanced oxidation process (AOP) for wastewater treatment. Batch experiments conducted under ambient conditions with toluidine blue (TB), as a model pollutant, showed that 98% of TB and 73% of the initial total organic carbon were removed after only 1 min of treatment when using a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:IO<sub>4</sub><sup>-</sup> molar ratio of 10. Radical scavengers such as ascorbic acid, *tert*-butanol, 2-propanol, sodium azide and phenol were used to study the reactive species. It was found that <sup>•</sup>OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and IO<sub>3</sub><sup>•</sup> play a key role in TB degradation whereas O<sub>2</sub><sup>-•</sup> acts mainly as a free-radical precursor. The experimental conditions that affected the performance of the process were carefully examined after discussing the degradation mechanism. The TB removal rates increased with increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and periodate concentrations up to certain optimums and decreased afterward. Increasing the liquid temperature, the solution pH and the initial pollutant concentration adversely affected the degradation rate of TB. Finally, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate system may serve as a very simple and efficient method of multiple free radical generation in water and, therefore, the process should be involved as an alternative AOP for the degradation of micropollutants in aqueous effluents, although complete by-product identification and toxicity evaluation may still be necessary to establish process viability.

Received 18th February 2019,  
Accepted 28th March 2019

DOI: 10.1039/c9ew00147f

rsc.li/es-water

### Water impact

This study reports a new advanced oxidation process (AOP) for wastewater treatment. In contrast to most existing AOPs which are centered on one radical, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate system offers *in situ* production and use of multiple reactive species (RS), *i.e.* oxygenated (<sup>•</sup>OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) and iodinated (IO<sub>3</sub><sup>•</sup> and IO<sub>4</sub><sup>•</sup>) RS. The use of this strategy resulted in very quick abatement of toluidine blue (98%) and organic contents, TOC (73%) in only 1 min with a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:IO<sub>4</sub><sup>-</sup> molar ratio of 10. This high level of mineralization should lower the probability of residual contamination with by-products and avoid the necessity of secondary treatment.

## 1. Introduction

Over the past decades, the pollution of water bodies by significant quantities of organic, inorganic and mineral substances of known or unknown risks to aquatic wildlife and human health has been substantially increasing mainly due to anthropogenic activities such as excessive population growth,

fast urban encroachment, rapid industrialization and improved agricultural operations.<sup>1</sup> Approximately 2 million tons of sewage, agricultural, and industrial wastes are being disposed of every day into the water courses worldwide.<sup>1</sup> It is of utmost importance to dispose of these residues in a suitable manner as well as to develop modern, efficient, cost-effective and environmentally friendly technologies for water remediation from both microbial pathogens and chemical contaminants in order to ensure safe drinking water.

Due to the high chemical stability and/or low biodegradability of most water contaminants, one feasible option for removing organic pollutants from wastewater is the use of advanced oxidation processes (AOPs).<sup>2</sup> These processes have been widely recognized as highly efficient treatment for recalcitrant wastewater or used as pretreatment to convert pollutants into shorter chain compounds that can then be treated

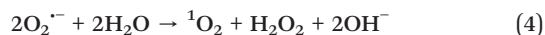
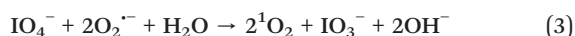
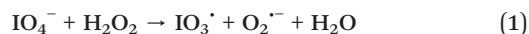
<sup>a</sup> Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Boubnider – Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria. E-mail: s.merouani@yahoo.fr, s.merouani03@gmail.com; Fax: +213 38876560; Tel: +213 38876560

<sup>b</sup> Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, 23000 Annaba, Algeria

<sup>c</sup> Department of Chemistry, The University of Melbourne, Parkville, Victoria 3010, Australia

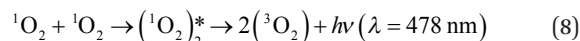
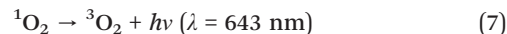
by conventional biological methods. AOPs generate reactive free radicals, *i.e.*  $\cdot\text{OH}$  ( $E^0 = 2.8$  V) or  $(\text{SO}_4^{\cdot-})$  ( $E^0 = 2.6$  V), that are non-selective and highly reactive toward most organic pollutants.<sup>1,3</sup> Another AOP, UV/periodate, is being explored.<sup>4–8</sup> This process generates a number of reactive species including:  $\cdot\text{OH}$ ,  $^3\text{O}(\text{P})$ , iodyl radicals ( $\text{IO}_3^{\cdot}$ ) and periodyl radicals ( $\text{IO}_4^{\cdot}$ ). However,  $\text{IO}_3^{\cdot}$  was found to be the dominant oxidizing species implicated in the degradation of several contaminants.<sup>4–8</sup> The same statement has been reported by Li *et al.* who investigated the activation of periodate by granular activated carbon (GAC) for acid orange 7 decolorization at ambient temperature.<sup>9,10</sup>

$\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate is a chemiluminescence system that has been widely used for the direct determination of a range of substrates in complex matrices (*e.g.* naproxen in tablets and in spiked human urine samples,<sup>11</sup> naphazoline in pharmaceuticals,<sup>12</sup> tannic acid in industrial wastewater,<sup>13</sup> sodium dodecylbenzene sulfonate in detergents,<sup>14</sup> and pyrogallol and gallic acid in natural samples).<sup>15</sup> The chemiluminescence (CL) bands appeared when  $\text{IO}_4^-$  reacts with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to give  $\text{IO}_3^-$  and  $^1\text{O}_2$ ,<sup>13,16</sup> following different routes of production and utilization of  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  reactive species.<sup>15</sup> The following mechanism has been recently reported by Shah *et al.*<sup>15</sup> who studied in detail the CL generated from a  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate system in the presence and absence of nitrogen doped carbon dots (N-CDs) and NaOH. Primarily, periodate reacts with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to produce  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and  $\text{IO}_3^{\cdot}$  (eqn (1)),<sup>†</sup> which is then followed by secondary reactions involving the parent compounds:  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{IO}_4^-$  react with  $\text{O}_2^{\cdot-}$  to generate hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) and singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) with the liberation of iodate ions ( $\text{IO}_3^-$ ) (eqn (2) and (3)).<sup>‡</sup> Radical recombination (eqn (4)–(6)) could then take place to further yield  $^1\text{O}_2$ , which upon combination generates excited oxygen molecular pairs ( $(^1\text{O}_2)_2^*$ ).  $^1\text{O}_2$  and  $(^1\text{O}_2)_2^*$  can generate light emission with a maximum wavelength of 643 or 478 nm (eqn (7) and (8)) and they were the principal emissive species in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate reaction system.<sup>15</sup>



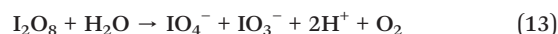
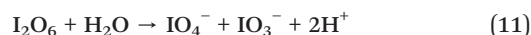
<sup>†</sup> In ref. 15, this reaction is not balanced and the given equation is the correct one (see ref. 16, 50 and 51).

<sup>‡</sup> In eqn (2),  $^1\text{O}_2$  is the correct product,<sup>52</sup> rather than  $\text{O}_2$  reported in ref. 15.



The generation of  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  was confirmed by EPR studies using TEMP (6,6-tetramethyl 1-4-piperidine) as a specific target for  $^1\text{O}_2$  and DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide) to detect the production of DMPO/ $\cdot\text{OH}$ / $\text{O}_2^{\cdot-}$  adducts in the studied system.<sup>15</sup> Further evidence for the formation of  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  was given by chemical probe studies.<sup>15</sup>

Besides, it is clearly indicated from all studies on periodate-based CL reactions, *i.e.* ref. 11, 13, 15 and 17, that  $\text{IO}_3^{\cdot}$  has not a significant role in this phenomenon. However, recent progress in AOPs showed that this radical may degrade some organic substrates at rates comparable to hydroxyl radicals.<sup>4–7,18,19</sup> The most important reactions that may be induced by  $\text{IO}_3^{\cdot}$  when it formed in periodate aqueous systems have been recently reviewed by Bendjama *et al.*<sup>5</sup> For instance,  $\text{IO}_3^{\cdot}$  may react rapidly with periodate to generate periodyl radicals ( $\text{IO}_4^{\cdot}$ ) and periodate ions (eqn (9),  $k_9 = (2-7) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 4)) or recombine with itself to form  $\text{I}_2\text{O}_6$  (eqn (10),  $k_{10} = 7.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 20)), which is unstable and decomposes liberating  $\text{IO}_4^-$  and  $\text{IO}_3^-$  (eqn (11),  $k_{11} = 4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 21)).  $\text{IO}_4^-$  and  $\text{IO}_3^-$  may also be regenerated through dimerization of  $\text{IO}_4^{\cdot}$  radicals as shown in eqn (12) and (13) ( $k_{13} = 1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 21)). Additionally, the reaction between  $\text{IO}_4^-$  and  $\cdot\text{OH}$  (eqn (14)) is characterized by a high rate constant ( $k_{14} = 4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 22)).



Globally, from eqn (1)–(14), it seems that  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate reaction systems could be a potential source of multiple radicals, which may be classified into two categories: (i) reactive oxygenated species (ROS) including  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  and (ii) reactive iodinated species (RIS) comprising  $\text{IO}_3^{\cdot}$  and  $\text{IO}_4^{\cdot}$  radicals. Therefore, the application of this process could not be limited to sensors for the detection of specific compounds but it may be extended to water and wastewater treatment. Surprisingly, there is no literature report treating this issue.

The main objective of the present work was to check the applicability of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate reaction system as a novel AOP for the degradation of water contaminants. Experiments

were conducted in batch mode in air-equilibrated solutions of toluidine blue (TB), which is selected as a substrate model. TB is a phenothiazine dye that is widely used in fields like medicine, textile and biotechnology.<sup>23,24</sup> It was reported that TB has a mutagenic effect and has a toxic interaction with DNA and RNA.<sup>25</sup> Thus, any presence of this dye in wastewater would have detrimental effects on aquatic life and human health. The performance of the explored process toward the degradation of TB was evaluated for a variety of operational parameters including reagents loading, pH and solution temperature.

## 2. Experimental section

### 2.1. Reagents

Toluidine blue (abbreviation: TB; CAS number: 6586-04-5; IUPAC name: 7-amino-*N,N*,8-trimethyl-3*H*-phenothiazin-3-iminium chloride-dichlorozinc, molecular formula:  $C_{15}H_{16}ClN_3S \cdot 0.5ZnCl_2$ , molecular weight:  $373.97 \text{ g mol}^{-1}$ ) was supplied by Sigma-Aldrich. Sodium periodate, hydrogen peroxide (35% v/v), 2-propanol, *tert*-butanol, sodium azide, ascorbic acid, phenol, sulfuric acid and sodium hydroxide (all from Sigma-Aldrich) were at least of analytical grade and were used as received.

### 2.2. Reactor and procedures

Batch experiments were performed in a Pyrex cylindrical cell (200 mL,  $\phi_{\text{int}} = 6 \text{ cm}$ ) equipped with a water jacket to control the temperature. All experiments were carried out in air-equilibrated solutions, which were prepared using deionized water. Stock solutions of TB, periodate and  $H_2O_2$  were prepared in deionized water and preserved in the dark at  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . The operational volume (100 mL) was magnetically stirred at a fixed speed, *i.e.* 500 rpm, and sampled periodically for analyzing the concentration of the dye at  $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$  using a Jenway 6405 UV-vis spectrophotometer (no quencher is necessary for stopping the reaction before sampling). Experiments were carried out at temperatures in the range of  $10\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ , with each run maintained at the desired temperature by circulating heated/cold water, from a thermo-cryostat (WiseCircu), through a jacket surrounding the cell. The solution pH was adjusted with NaOH or  $H_2SO_4$  and determined using a Jenway 3505 pH meter. Total organic carbon was measured with a TOC analyzer (Teledyne Tekmar TOC torch, USA) with an accuracy of 99.9%. Standard solutions of carbon were prepared using potassium hydrogen phthalate and DI water. Calibration standards were measured prior to sample analysis for instrument calibration. All experiments were repeated at least three times and the mean values were reported (the inserted error bars indicate 95% confidence intervals).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Efficiency of the $H_2O_2$ /periodate process

Fig. 1 shows the  $C/C_0$ -versus time evolution of the TB concentration ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) in water at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and pH 5.4 upon

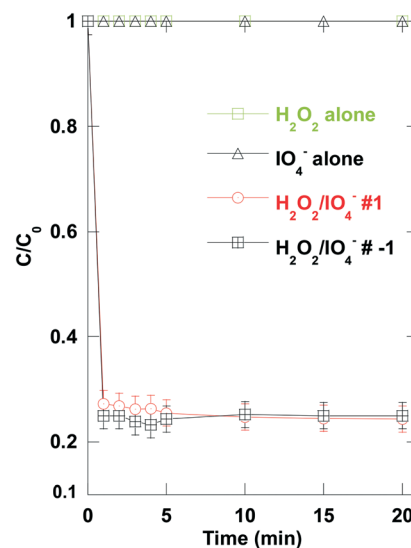


Fig. 1 Removal kinetics of TB with  $H_2O_2$  and periodate alone and the  $H_2O_2$ /periodate process with two orders of injection:  $H_2O_2$  then periodate ( $H_2O_2/IO_4^-$  #1) and periodate then  $H_2O_2$  ( $H_2O_2/IO_4^-$  #-1) (conditions:  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[IO_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

three oxidation systems:  $H_2O_2$  (50 mM) alone, periodate (1 mM) alone and  $H_2O_2$ /periodate co-exposure (indications #1 and #-1 in Fig. 1 denote the injection order of reagents, *i.e.*  $H_2O_2$  then periodate or periodate then  $H_2O_2$ , respectively). A quick drop of the initial TB concentration was observed with the  $H_2O_2$ /periodate process. 73% of TB was removed by the integrated process within only 1 min, without any significant effect of the injection order of reagents. After 1 min, the residual TB concentration remained constant upon reaching 20 min of treatment (Fig. 1). This behavior, which was, to some extent, similar to that observed for Fenton and electro-Fenton processes,<sup>26–28</sup> suggests that the reaction between  $H_2O_2$  and periodate to yield free radicals is very quick (*i.e.* instantaneous reaction). On the other hand, no degradation of TB was observed within 20 min by either  $H_2O_2$  or periodate alone. The null removal of TB by direct  $IO_4^-$  and  $H_2O_2$  exposures is consistent with the results reported in the literature for several dyes.<sup>5,29,30</sup>

In a CL study, the reaction of  $KIO_4$  with  $H_2O_2$  resulted in ultra-weak but fast CL performance. In fact, when  $50 \mu\text{L}$  of 0.01 M  $KIO_4$  was added to  $50 \mu\text{L}$  of 0.1 M  $H_2O_2$ , the CL peak appeared after about 27.8 s and lasted only 0.2 to 0.4 s.<sup>15</sup> Xie and Li<sup>13</sup> reported a shorter reaction time for the appearance of the CL ( $\sim 3 \text{ s}$ ) with a longer lasting time of the CL peak ( $\sim 4 \text{ s}$ ) when  $10^{-2} \text{ M}$   $KIO_4$  was mixed with 0.5% (v/v) of  $H_2O_2$  in the presence of 6% of Tween 40 surfactant. Hence, like several other CL systems,<sup>11,17,31–34</sup> most of the CL reactions in the  $KIO_4/H_2O_2$  system happened during the first minute after mixing the reagents, revealing a good link between the CL reactions and the TB removal by this process (Fig. 1). In fact, the fast occurrence and the sudden stop of the degradation process at the first minute were

strong indications that TB degradation in the  $\text{IO}_4^-/\text{H}_2\text{O}_2$  system ensued *via* a radical pathway. It is, however, important to note that the light emitted from the CL system could not be the cause of the TB degradation since its intensity is ultra-weak. Additionally, the CL spectra of the  $\text{KIO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  system was mostly located in the visible region (400–700 nm, with  $\lambda_{\text{max}} = 478$  and 643 nm),<sup>15</sup> which could not excite the dye molecules or activate either  $\text{H}_2\text{O}_2$  or periodate into free radicals.

### 3.2. Radicals probing study

As stated in the introduction, ROS ( $\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ , and  $^1\text{O}_2$ ) and RIS ( $\text{IO}_3\cdot$  and  $\text{IO}_4\cdot$ ) were expected to contribute in the strong abatement of TB in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate aqueous system. The superoxide radical anion ( $\text{O}_2^-$ ) is generally regarded as unreactive toward most organics<sup>35</sup> while its conjugate acid,  $\text{HO}_2\cdot$ , is much more reactive (the  $\text{p}K_{\text{a}}$  of  $\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot$  is 4.8).<sup>36</sup> Therefore, the almost produced  $\text{O}_2^-$  in the  $\text{IO}_4^-/\text{H}_2\text{O}_2$  system may only act as a precursor for hydroxyl radicals and singlet oxygen formation through eqn (2)–(5).<sup>15</sup> The formation of  $\text{O}_2^-$  species in the  $\text{IO}_4^-/\text{H}_2\text{O}_2$  reaction system was confirmed by Shah *et al.*<sup>15</sup> with nitro blue tetrazolium (NBT) addition as a specific  $\text{O}_2^-$  scavenger. The CL intensity was nearly suppressed (99% decrease) by NBT addition at 20 mM,<sup>15</sup> providing evidence that  $\text{O}_2^-$  is the main precursor of other ROS formed in the reaction system.<sup>15</sup>  $\text{O}_2^-$  was considered as the most critical radical created in the system.<sup>15</sup> In parallel, the reactivity of  $\text{IO}_4\cdot$  toward organic compounds is unknown; however, it has been hypothesized that either formation through eqn (9) and (14) is relatively slow or reaction of  $\text{IO}_4\cdot$  with organic reductants is slow.<sup>4,18</sup> Therefore,  $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  and  $\text{IO}_3\cdot$  may be the most reactive species implicated in the degradation of TB. To study the relative contribution of these species in the fast abatement of TB, effects of different free radical scavengers were carried out.

Traditionally, ascorbic acid, as a classical reducing agent, is mostly used as a common free radical scavenger.<sup>37,38</sup> The effect of ascorbic acid on the TB removal upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate system was studied in our work and the results are shown in Fig. 2(a). In fact, 1 mM ascorbic acid completely repressed the TB degradation. Therefore, it was confirmed that the chemical degradation of TB in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate aqueous system proceeded *via* a radical pathway. This statement is in excellent accordance with the results of Shah *et al.*<sup>15</sup> who reported that ascorbic acid nullified wholly the CL intensity of the  $\text{KIO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  system.

Alcohols are effective  $\cdot\text{OH}$  scavengers that are widely used to discern reactions with  $\cdot\text{OH}$  or  $\text{IO}_3\cdot$  where both species are present.<sup>4–6,29</sup> *tert*-Butanol (*t*-BuOH) and 2-propanol react quickly with  $\cdot\text{OH}$  with rate constants of  $6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively,<sup>39</sup> but they are unreactive toward  $\text{IO}_3\cdot$ .<sup>4–6,29</sup> On the other hand, Zhang and Chen,<sup>14</sup> who studied the effect of varying solvents on the CL intensity of the  $\text{IO}_4^-/\text{H}_2\text{O}_2$  system in the presence of the SDBS surfactant, showed that the CL intensity was quenched in 2-propanol, re-

vealing that alcohols are effective quenchers of singlet oxygen. This outcome has been recently confirmed by Bokare and Choi<sup>40</sup> who studied the degradation of furfuryl alcohol and propranolol by  $^1\text{O}_2$  in alkaline aqueous periodate solution ( $k_{\text{FFA-}^1\text{O}_2} = 1.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ref. 40)). Thus, alcohols may be used as indicators of the implication of both  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  in the TB degradation process. As shown in Fig. 2(b), the degradation of TB decreased greatly by *t*-BuOH injection, but not completely. The efficiency of TB removal decreased from 73% (without scavengers) to 25% for 10 mM *t*-BuOH and to only ~9% for 100 mM alcohol. Note that the same trends were observed for 2-propanol (data not shown). These findings indicate that hydroxyl radicals and  $^1\text{O}_2$  played together a crucial role in the TB degradation process.

Further evidence of the involvement of  $^1\text{O}_2$  and  $\cdot\text{OH}$  in the TB degradation was made by sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) addition. Azide ions ( $\text{N}_3^-$ ) are commonly used to determine the singlet oxygen oxidation of compounds as this agent acts as a quencher of singlet oxygen and greatly suppresses its activity.<sup>37,38,41</sup> The rate constant of  $\text{N}_3^-$  with  $^1\text{O}_2$  at weakly acidic and near neutral pH values is  $\sim 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>42</sup> which is however relatively lower than the rate constant of  $\text{N}_3^-$  with  $\cdot\text{OH}$  ( $k = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>39</sup> Thus,  $\text{N}_3^-$  could not be a scavenger for  $^1\text{O}_2$  alone, as is common, but is for both hydroxyl radicals and singlet oxygen. Fig. 2(c) shows the effect of  $\text{NaN}_3$  addition on the TB degradation. Azide drastically inhibited the efficiency of TB degradation (*i.e.* the TB removal decrease from 73% devoid of  $\text{NaN}_3$  to 41%, 31% and 21% with  $\text{NaN}_3$  addition at 1, 10 and 100 mM, respectively), approving the efficient participation of  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  in the degradation of TB. In addition to the EPR analysis, Shah *et al.*<sup>15</sup> have also checked the role of  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  in the  $\text{KIO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  chemiluminescence system by the addition of thiourea and  $\text{NaN}_3$ , respectively. At 0.1 mM of each scavenger, the CL intensity of the system falls to zero with thiourea whereas 88% inhibition was recorded with sodium azide. The authors concluded that  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  coexisted in the system and played an important role in the CL process. Therefore, Shah *et al.*'s results support our findings concerning the contribution of hydroxyl radicals and  $^1\text{O}_2$  in the degradation of TB upon  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate co-exposure.

Besides, it was clearly indicated that the TB degradation at high alcohols and  $\text{NaN}_3$  levels (100 mM) was not completely suppressed (~9% degradation with alcohols and ~20% with  $\text{NaN}_3$ ), which suggests that some degradation reactions occurred with other reactive species (*i.e.* presumably  $\text{IO}_3\cdot$ ). To confirm this statement, phenol has been added to our reaction system. Phenol reacts rapidly with  $\cdot\text{OH}$  ( $k = 6.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), but slowly with  $^1\text{O}_2$  ( $k = 2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>40</sup> However, it quenched completely the effect of  $\text{IO}_3\cdot$  on the photoactivated periodate process.<sup>5</sup> Lee *et al.*<sup>6</sup> reported that phenol was effectively degraded when periodate is activated with iron-based bimetallic nanoparticles, where  $\text{IO}_3\cdot$  was found to be the sole involved oxidant. Thus, phenol could be a good candidate for testing the contribution of  $\text{IO}_3\cdot$  in the overall TB degradation event. Fig. 2(d) shows the effect of phenol addition at three

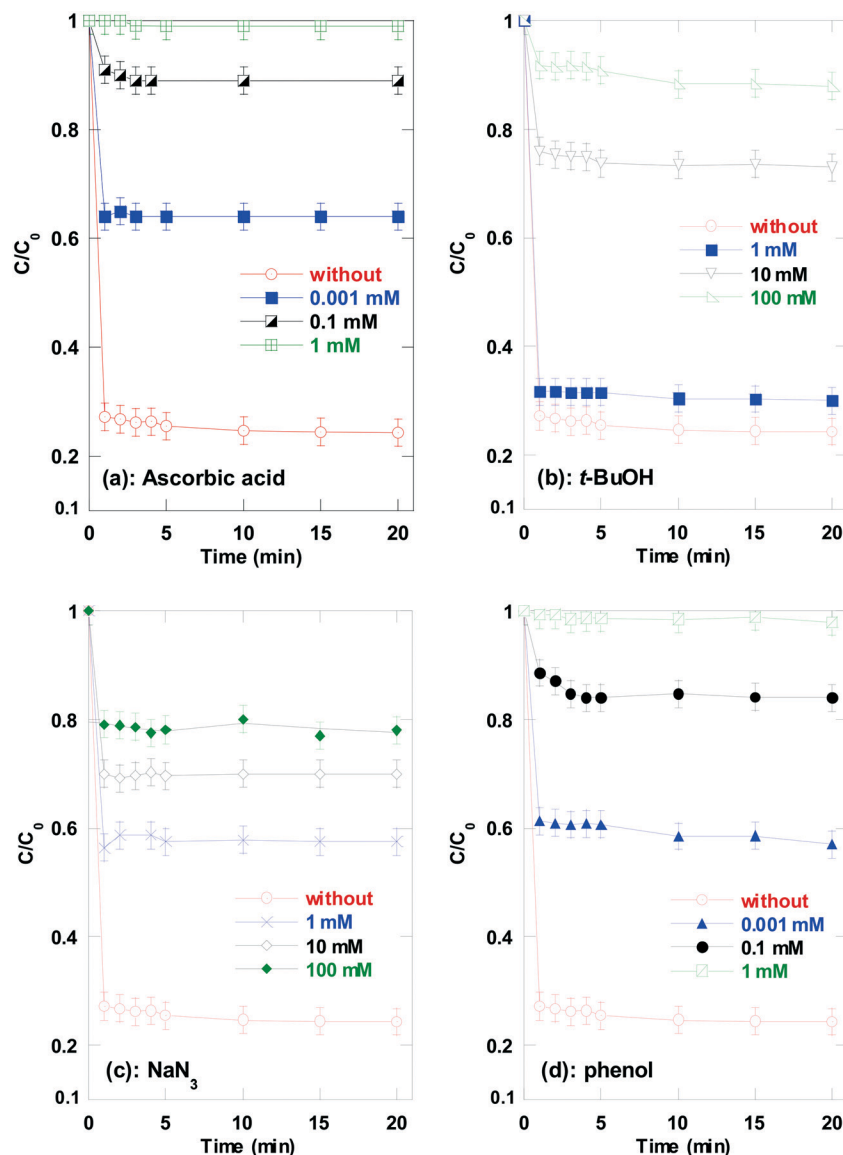


Fig. 2 Effect of radical scavengers addition at various concentrations on the removal kinetics of TB upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 5.4$ , temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

concentrations, 0.001, 0.1 and 1 mM. As seen, phenol at 1mM completely quenched the degradation of TB. Consequently,  $\text{IO}_3^-$  contributed also in the oxidative effect of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate system on TB degradation, but with a lower magnitude than  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$ .

In summary, radical scavenger studies suggested that the reaction between periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  resulted in  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  and  $\text{IO}_3^-$  which were critical for TB degradation boosting. Ascorbic acid confirmed the generation of such reactive species. Additionally, from the results of alcohols,  $\text{NaN}_3$  and phenol, we concluded that the degradation of TB in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate system proceeds mainly *via* the attack of  $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  and  $\text{IO}_3^-$ , at which  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  played the major part. Therefore, the huge and rapid abatement of TB (Fig. 1) was mainly justified by the multiple free radical attack.

### 3.3. Sensitivity of the process to the operational conditions

**3.3.1. Effect of the initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration.** Fig. 3 depicts the effect of the initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, in the range of 10–200 mM, on the kinetics of TB removal upon  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate treatment. All runs of this process were carried out at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 5.4$  and an initial periodate concentration of 1 mM. As shown, the removal efficiency of TB increased significantly with increasing  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration from 10 up to 50 mM. A further increase of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration above 50 mM, however, reduced the extent of TB removal. A  $7.2 \text{ mg L}^{-1}$  of  $C_0$  was removed with 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  whereas only 5.85 and  $2.84 \text{ mg L}^{-1}$  were degraded for 20 and 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectively (Fig. 3, the inset). In parallel, the removal extent of the dye at 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  was 1.39 and 3.57-fold greater than that observed at 100 and 200 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectively. A similar

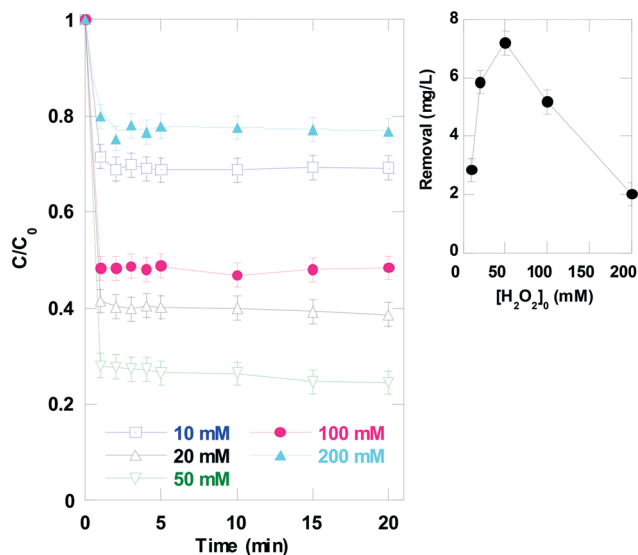


Fig. 3 Effect of the initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the removal kinetics of TB upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100$  mL,  $C_0 = 10$  mg  $\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1$  mM,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10$ – $200$  mM, pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1$  °C). The inset represents the removed amount (in mg  $\text{L}^{-1}$ ) after 1 min vs. initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration.

pattern of the  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  dependence of the CL intensity was observed by Du *et al.*<sup>11</sup> when applying the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate system for the detection of naproxen in the presence of 8 mM europium(III). In ref. 11, the optimum concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was found to be 13 mM, using 10 mM  $\text{KIO}_4$ . Xie and Li<sup>13</sup> reported an optimum concentration of 0.5% (v/v) during the detection of tannic acid in industrial wastewater (1 mM  $\text{KIO}_4$ ). The detrimental effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at high loading levels on the CL intensity was also reported by Iranifam and Sorouraddin<sup>12</sup> who used the  $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{KIO}_4$ /EDTA system as the sensor for the detection of naphazoline hydrochloride in pharmaceuticals. Moreover, the trend imposed by  $\text{H}_2\text{O}_2$  for the degradation of TB was similar to that reported for Fenton and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  APOs toward the degradation of MTBE.<sup>43</sup>

Kinetically, increasing  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  will result in increasing the production of free radicals, which hence increased the oxidative destruction of TB. This scenario was observed with increasing peroxide loading of to 50 mM. However, when excess  $\text{H}_2\text{O}_2$  is present in the solution, it is possible that the  $\text{H}_2\text{O}_2$  itself becomes a significant competitor for reaction with free radicals. Given that  $\text{H}_2\text{O}_2$  was reported as unreactive with  $^1\text{O}_2$ ,<sup>40</sup> it is possible that a less reactive  $\text{HO}_2\cdot$  is formed as a result of the reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\cdot\text{OH}$  (eqn (15),  $k_{15} = 2.7 \times 10^7$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).<sup>39</sup> Consequently, the TB degradation slows down at a higher concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Another phenomenon that may decrease the degradation rate at higher  $\text{H}_2\text{O}_2$  levels is the fast radical–radical recombination (eqn (4)–(6),  $k_5 = 9.4 \times 10^9$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  and  $k_6 = 5.5 \times 10^9$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )<sup>39</sup> as it is believed that their concentrations were relatively higher at higher reactant loadings. Even though  $^1\text{O}_2$  may result from reactions (4)–(6), its reactivity is of course lower than that of  $\cdot\text{OH}$ .



**3.3.2. Effect of the initial periodate concentration.** The effect of periodate on the removal kinetics of TB upon the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  process was tested at five different concentrations, 0.5, 1, 2, 5 and 10 mM, for an  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  concentration of 50 mM. Fig. 4 illustrates the obtained results. It is clear from this figure that the TB removal presents an optimum at 5 mM  $\text{IO}_4^-$ . The degradation extent increased from 49% at 0.5 mM to 73%, 92% and 98% at, respectively, 1, 2 and 5 mM, and decreased afterward to 95% at 10 mM. Analogue behaviors were reported for the change of CL intensity with periodate concentration as, for example, reported by Iranifam and Sorouraddin (optimum: 8 mM)<sup>12</sup> and Du *et al.* (optimum: 5 mM).<sup>11</sup>

The above observed results are presumably due to two opposing factors regarding the effect of  $\text{IO}_4^-$  on TB oxidation. When low concentration of periodate is used, there might be a limited production of free radicals. However, at higher concentrations, periodate acts as a free radical scavenger, thereby decreasing the chemical activity of the system and reducing the compound elimination efficiency. In particular,  $\text{IO}_4^-$  in this case may scavenge  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{IO}_3\cdot$  (eqn (9) and (14)) at a higher degree as these reactions are characterized by high rate constants ( $k_9 = (2\text{--}7) \times 10^8$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  (ref. 4) and  $k_{14} = 4.5 \times 10^8$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).<sup>22</sup> Additionally, Bokare and Choi<sup>40</sup> attributed the observed decrease in furfuryl alcohol oxidation at  $[\text{KIO}_4]_0 > 1$  mM to the scavenging of singlet oxygen by excess residual periodate. Therefore, although there is no quantitative estimation of singlet-oxygen rate constant with periodate,  $\text{IO}_4^-$  might likewise scavenge singlet oxygen at higher concentrations. Surprisingly, the observed optimum concentration of

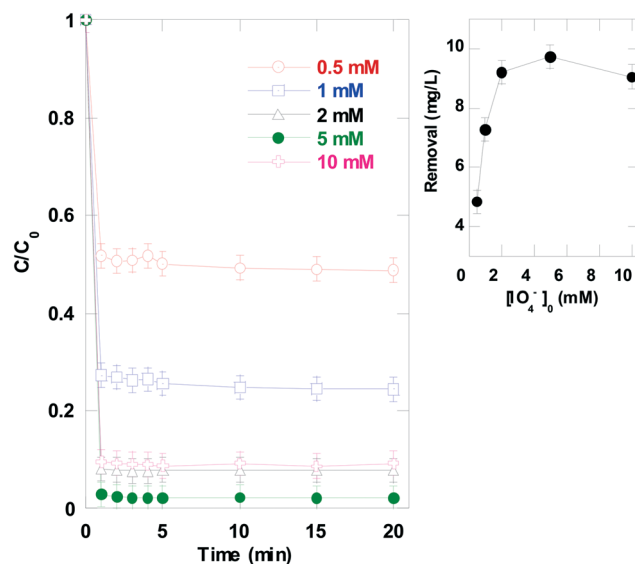


Fig. 4 Effect of the initial  $\text{IO}_4^-$  concentration on the removal kinetics of TB upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100$  mL,  $C_0 = 10$  mg  $\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50$  mM,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 0.5$ – $10$  mM, pH 5.4, temperature =  $25 \pm 1$  °C). The inset represents the removed amount (in mg  $\text{L}^{-1}$ ) after 1 min vs. initial periodate concentration.

periodate in our degradation system coincided exactly with that observed by Lee and Youn for the degradation of reactive black 5 using the photoactivated periodate process, in which  $\text{IO}_3^\cdot$  was presumably the dominant oxidation agent. But, for the same process, Ghodbane and Hamdaoui<sup>8</sup> and Bendjama *et al.*<sup>5</sup> recorded a lower optimum dose ( $\sim 1$  mM) for acid blue 25 and chlorazol black degradation. The radical–radical recombination event, mentioned previously in the case of high  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, may have also occurred at a high periodate level, and thus contributed in reducing TB degradation.

**3.3.3. Effect of initial solution pH.** The effect of initial solution pH, *i.e.* from pH 3 to 11, on the performance of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process toward the degradation of TB was assessed for  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50$  mM and  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1$  mM, as shown in Fig. 5. The degradation rate of TB decreased monotonically as pH increased from 3 to 11. The removal amount of TB diminished from 8.05 mg  $\text{L}^{-1}$  at pH 3 to 4.1 mg  $\text{L}^{-1}$  at pH 7 and then to 2.56 mg  $\text{L}^{-1}$  at pH 11.

The solution pH may affect the chemical activity of the system, *i.e.* reactive species production, through several ways:

(i) The solution pH affects the acid–base properties of both  $\text{IO}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Since TB has  $\text{p}K_a$  values of 2.4 and 11.6,<sup>44</sup> the compound keep the same structural form in the pH range of 3–11. However, the periodate speciation diagram indicated that  $\text{IO}_4^-$  is the dominant species at  $\text{pH} < 8$ , but the dimerized species ( $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ ) is predominant at higher pH.<sup>18,19</sup> Although Lee and Yoon<sup>19</sup> reported a similar photochemical reactivity for both  $\text{IO}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ , Bokare and Choi<sup>40</sup> reported that  $\text{IO}_4^-$  species is more reactive for  $^1\text{O}_2$  generation than its dimerized form. Thus, the concentration of one of the ROS would be lower at higher pH. In parallel, the

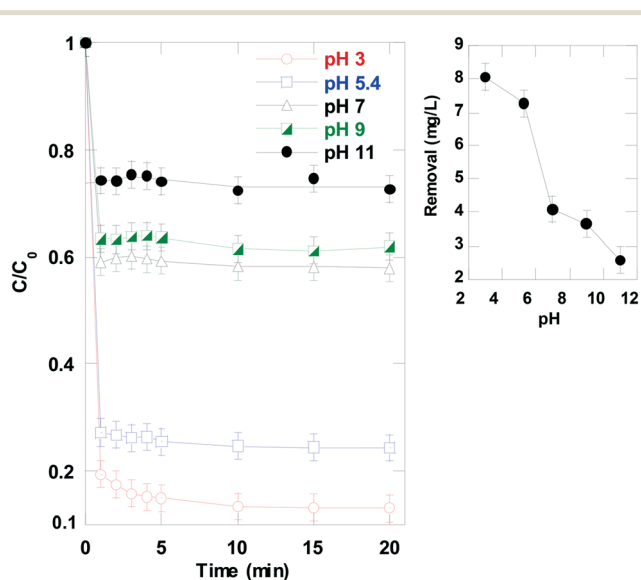
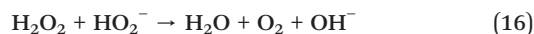


Fig. 5 Effect of initial solution pH on the removal kinetics of TB upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100$  mL,  $C_0 = 10$  mg  $\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1$  mM,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50$  mM, pH 3–11, temperature:  $25 \pm 1$  °C). The inset represents the removed amount (in mg  $\text{L}^{-1}$ ) after 1 min vs. initial solution pH.

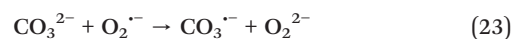
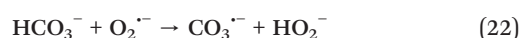
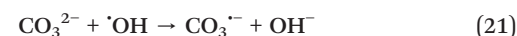
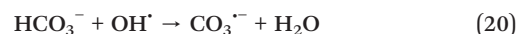
$\text{HO}_2^-$  ions start to take place by deprotonation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  when the pH goes basic ( $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 11.75$ ). The  $\text{HO}_2^-$  species react quickly with the non-dissociated molecule of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eqn (16)), which leads to dioxygen and water.<sup>45</sup> Furthermore, the reaction of  $^\cdot\text{OH}$  radicals with  $\text{HO}_2^-$  (eqn (17),  $k_{17} = 7.5 \times 10^9$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )<sup>39</sup> is approximately 100 times faster than its reaction with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eqn (15),  $k_{15} = 2.7 \times 10^7$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).<sup>39</sup>



(ii) The deactivation of  $^\cdot\text{OH}$  radicals with hydroxyl ions (eqn (18)) is more important when the pH of the solution is high ( $k_{18} = 1.2 \times 10^{10}$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  and  $k_{-18} = 10^8$   $\text{s}^{-1}$ ). Additionally, the self-decomposition rate of hydrogen peroxide (eqn (19)) increased under alkaline conditions leading to the decrease of the available  $\text{H}_2\text{O}_2$  amount in the solution.<sup>45</sup>



(iii) Another contributing factor for the reduced TB removal in alkaline solutions is resulted from the scavenging of free radicals by  $\text{HCO}_3^-$  or  $\text{CO}_3^{2-}$  that could be formed from  $\text{CO}_2$  as a mineralization product of TB. At an alkaline pH,  $\text{CO}_2(\text{aq})$  is present predominantly as  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{pH} > \text{p}K_{a1} = 6.35$ ) or  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{pH} > \text{p}K_{a1} = 10.33$ ). Both species may react with  $^\cdot\text{OH}$  (eqn (20) and (21),  $k_{20} = 8.5 \times 10^6$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  and  $k_{21} = 3.9 \times 10^8$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )<sup>39</sup> and  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (eqn (22) and (23),  $k_{22} \approx k_{23} = (1-2) \times 10^6$   $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )<sup>36</sup> to yield  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ , which is a lesser oxidant than  $^\cdot\text{OH}$ . Moreover, the reaction rate of  $^\cdot\text{OH}$  with  $\text{CO}_3^{2-}$  is  $\sim 46$  times higher than its reaction with  $\text{HCO}_3^-$ , meaning that the quenching of hydroxyl radicals would be more important at  $\text{pH} > 10$ .



Combining all of the above, it may be concluded that elevating the solution pH would result in reducing the concentration of reactive species in the solution.

**3.3.4. Effect of solution temperature.** The TB removal upon the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  process ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50$  mM,  $[\text{IO}_4^-] = 1$  mM) was investigated at various temperatures ranging from 10 to 50 °C and the obtained results are shown in Fig. 6. It can be observed that the performance of the process decreased with the increase in temperature, which indicated that a lower concentration of reactive chemical species is present in the medium at higher operating temperature. The reducing effect

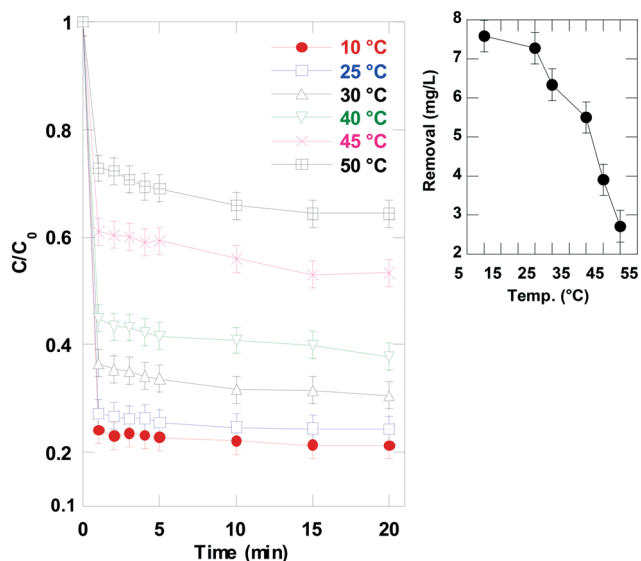


Fig. 6 Effect of liquid temperature on the removal kinetics of TB upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature: 10–50 °C). The inset represents the removed amount (in  $\text{mg L}^{-1}$ ) after 1 min vs. solution temperature.

of temperature was more pronounced at higher temperatures, *i.e.* only  $2.7 \text{ mg L}^{-1}$  of TB was removed at 50 °C compared to  $5.5 \text{ mg L}^{-1}$  at 40 °C and  $6.33 \text{ mg L}^{-1}$  at 30 °C (Fig. 6, the inset). Given that periodate is thermally stable,<sup>5</sup> it is believed that the lower TB degradation at high temperatures was due to the thermodynamic instability of hydrogen peroxide.  $\text{H}_2\text{O}_2$  is undergoing self-decomposition to form water and oxygen according to eqn (19). The effect of temperature is such that an increase of 10 °C increases the rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition by a factor of  $\sim 2.3$ .<sup>46</sup>

**3.3.5. Effect of the initial TB concentration.** To test the performance of the process, degradation experiments were performed at various initial TB concentrations (5, 10, 15 and  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), using 1 mM periodate and 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . It was clearly shown in Fig. 7 that the removal extent of the dye decreased with increasing  $C_0$ . It diminished from 78% for  $5 \text{ mg L}^{-1}$  to 73% for  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , 69% for  $15 \text{ mg L}^{-1}$  and 42% for  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . On the other hand, the removed amount of TB [removal extent (%)  $\times C_0$ ] increased by factors of 1.87, 2.69 and 4.69 when  $C_0$  increased from  $5 \text{ mg L}^{-1}$  to 10, 15 and  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively (Fig. 7, the inset). This trend is very reasonable as at fixed  $\text{H}_2\text{O}_2$  and periodate loadings, a fixed flux of free radicals was generated. Consequently, increasing the  $C_0$  would increase the portion of radicals scavenged by the dye molecules which, therefore, resulted in higher degradation rates at higher initial concentration of the dye.

### 3.4. Mineralization of TB

The mineralization of the pollutant is required since the intermediate products of some compounds can sometimes be more toxic than the original substrate itself. Therefore,

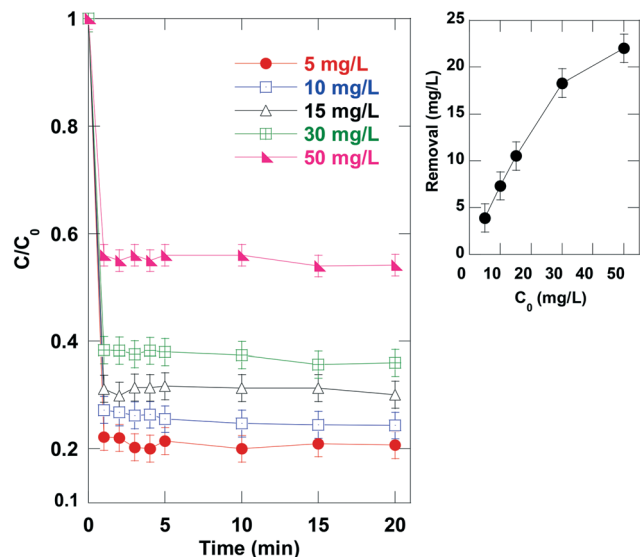


Fig. 7 Effect of the initial TB concentration on its removal kinetics upon the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 5\text{--}30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1$  °C). The inset represents the removed amount (in  $\text{mg L}^{-1}$ ) after 1 min vs. initial TB concentration.

the reduction in TOC was also monitored along with TB concentration to check the viability of the process as an AOP. Results for the optimum conditions of periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 and 50 mM, respectively) are shown in Fig. 8 for pH 5.4 and 25 °C. As seen, after only 1 min when the TB concentration was reduced by 98%, a mineralization percentage of 71% was achieved, this being 75% when the reaction time was increased to 60 min. These high degrees of mineralization were very important as compared with other AOPs. For example, Badawy *et al.*<sup>47</sup> examined the degradation of several

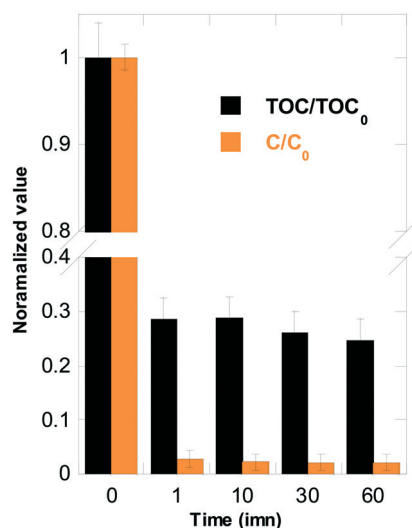


Fig. 8 TB removal and TOC reduction during the treatment of  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of TB by the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1$  °C).



phosphorous pesticides by several AOPs. After 30 min of treatment, TOC reduction values of 23.2% by Fenton, 48.5% by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 81% by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> and 94% by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> were recorded during the degradation of profenofos pesticide (C<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup>). After a long irradiation time, 90 min, TOC abatement increased to 45% and 80% for Fenton and photo-Fenton processes, respectively.<sup>47</sup> Wu *et al.*<sup>48</sup> reported a drop of about 40% to 60% in TOC at 180 min during the degradation of 2-pronanol using the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and ~80% with UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Therefore, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate process could be an efficient alternative AOP for the degradation of pollutants in aqueous effluents. The rapidity of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> process toward the dye removal and the TOC abatement was in fact due to the use of multiple radicals generated during the very fast reaction between hydrogen peroxide and periodate.

## 4. Conclusion

This study reports a new advanced oxidation method 'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate' for the degradation of pollutants in aqueous effluents. This process was originally categorized as an ultra-weak chemiluminescence system. In contrast to most existing AOPs which are centered on one radical, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> offers the *in situ* production and use of multiple reactive species (RS), *i.e.* classified as oxygenated ('O<sub>2</sub><sup>-</sup>', 'OH, and <sup>1</sup>O<sub>2</sub>) and iodinated (IO<sub>3</sub><sup>·</sup> and IO<sub>4</sub><sup>·</sup>) RS. The use of this strategy resulted in very quick abatement of TB and the organic contents of the solution. In fact, with an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:IO<sub>4</sub><sup>-</sup> ratio of 10, 98% of TB and 71% of the initial TOC were removed after the first minute of treatment. This high level of mineralization should lower the probability of residual contamination with by-products and avoid the necessity of secondary treatment, although complete by-product identification and toxicity evaluation may still be necessary to establish process viability. Preliminary analyses using some chemical probe compounds showed that 'OH, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> and IO<sub>3</sub><sup>·</sup> participated in the degradation but O<sub>2</sub><sup>-</sup> acted as a precursor for other reactive species. However, the relative contribution of each species could not be determined due to the difficulty in finding individual selective probes. The process is very sensitive to the variation of operating conditions. Based on the obtained results, the dosage of reactants could be optimized for achieving the best process performance. The temperature should be as low as possible to avoid the decomposition of hydrogen peroxide and the pH was preferred to be fixed at acidic or weakly acidic values, although no pH limitation was recorded for the process (obvious advantage as compared with the Fenton process). Finally, despite the obvious advantages associated with this UV-free (low process cost and risk) and metal-free (inexpensive catalysts) process, for the generation of multiple oxidizing agents, the use of periodate as the reagent and the possible generation of iodine products (*e.g.* IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) may limit its practical application for water treatment. So far, there are no legislated discharge requirements for iodine compounds,<sup>49</sup> but their intrinsic toxicity may eventually restrict permissible levels for all iodine species. Nevertheless, the

proposed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> technology is faster than several other AOPs and seems very promising as long as the involvement of periodate is not very problematic.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## References

- 1 M. I. Stefan, *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- 2 G. Boczkaj and A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chem. Eng. J.*, 2017, **320**, 608–633.
- 3 S. Ameta and R. Ameta, *Advanced oxidation processes for wastewater treatment : Emerging green chemical technology*, Elsevier Science, London, UK, 2018.
- 4 L. H. Chia, X. Tang and L. K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 6875–6880.
- 5 H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui and M. Bouhelassa, Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black, *Mar. Pollut. Bull.*, 2018, **126**, 557–564.
- 6 H. Lee, H. Y. Yoo, J. Choi, I. H. Nam, S. Lee, S. Lee, J. H. Kim, C. Lee and J. Lee, Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 8086–8093.
- 7 X. Tang and L. K. Weavers, Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2008, **194**, 212–219.
- 8 H. Ghodbane and O. Hamdaoui, Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalin. Water Treat.*, 2016, **57**, 4100–4109.
- 9 X. Li, X. Liu, C. Qi and C. Lin, Activation of periodate by granular activated carbon for acid orange 7 decolorization, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, **68**, 211–217.
- 10 X. Li, X. Liu, C. Lin, C. Qi, H. Zhang and J. Ma, Enhanced activation of periodate by iodine-doped granular activated carbon for organic contaminant degradation, *Chemosphere*, 2017, **181**, 609–618.
- 11 J. Du, D. Li and J. Lu, Chemiluminescence determination of naproxen based on Europium(III)-sensitized KIO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaction, *Luminescence*, 2010, **25**, 76–80.
- 12 M. Iranifam and M. H. Sorouraddin, Flow injection chemiluminescence determination of naphazoline hydrochloride in pharmaceuticals, *Luminescence*, 2014, **29**, 48–51.
- 13 C. G. Xie and H. F. Li, Determination of tannic acid in industrial wastewater based on chemiluminescence system of KIO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Tween40, *Luminescence*, 2010, **25**, 350–354.
- 14 G. F. Zhang and H. Y. Chen, Studies of micelle and trace non-polar organic solvent on a new chemiluminescence

- system and its application to flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **409**, 75–81.
- 15 S. N. A. Shah, H. Li and J. M. Lin, Enhancement of periodate-hydrogen peroxide chemiluminescence by nitrogen doped carbon dots and its application for the determination of pyrogallol and gallic acid, *Talanta*, 2016, **153**, 23–30.
- 16 D. F. Evans and M. W. Upton, Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 1. Formation of singlet oxygen from hydrogen peroxide with two-electron oxidants, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, **0**, 1141–1145.
- 17 T.-Y. Huang and W.-Y. Lin, A stopped-flow study of the dual chemiluminescence for the luminol-KIO<sub>4</sub>-Mn<sup>2+</sup> system in strong alkaline solutions, *Luminescence*, 2011, **26**, 118–124.
- 18 L. K. Weavers, I. Hua and M. R. Hoffmann, Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate, *Water Environ. Res.*, 1997, **69**, 1112–1119.
- 19 C. Lee and J. Yoon, Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: Reaction parameters and mechanism, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2004, **165**, 35–41.
- 20 F. Barat, L. Gilles, B. Hickel and B. Lesigne, Pulsed radiolysis and flash photolysis of iodates in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 1982, **76**, 302–307.
- 21 X. Tang and L. K. Weavers, Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2007, **187**, 311–318.
- 22 F. Barat, L. Gilles, B. Hickel and B. Lesigne, Transient species in the pulse radiolysis of periodate ion in neutral aqueous solutions, *J. Chem. Soc. D*, 1971, **0**, 847–848.
- 23 N. Neelakandeswari, G. Sangami, N. Dharmaraj, N. K. Taek and H. Y. Kim, Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, **78**, 1592–1598.
- 24 G. Sridharan and A. Shankar, Toluidine blue: A review of its chemistry and clinical utility, *J. Oral. Maxillofac. Pathol.*, 2012, **16**, 251–255.
- 25 Z. Chi, R. Liu, Y. Sun, M. Wang, P. Zhang and C. Gao, Investigation on the toxic interaction of toluidine blue with calf thymus DNA, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **175**, 274–278.
- 26 S. Wang and J. Wang, Trimethoprim degradation by Fenton and Fe(II)-activated persulfate processes, *Chemosphere*, 2018, **191**, 97–105.
- 27 H. J. Hsing, P. C. Chiang, E. E. Chang and M. Y. Chen, The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **141**, 8–16.
- 28 B. Kayan, B. Gözmen, M. Demirel and A. M. Gizir, Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **177**, 95–102.
- 29 H. Ghodbane and O. Hamdaoui, Degradation of anthraquinonic dye in water by photoactivated periodate, *Desalin. Water Treat.*, 2016, **57**, 4100–4109.
- 30 H. Ghodbane and O. Hamdaoui, Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes, *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**, 226–231.
- 31 A. J. Ma, Y. T. Chang and W. Y. Lin, A kinetic treatment of stopped-flow time courses for multiple chemiluminescence of the KIO<sub>4</sub>-luminol-Mn<sup>2+</sup> system, *Luminescence*, 2013, **28**, 355–362.
- 32 M. Amjadi, J. L. Manzoori and T. Hallaj, A novel chemiluminescence method for determination of bisphenol A based on the carbon dot-enhanced HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *J. Lumin.*, 2015, **158**, 160–164.
- 33 H. Cui, S. Li, F. Li, Y. Sun and X. Lin, A novel chemiluminescent method for the determination of salicylic acid in bactericidal solutions, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 601–604.
- 34 Y. Tang, Y. Su, N. Yang, L. Zhang and Y. Lv, Carbon nitride quantum dots: A novel chemiluminescence system for selective detection of free chlorine in water, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 4528–4535.
- 35 R. Edge and T. Truscott, Singlet Oxygen and Free Radical Reactions of Retinoids and Carotenoids—A Review, *Antioxidants*, 2018, **7**, 1–16.
- 36 B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli and R. L. Arudi, Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, **14**, 1041–1100.
- 37 W. Xue, Z. Lin, H. Chen, C. Lu and J. M. Lin, Enhancement of ultraweak chemiluminescence from reaction of hydrogen peroxide and bisulfite by water-soluble carbon nanodots, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 21707–21714.
- 38 H. Chen, L. Lin, Z. Lin, G. Guo and J. M. Lin, Chemiluminescence arising from the decomposition of peroxymonocarbonate and enhanced by CdTe quantum dots, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 10049–10058.
- 39 G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 515–886.
- 40 A. D. Bokare and W. Choi, Singlet-Oxygen generation in alkaline periodate solution, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 14392–14400.
- 41 S. Hosaka, T. Itagaki and Y. Kuramitsu, Selectivity and sensitivity in the measurement of reactive oxygen species (ROS) using chemiluminescent microspheres prepared by the binding of acridinium ester or ABEI to polymer microspheres, *Luminescence*, 1999, **14**, 349–354.
- 42 F. Wilkinson and J. G. Brummer, Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, **10**, 809–999.
- 43 Q. Hu, C. Zhang, Z. Wang, Y. Chen, K. Mao, X. Zhang, Y. Xiong and M. Zhu, Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **154**, 795–803.
- 44 R. W. Sabnis, *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2010, vol. 49.
- 45 S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi and 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.*, 2010, **178**, 1007–1014.
- 46 W. M. Wright, The thermal decomposition of hydrogen peroxide, *J. Phys. Chem.*, 1928, **31**, 1352–1356.
- 47 M. I. Badawy, M. Y. Ghaly and T. A. Gad-Allah, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, *Desalination*, 2006, **194**, 166–175.
- 48 J. J. Wu, J. S. Yang, M. Muruganandham and C. C. Wu, The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **62**, 39–46.
- 49 M. I. Litter, Introduction of photochemical advanced oxidation processes for water treatment, In: *Environmental Photochemistry Part II. The Handbook of Environmental Chemistry*, ed. P. Boule, D. W. Bahnemann and P. K. J. Robertson, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, vol. 2M.
- 50 S. Lis and M. Kaczmarek, Chemiluminescent systems generating reactive oxygen species from the decomposition of hydrogen peroxide and their analytical applications, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2013, **44**, 1–11.
- 51 Z. Lin, H. Chen and J.-M. Lin, Peroxide induced ultra-weak chemiluminescence and its application in analytical chemistry, *Analyst*, 2013, **138**, 5182–5193.
- 52 W. Adam, D. V. Kazakov and V. P. Kazakov, Singlet-oxygen chemiluminescence in peroxide reactions, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3371–3387.

## PAPER



Cite this: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2019, 5, 1985

# Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -advanced oxidation process

Nor Elhouda Chadi,<sup>a</sup> Slimane Merouani,<sup>a</sup> Oualid Hamdaoui,<sup>b</sup> Mohammed Bouhelassa<sup>a</sup> and Muthupandian Ashokkumar<sup>c</sup>

We have recently reported that the reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  could be a new advanced oxidation process (AOP) for water treatment [N. E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa and M. Ashokkumar, *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): a novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2019, 5, 1113–1123]. Experiments were conducted in deionized water using toluidine blue (TB) as a model pollutant, in which the impact of all operating conditions was clarified. Herein, we report, for the first time, the impact of mineral water constituents (salts), different kinds of organic additives (surfactants, sucrose, glucose and carboxylic acids) and water matrices (natural mineral water, seawater and treated wastewater effluent) on the performance of this emerging AOP. It was observed that the presence of salts decreased the degradation efficiency of the process. The one exception is that of bicarbonate which notably accelerated the TB degradation rate but only at low  $\text{HCO}_3^-$  concentration. Similarly, the presence of organic competitors diminished the efficiency of TB degradation through consuming radicals and oxidizing species generated by the reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with periodate. The quenching impact of organic competitors and salts increased with their concentrations in the solution. Degradation trials conducted in real environmental matrices showed that more than 50% of the process efficacy was lost when the pH of the matrices was adjusted to 5.4, but a lower loss was observed when the process was operated at natural pH (~7.6). All these findings were discussed and interpreted with regard to the reactivity of radicals formed with additives present in the system.*

Received 19th April 2019,  
Accepted 29th August 2019

DOI: 10.1039/c9ew00329k

rsc.li/es-water

### Water impact

Recently, we have developed a new AOP based on the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system. It is of practical interest to examine this process in environmental matrices, as the various matrix components may significantly affect the degradation kinetics and therefore the overall treatment efficiency. Herein, we report, for the first time, the impact of mineral water constituents, different kinds of organic additives and water matrices on the performance of this emerging AOP. The  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -AOP appears to be operable for treating real environmental water contaminated with organic contaminants, even though complete by-product analysis and toxicity evaluation may still be necessary.

## 1. Introduction

Since the early 1970s, an increasing number of research studies have been carried out to develop advanced oxidation processes (AOPs) for the degradation of organic pollutants in

an aqueous environment.<sup>1</sup> AOPs are based on the *in situ* generation of the hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) which is a powerful oxidant ( $E^0 = 2.8 \text{ V}$ ) and a highly reactive species with most organic pollutants.<sup>2</sup> Examples of AOPs are the Fenton reaction, photo-Fenton, electro-Fenton,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  (peroxone),  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  and sonolysis.<sup>3</sup> Since 2000,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -based AOPs have become a hotspot in wastewater treatment.<sup>4</sup> Like  $\cdot\text{OH}$ , the sulfate radical is a highly reactive species ( $E^0 = 2.6 \text{ V}$ ) that degrades most organic compounds at higher rates.<sup>5</sup> Recently, the  $\text{UV}/\text{chlorine}$  process has been investigated as an alternative to the  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process and was tested at a few water treatment utilities (pilot- or full-scale) for water reuse, drinking water production, or groundwater decontamination.<sup>6</sup> In this process, multiple free radicals, *i.e.*  $\cdot\text{OH}$ ,

<sup>a</sup> Laboratory of Environmental Process Engineering, Faculty of Process Engineering, University Salah Bounider Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria. E-mail: s.merouani@yahoo.fr, s.merouani03@gmail.com; Fax: +213 38876560; Tel: +213 38876560

<sup>b</sup> Chemical Engineering Department, College of Engineering, King Saud University, P.O. Box 800, 11421 Riyadh, Saudi Arabia

<sup>c</sup> The University of Melbourne, Department of Chemistry, Parkville, Victoria 3010, Australia

$\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  and  $\text{ClO}^\cdot$ , are generated and work together to degrade micropollutants at a rate much higher than that of  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>7</sup> The strategy of developing new advanced oxidation processes that use multiple free radicals has attracted scientists and environmentalists because these processes offer high removal potential of micropollutants at a short reaction time.<sup>8</sup> This idea has been initiated by Prof. Weavers's group who developed the  $\text{UV}/\text{IO}_4^-$  process in which a number of reactive radicals and non-radical intermediates including  $\text{IO}_3^\cdot$ ,  $\text{IO}_4^\cdot$ ,  $^\cdot\text{OH}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{O}(\text{P})^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  have been generated and used for the degradation of several water contaminants.<sup>9–12</sup>

More recently, we have developed a new AOP based on the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system.<sup>13</sup> The reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and periodate ions generates multiple reactive species including  $^\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{IO}_3^\cdot$  and  $\text{IO}_4^\cdot$ .<sup>13</sup> This process showed high removal potential of toluidine blue (TB) dye† in a very short reaction time. For instance, the contribution of  $^\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $^1\text{O}_2$  and  $\text{IO}_3^\cdot$  in the degradation process has been confirmed by using specific-radical scavengers. The effect of operating parameters, *i.e.* pH, temperature and initial doses of periodate,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and TB, was clarified.<sup>13</sup> The current study aims at expanding the knowledge base in this area by exploring, for the first time, the process sensitivity to the presence of mineral water constituents, *i.e.*, salts, and different organic additives. Finally, the process efficiency was assessed in several water matrices, *i.e.*, natural mineral water, seawater and the secondary effluent of a wastewater treatment plant (SEWWTP). It is of practical interest to examine this process in environmental matrices, as the various matrix components may significantly affect the degradation kinetics and therefore the overall treatment efficiency.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

The dye toluidine blue (abbreviation: TB; CAS number: 6586-04-5; molecular formula:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 0.5\text{ZnCl}_2$ , molecular weight:  $373.97 \text{ g mol}^{-1}$ ) was supplied by Sigma-Aldrich and used without purification. Hydrogen peroxide (35% v/v), sodium periodate, surfactants (Triton X-100, Tween 20, Tween 80 and SDS 'sodium dodecyl sulfate'), carboxylic acids (formic, salicylic and oxalic acids), sucrose, glucose, sulfuric acid and sodium hydroxide (all from Sigma-Aldrich) were used as received.

Degradation experiments were conducted in air-equilibrated solutions prepared using deionized water. Seawater from the Mediterranean Sea was collected from the north-east of Algeria (Annaba) in the autumn of 2018. Wastewater samples were collected at the same period from a secondary treated effluent (before chlorination) of a municipal wastewater treatment plant (SEWWTP) located in the Constantine region (Algeria). Both seawater and SEWWTP

† TB is a phenothiazine dye that is widely used in fields like medicine, textile and biotechnology.<sup>33–35</sup> It was reported that TB has a mutagenic effect and has a toxic interaction with DNA and RNA.<sup>36</sup> Therefore, the removal of such a molecule from water is a priority in the field of water treatment.

samples were filtered through a  $1 \mu\text{m}$  GA-100 glass fiber filter before use in experiments. The filtrates were then stored in a refrigerator in clean bottles. Table 1 provides the main characteristics of the mineral water, seawater and SEWWTP used in this study.

### 2.2. Reactor and procedures

The experimental setup was already presented in our early work.<sup>13</sup> It consists of a Pyrex cylindrical cell (200 mL,  $\phi_{\text{int}} = 6 \text{ cm}$ ) equipped with a water jacket to maintain temperature at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Stock solutions of TB, periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were prepared and preserved in the dark at  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . The operating solution (100 mL) was magnetically stirred at a fixed speed and sampled periodically for analyzing the concentration of TB at  $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$  using a Jenway 6405 UV-vis spectrophotometer (only the chromophore group of the dye absorbs light at  $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$ ). Experiments were carried out at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  using  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TB ( $26.7 \mu\text{M}$ ), 1 or 5 mM periodate and 50 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The solution pH was adjusted using NaOH or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and measured with a Jenway 3505 pH-meter. Total organic carbon was measured with a TOC analyzer (Teledyne Tekmar TOC torch, USA). All experiments were repeated at least three times and mean values were presented together with the error bar.

## 3. Results and discussion

### 3.1. TB removal and TOC abatement upon $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ process

We have recently explored the oxidation potential of the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system based on the degradation of TB in relation to various operating conditions, using a similar experimental protocol adopted in this study.<sup>13</sup> The results revealed that the reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and periodate is instantaneous and generates strong oxidizing species that degrade TB in a very short time. Radical scavengers such as ascorbic acid, *t*-butanol, 2-propanol, sodium azide and phenol were used to study the reactive species. It was confirmed that  $^\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  and  $\text{IO}_3^\cdot$  play a key role in TB degradation, whereas  $\text{O}_2^{\cdot-}$  acts

**Table 1** Principal characteristics of natural mineral water, seawater and SEWWTP used in this study (abbreviation: COD: chemical oxygen demand, TOC: total organic carbon,  $\text{BOD}_5$ : biochemical oxygen demand)

	Mineral water	Seawater	SEWWTP <sup>d</sup>
pH	7.4	7.6	7.6
$\text{Ca}^{2+}$	$59.0 \text{ mg L}^{-1}$	$0.4 \text{ g L}^{-1}$	
$\text{Mg}^{2+}$	$45.0 \text{ mg L}^{-1}$	$1.3 \text{ g L}^{-1}$	
$\text{Na}^+$	$15.0 \text{ mg L}^{-1}$	$11.0 \text{ g L}^{-1}$	Salinity = $0.8 \text{ g L}^{-1}$
$\text{K}^+$	$2.0 \text{ mg L}^{-1}$	—	
$\text{Cl}^-$	$22.0 \text{ mg L}^{-1}$	$20.0 \text{ g L}^{-1}$	
$\text{SO}_4^{2-}$	$40.0 \text{ mg L}^{-1}$	$3.0 \text{ g L}^{-1}$	
$\text{HCO}_3^-$	$378.2 \text{ mg L}^{-1}$	—	
$\text{Br}^-$	0	$65\text{--}80 \text{ mg L}^{-1}$	
TOC	0	$\sim 1.2\text{--}1.5 \text{ mg L}^{-1}$	
COD	0	$2.71\text{--}4.69 \text{ mg L}^{-1}$	
$\text{BOD}_5$	0	$1.78\text{--}2.92 \text{ mg L}^{-1}$	$13 \text{ mg L}^{-1}$

<sup>d</sup> Secondary effluent of a wastewater treatment plant.

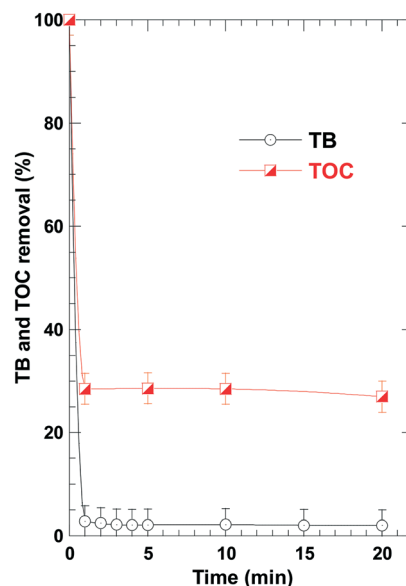
presumably as a free-radical precursor.<sup>13</sup> The suspected reactions that generate these strong reactive species are regrouped in Table 2.<sup>13</sup> A detailed discussion of the mechanisms in Table 2 was given in the early paper.<sup>13</sup> The effect of the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  oxidative system on TB removal and TOC elimination is summarized in Fig. 1 for the following conditions:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  (26.7  $\mu\text{M}$ ),  $[\text{IO}_4^-]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4 and temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . As can be seen, 98% of TB was removed in only 1 min; the event was accompanied by 72% TOC elimination. On the other hand, no degradation was observed within 20 min with either  $\text{H}_2\text{O}_2$  or periodate alone,<sup>13</sup> confirming the persistence of this dye toward classical oxidants. This huge abatement of TB and TOC was attributed to the multiple free radical attacks by  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  and  $\text{IO}_3^{\cdot}$  as well as the implication of  $^1\text{O}_2$ .<sup>13</sup> It is important to note that the reactions producing these entities required relatively higher concentrations of periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as used herein, which may be due to the complicated stoichiometry of the reaction system. These findings were strongly supported by the chemiluminescence results which confirmed the responsibility of the free radicals for the light emitted when  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacts with  $\text{IO}_4^-$  in aqueous media.<sup>13</sup> However, based on using specific radical scavengers, it was concluded that  $\cdot\text{OH}$  and  $^1\text{O}_2$  played the major part in the degradation of TB.<sup>13</sup> It should be noted that upon the addition of periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the reaction reaches completion in less than 1 min over a wide range of experimental conditions.<sup>13</sup> Therefore, the influence of salts and organic compounds, given in the following sections, was evaluated based on the removal yield (in%) of TB at the first minute.

### 3.2. Impact of mineral salts on the efficiency of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ process

The influence of several mineral salts, *i.e.*, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  and KBr, at concentrations of 1 to 50 mM on the removal efficiency of TB using the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  process was studied for  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$  and pH 5.4

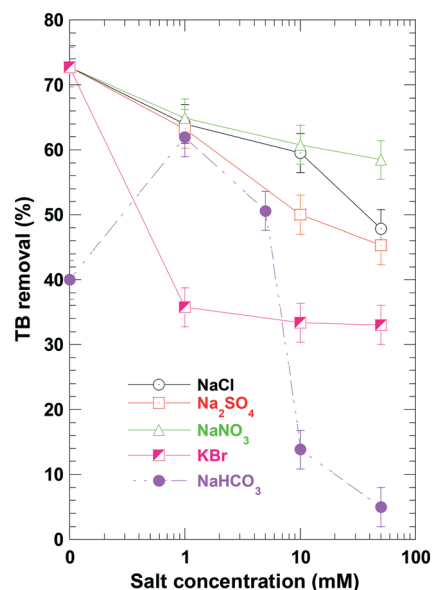
**Table 2** Reaction mechanism for the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system at pH 5.4<sup>13</sup>

No.	Reaction
1	$\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{IO}_3^{\cdot} + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + ^1\text{O}_2$
3	$\text{IO}_4^- + 2\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2^1\text{O}_2 + \text{IO}_3^- + 2\text{OH}^-$
4	$2\text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow ^1\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$
5	$\text{O}_2^{\cdot-} + \cdot\text{OH} \rightarrow ^1\text{O}_2 + \text{OH}^-$
6	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
7	$^1\text{O}_2 \rightarrow ^3\text{O}_2 + h\nu (\lambda = 643 \text{ nm})$
8	$^1\text{O}_2 + ^1\text{O}_2 \rightarrow (^1\text{O}_2)_2^* \rightarrow 2(^3\text{O}_2) + h\nu (\lambda = 478 \text{ nm})$
9	$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO}_2^{\cdot} \quad \text{p}K_a = 4.8$
10	$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{IO}_4^- + \text{IO}_3^{\cdot} \rightarrow \text{IO}_4^{\cdot} + \text{IO}_3^-$
12	$\text{IO}_3^{\cdot} + \text{IO}_3^{\cdot} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_6$
13	$\text{I}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_4^- + \text{IO}_3^- + 2\text{H}^+$
14	$\text{IO}_4^{\cdot} + \text{IO}_4^{\cdot} \rightarrow \text{I}_2\text{O}_8$
15	$\text{I}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_4^- + \text{IO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$
16	$\text{IO}_4^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{IO}_4^{\cdot} + \text{OH}^-$



**Fig. 1** TB removal and TOC reduction during treatment of TB by the  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate process (conditions:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

(except for  $\text{NaHCO}_3$  when the initial pH was fixed at 8.4 to achieve the maximum amount of  $\text{HCO}_3^-$  in the solution).<sup>14</sup> The obtained results are shown in Fig. 2. The TB removal gradually decreased with the addition of NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaNO}_3$ . The control run yielded ~73% removal, which then decreased to 64% with addition of 1 mM of each mentioned salt. However, a relatively higher decrease in the removal yield was observed with NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 50 mM where



**Fig. 2** Salts effect on TB removal upon  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate treatment (conditions:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4 except for  $\text{NaHCO}_3$  (pH 8.4), temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The horizontal axis is on the logarithmic scale.

only about 45% TB removal was achieved. Note that substituting NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with KCl and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> provided the same results, indicating that the impact of salts was mainly due to anions, *i.e.* cations are unreactive toward radicals. On the other hand, KBr showed much higher inhibition of TB degradation even at low concentration. In fact, the TB removal decreased from 73% to 35% with 1 mM KBr, which constitutes more than 50% reduction. Besides, KBr addition above 1 mM has no further impact on TB elimination. Finally, NaHCO<sub>3</sub> exhibited a different effect; the removal yield increased significantly from 40% (without salt at pH 8.4) to 61% with 1 mM NaHCO<sub>3</sub> and then decreased to 50%, 13% and 5% when bicarbonate concentrations were 5, 10 and 50 mM, respectively. Note that the removal yield at pH 5.4, *i.e.* 73%, was much higher than that at pH 8.4, *i.e.* 40%, which was already interpreted previously by the dimerization of periodate at pH > 8 (TB, pK<sub>a1,2</sub> = 2.4, 11.6 and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pK<sub>a</sub> = 11.75, retained the same structural forms at pH 5.4–8.4).<sup>13</sup> The dimerized species (H<sub>2</sub>I<sub>2</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup>) is less reactive for <sup>1</sup>O<sub>2</sub> generation than IO<sub>4</sub><sup>-</sup> and thus the concentration of reactive species would be lower at higher pH.<sup>15</sup>

In general, mineral anions are potentially competitive reactants for free radicals, particularly if they exist at higher concentration.<sup>16,17</sup> Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> may react with free radicals generated in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> system to yield secondary less reactive radicals, *i.e.* Cl<sup>·</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>·-</sup>, Br<sup>·</sup>, Br<sub>2</sub><sup>·-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>·-</sup>, as illustrated in Table 3. The inhibiting effect of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in this study may be due to its reaction with <sup>1</sup>O<sub>2</sub> or O<sub>2</sub><sup>·-</sup> because 'OH-based AOPs are in general not influenced by the addition of sulfate ions, even at high concentration.<sup>14,16,18,19</sup> It is also observed that bromide showed higher inhibition

than chloride, which is due to the difference in their reactivity with radicals, *i.e.* the rate constant of Br<sup>-</sup> with 'OH ( $k = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) is higher than that of Cl<sup>-</sup> with 'OH ( $k = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Therefore, mineral anions could act as decelerators of TB degradation in the reaction medium. However, attention should be given to HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. This species showed a rate-accelerating effect for several AOPs. Merouani *et al.*<sup>14</sup> showed that the addition of bicarbonate accelerates the sonochemical degradation of Rhodamine B by several orders of magnitude. A similar observation has been reported by Pétrier and coworkers<sup>18,20,21</sup> for bisphenol A and other pharmaceutical pollutants. Bicarbonate-induced rate enhancement was also observed for the degradation of carbendazim by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system.<sup>22</sup> Bekkouche *et al.*<sup>16</sup> found that HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> notably increased the degradation of Safranin O by solar photocatalysis. Additionally, the addition of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> enhanced the chemiluminescence (CL) intensity from the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IO<sub>4</sub><sup>-</sup> system, which is generated through the free radical pathway involving 'OH, O<sub>2</sub><sup>·-</sup> and <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.<sup>23</sup>

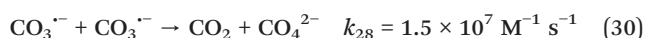
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> mostly exists in natural waters. Because of the lower oxidative power of the carbonate radical compared to the hydroxyl one (1.78 V against 2.8 V),<sup>14</sup> a detrimental effect on TB degradation was observed in the presence of relatively high concentrations of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Fig. 2). However, at low HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration, the substitution of some 'OH with CO<sub>3</sub><sup>·-</sup> could enhance TB degradation if the latter, although less reactive than 'OH, undergoes radical-radical recombination (eqn (30)) to a lesser extent than the hydroxyl radical (eqn (6) in Table 2,  $k_6 = 5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). The combination rate of CO<sub>3</sub><sup>·-</sup> is known to be 275 times lower than that of 'OH,<sup>14,18</sup> meaning that the carbonate radical has a longer lifetime to react with TB molecules. Consequently, a

**Table 3** Available reactions between Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions and free radicals generated in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/periodate system

No.	Reaction	Rate constant	Ref.
<b>Cl<sup>-</sup> reaction</b>			
17	Cl <sup>-</sup> + 'OH → ClOH <sup>-</sup>	$k_{17} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1
18	ClOH <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	$k_{18} = 2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1
19	Cl <sup>·</sup> + Cl <sup>-</sup> = Cl <sub>2</sub> <sup>·-</sup>	$k_{19} = (5.6-12) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-19} = (6-11) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1
20	Cl <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>·-</sup> → Cl <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{20} = \text{negligible}$	27
21	Cl <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> <sup>·</sup> → Cl <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$k_{21} = \text{NA}^a$	29
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> reactions</b>			
22	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 'OH → CO <sub>3</sub> <sup>·-</sup> + H <sub>2</sub> O	$k_{22} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	27
23	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> <sup>·-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>·-</sup> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{23} = (1-2) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	30
24	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + IO <sub>3</sub> <sup>·</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>·-</sup> + IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	$k_{24} = \text{NA}$	29 <sup>b</sup>
<b>Br<sup>-</sup> reactions</b>			
25	Br <sup>-</sup> + 'OH = BrOH <sup>-</sup>	$k_{25} = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-25} = 3.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	31
26	BrOH <sup>-</sup> → Br <sup>·</sup> + OH <sup>-</sup>	$k_{26} = 4.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	32
27	BrOH <sup>-</sup> + Br <sup>-</sup> → Br <sup>·</sup> + OH <sup>-</sup>	$k_{27} = 1.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	32
28	Br <sup>·</sup> + Br <sup>-</sup> = Br <sub>2</sub> <sup>·-</sup>	$k_{28} = 1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-28} = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	32
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> reactions</b>			
29	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 'OH → NO <sub>3</sub> <sup>·</sup> + OH <sup>-</sup>		16

<sup>a</sup> NA: not available, but ref. 8 showed no significant impact of chloride ions on the reactivity of the iodyl radical (IO<sub>3</sub><sup>·</sup>). <sup>b</sup> In ref. 29, the given reaction is between carbonate and IO<sub>3</sub><sup>·</sup>, and the given reaction is determined by analogy for reactions of carbonate and bicarbonate with the hydroxyl radical.

low concentration of carbonate ions is beneficial for accelerating the efficiency of the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -AOP.



### 3.3. Impact of surfactants, sucrose and glucose on the efficiency of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ process

One important topic in wastewater treatment is the assessment of pollutant degradation in the presence of other kinds of organic matter. Surfactants are used as additives in dyeing processes and are widely discharged along with the dye solutions.<sup>24</sup> Additionally, sucrose and glucose mostly exist in municipal wastewater effluents. For this reason, surfactants (SDS, Triton X-100, Tween 20 and Tween 80), sucrose and glucose were selected as organic additives to evaluate the efficacy of the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  process toward the degradation of TB. Experiments were conducted using 1 to ~100 mM of each additive. The surfactant concentrations were selected to be lower than their critical micelle concentration (CMC).<sup>25</sup> Periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  initial concentrations were fixed at 1 mM and 50 mM, respectively. Fig. 3 indicates that the presence of surfactants resulted in relatively low reductions in TB oxidation. Surfactants at 50 mM decreased the TB removal by only 6.3% for SDS, 7.5% for Tween 20, 10% for Triton X-100 and 22.5% for Tween 80. On the other hand, glucose and sucrose presented high remarked reduction in the treatment efficiency of TB where a ~20% drop was obtained with only 1 mM sucrose or glucose. When the concentration of these additives increased to 10 mM, inhibitions in TB removal increased to 42% for glucose and 56% for sucrose. Finally, only 15% and 5% TB

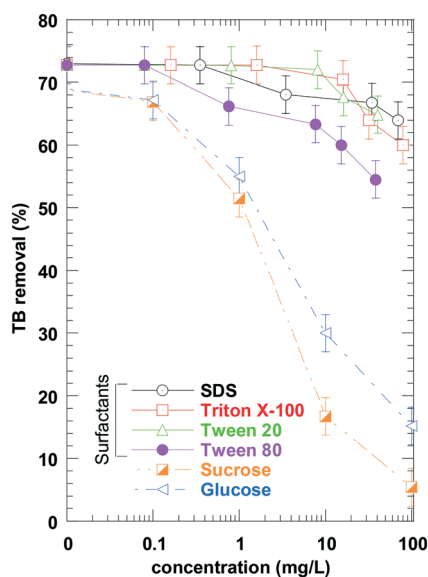


Fig. 3 Influence of surfactants, sucrose and glucose on TB removal upon  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate treatment (conditions:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  (26.7  $\mu\text{M}$ ),  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

eliminations were recorded at 100 mM glucose and sucrose, respectively.

The inhibiting role of organic additives on the performance of the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -AOP originated from their scavenging effects on reactive species used for TB degradation. For example, the second-order rate constants of Triton X-100, sucrose and glucose with  $\cdot\text{OH}$  are  $(8.8\text{--}9.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively.<sup>26,27</sup> Therefore, the addition of sucrose resulted in a higher inhibition of TB removal than that of glucose (Fig. 3), due to its reactivity to  $\cdot\text{OH}$ . On the other hand, the rate constants of the reactions involving singlet oxygen are much higher, *i.e.*  $\sim 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for the case of several aromatic derivatives.<sup>28</sup> Note that the reactivity of surfactants toward the  $\text{IO}_3\cdot$  radical is low at the investigated surfactant concentration.<sup>25</sup> The concentration of competitors plays an important role since the kinetics of the scavenging reaction is proportional to the competitor concentration, under fixed experimental conditions. Consequently, the overall quenching role of organic competitors in the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system.

### 3.4. Impact of carboxylic acids on the efficiency of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ process

Carboxylic acids are a different class of organic compounds. A number of these compounds are abundant in the natural environment and some are detected as stable products of several AOPs. The effect of these compounds will give us an idea about their suspected role in inhibiting the efficiency of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  treatment at relatively advanced time of treatment. In this study, the effect of formic, salicylic and oxalic acids (FA, SA, and OA) on the degradation of TB was evaluated and the results are shown in Fig. 4. These acids are highly reactive with radicals, *i.e.* for the case of  $\cdot\text{OH}$ , rate constants are  $1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for FA,  $2.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for SA and  $1.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for OA.<sup>27</sup> Formic acid shows stronger inhibition than the other acids, indicating that FA is a strong consumer not only for  $\cdot\text{OH}$  but for all radicals and other active species in the reaction medium. The TB removal falls from 73% to only 8% with 1 mM FA, but a further increase in FA concentration does not yield further significant reduction. Salicylic and oxalic acids showed lower inhibition than FA. At 1 and 10 mM of each one, the TB removal diminished from 73% to 66% and 53% for OA and 54% and 25% for SA, respectively. Hence, when FA is formed during the degradation of pollutants by the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  process, it will reduce the process efficiency.

### 3.5. Impact of water quality on the efficiency of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ process

After studying the impact of salts and organics, the degradation of TB by the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system was evaluated in different real water matrices, namely, natural mineral water



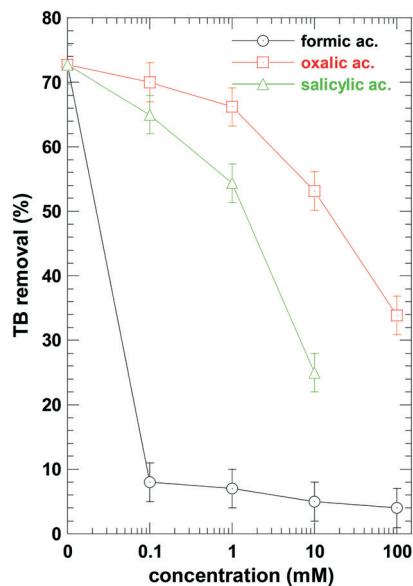


Fig. 4 Effect of carboxylic acids on TB removal upon  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate treatment (conditions:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  ( $26.7 \text{ }\mu\text{M}$ ),  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4, temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{CA}]_0 = 0\text{--}100 \text{ mM}$ ).

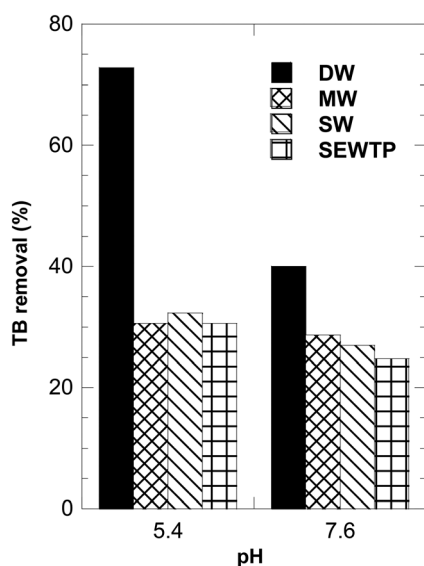


Fig. 5 Influence of water matrix quality on TB removal upon  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate treatment (conditions:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  ( $26.7 \text{ }\mu\text{M}$ ),  $[\text{IO}_4^-]_0 = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50 \text{ mM}$ , pH 5.4 and 7.6 (natural pH), temperature:  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

(NMW), seawater (SW) and the secondary effluent of a municipal wastewater treatment plant (SEWWTP), at pH 5.4 and at the natural pH of each matrix ( $\sim$ pH 7.6). The principal characteristics of the three matrices are given in Table 1. The used doses of periodate and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were kept at 1 mM and 50 mM, respectively. The observed results are shown in Fig. 5. When we adjust the pH of matrices to 5.4, the efficiency of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  treatment drops from 73% TB removal to about 30% (>50% reduction was recorded). This outcome was mainly due to the mineral charges of real matrices

(Table 1), which exist at a high level in seawater and a moderate level in mineral water. It should be noted that bicarbonate which showed a rate-enhancing effect at low concentration (Fig. 3) does not exist at pH 5.4 as it is totally converted into carbonic acid ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),<sup>14</sup> which does not have any impact on the process efficiency $\ddagger$ . Of course, the SEWWTP also contains salts but at unknown concentrations. Also, it seems that the organic content of the SEMWTP and seawater has a marginal effect on the process efficiency as there is no difference between TB removal in mineral water, SEWWTP and seawater at pH 5.4. This may be attributed to the low concentration of organic matter in these matrices (*i.e.* lower TOC,  $\sim 1.5 \text{ mg L}^{-1}$ , in seawater and  $\text{BOD}_5$ ,  $13 \text{ mg L}^{-1}$ , in the SEWWTP). As illustrated in section 3.2, salts act as radical scavengers and  $^1\text{O}_2$  quenchers and, as a consequence, the process efficacy is diminished in real environment water samples.

However, when the treatment was conducted at the natural pH of matrices, *i.e.*  $\sim$ pH 7.6, a less significant impact of the water quality was observed, as indicated in Fig. 5. The TB removal efficacy in deionized water (DW) at pH 7.6 is about 40%, which decreased to 28% for NMW, 26% for SW and 24% for SEWWTP. Therefore, water matrices yielded reduction of about 30% in the process efficiency instead of >50% recorded at pH 5.4. This may be related to the rate-enhancing effect of bicarbonate which may relatively compensate for the reductive effect of the other salts. At pH 7.6, SW, NMW and SEWWTP contain  $\text{HCO}_3^-$  at low concentration (Table 1). Therefore, the huge reduction in TB removal at pH 5.4 due to the mineral salts of the natural samples may be compensated by the presence of bicarbonate at pH 7.6 because the latter has shown a rate-accelerating effect at low concentration and near neutral conditions (Fig. 2).

## 4. Conclusion

In an effort to test the applicability of the newly developed advanced oxidation process, the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  system, this study elucidated the effect of several mineral water salts, different organic additives and various water matrices on the degradation of TB. The process sensitively showed great similarity to other AOPs, such as the Fenton system. Both mineral and additives decelerated the degradation efficiency of TB. The one exception is that of bicarbonate ions which accelerated the process efficiency (at a specific pH), through the potential implication of the carbonate radical generated from the reaction of reactive species in the system with  $\text{HCO}_3^-$  ions. The beneficial effect of bicarbonate was observed only at low concentration of this species. TB degradation in seawater, natural

$\ddagger$  We have confirmed this statement by examining the effect of dissolved gases on the TB degradation rate. Experiments were conducted by saturating the reaction solution with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  or Ar 10 min before the experiment and throughout the reaction period. Nearly the same TB removal efficiencies were achieved for all cases, *i.e.* 72.7% for air-equilibrated medium, 72.8% for  $\text{N}_2$ , 73% for  $\text{O}_2$ , 74% for Ar and 75% for  $\text{CO}_2$ .

mineral water and the secondary effluent of a wastewater treatment plant showed a significant decrease of the process efficacy at pH 5.4, but at pH 7.6, the reduction in the process efficiency is much lower. As a future prospect, it will be important to identify the degradation by-products as well as the final concentrations of all the reactants in the system after the completion of the reaction to evaluate the toxicity of the resulting effluent.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## References

- C. K. Remucal and D. Manley, Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2016, 2, 565–579.
- W. H. Glaze and J.-W. Kang, Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated w TCE and PCE: Laboratory studies, *J. - Am. Water Works Assoc.*, 1988, 80, 57–63.
- M. I. Stefan, *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*, IWA Publishing, London, UK, 2017.
- D. Zhou, L. Chen, J. Li and F. Wu, Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview, *Chem. Eng. J.*, 2018, 346, 726–738.
- H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui and C. Pétrier, Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation, *Ultrason. Sonochem.*, 2017, 34, 580–587.
- J. De Laat and M. Stefan, in *Advanced oxidation processes for water treatment*, ed. M. I. Stefan, IWA Publishing, 2017, pp. 383–428.
- X. Kong, X. Li, Z. Wu, Z. Ren, K. Guo, J. Fang, Z. Hua, S. Hou, Z. Hua, X. Li, J. Fang, Z. Wu, Z. Ren, K. Guo, J. Fang, Z. Hua, S. Hou, Z. Hua, X. Li and J. Fang, Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO•)-mediated transformation pathways and toxicity changes, *Water Res.*, 2018, 137, 242–250.
- H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui and M. Bouhelassa, Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black, *Mar. Pollut. Bull.*, 2018, 126, 557–564.
- L. K. Weavers, I. Hua and M. R. Hoffmann, Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate, *Water Environ. Res.*, 1997, 69, 1112–1119.
- L. H. Chia, X. Tang and L. K. Weavers, Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 6875–6880.
- X. Tang and L. K. Weavers, Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2007, 187, 311–318.
- X. Tang and L. K. Weavers, Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2008, 194, 212–219.
- N. E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa and M. Ashokkumar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Periodate (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2019, 5, 1113–1123.
- S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha and C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 175, 593–599.
- A. D. Bokare and W. Choi, Singlet-Oxygen generation in alkaline periodate solution, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49, 14392–14400.
- S. Bekkouche, S. Merouani, O. Hamdaoui and M. Bouhelassa, Efficient photocatalytic degradation of Safranin O by integrating solar-UV/TiO<sub>2</sub>/persulfate treatment: Implication of sulfate radical in the oxidation process and effect of various water matrix components, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2017, 345, 80–91.
- H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui and M. Bouhelassa, Using photoactivated acetone for the degradation of Chlorazol Black in aqueous solutions: Impact of mineral and organic additives, *Sci. Total Environ.*, 2019, 653, 833–838.
- C. Pétrier, R. Torres-Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup and C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, 17, 111–115.
- H. Ghodbane, O. Hamdaoui and S. Merouani, Degradation of C.I. acid blue 25 in water using UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> process: Effect of salts and environmental matrix, *Desalin. Water Treat.*, 2017, 74, 395–401.
- F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Penuela, R. A. Torres-Palma, G. Peñuela, R. A. Torres-Palma, G. Penuela and R. A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, 18, 440–446.
- P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, A. L. Giraldo-Aguirre, O. Florez-Acosta, C. Petrier, R. A. Torres-Palma, O. Florez-Acosta, C. Petrier and R. A. Torres-Palma, Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin, *Ultrason. Sonochem.*, 2015, 22, 211–219.
- P. Mazellier, E. Leroy, J. De Laat and B. Legube, Transformation of carbendazim induced by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system in the presence of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> anion: The involvement of the carbonate radical, *New J. Chem.*, 2002, 26, 1784–1790.

- 23 S. N. A. Shah, H. Li and J. M. Lin, Enhancement of periodate-hydrogen peroxide chemiluminescence by nitrogen doped carbon dots and its application for the determination of pyrogallol and gallic acid, *Talanta*, 2016, 153, 23–30.
- 24 S. Merouani, O. Hamdaoui and M. Bouhelassa, Degradation of Safranin O by thermally activated persulfate in the presence of mineral and organic additives : impact of environmental matrices, *Desalin. Water Treat.*, 2017, 75, 202–212.
- 25 H. Bendjama, S. Merouani, O. Hamdaoui and M. Bouhelassa, *Impact of surfactants on the efficiency of several innovative UV-based oxidation process*, submitted for publication.
- 26 Z. Boutamine, O. Hamdaoui and S. Merouani, Probing the radical chemistry and the reaction zone during the sonodegradation of endocrine disruptor 2-phenoxyethanol in water, *Ultrason. Sonochem.*, 2018, 41, 521–526.
- 27 G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{O}^\bullet$ ) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17, 515–886.
- 28 N. A. García, New trends in photobiology. Singlet-molecular-oxygen-mediated photodegradation of aquatic phenolic pollutants. A kinetic and mechanistic overview, *J. Photochem. Photobiol., B*, 1994, 22, 185–196.
- 29 X. Li, X. Liu, C. Qi and C. Lin, Activation of periodate by granular activated carbon for acid orange 7 decolorization, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, 68, 211–217.
- 30 B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli and R. L. Arudi, Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, 14, 1041–1100.
- 31 Z. Wu, K. Guo, J. Fang, X. Yang, H. Xiao, S. Hou, X. Kong, C. Shang, X. Yang, F. Meng and L. Chen, Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/chlorine process, *Water Res.*, 2017, 126, 351–360.
- 32 S. Cheng, X. Zhang, X. Yang, C. Shang, W. Song, J. Fang and Y. Pan, The multiple role of bromide ion in PPCPs degradation under UV/chlorine treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52, 1806–1816.
- 33 N. Neelakandeswari, G. Sangami, N. Dharmaraj, N. K. Taek and H. Y. Kim, Spectroscopic investigations on the photodegradation of toluidine blue dye using cadmium sulphide nanoparticles prepared by a novel method, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2011, 78, 1592–1598.
- 34 G. Sridharan and A. Shankar, Toluidine blue: A review of its chemistry and clinical utility, *J. Oral Maxillofac. Pathol.*, 2012, 16, 251–255.
- 35 N. E. Chadi, S. Merouani and O. Hamdaoui, Characterization and application of a 1700 kHz-acoustic cavitation field for water decontamination : a case study with toluidine blue, *Appl. Water Sci.*, 2018, 8, 160.
- 36 Z. Chi, R. Liu, Y. Sun, M. Wang, P. Zhang and C. Gao, Investigation on the toxic interaction of toluidine blue with calf thymus DNA, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 175, 274–278.