

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat  
Département de Génie des Procédés

Année 2017

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de *MASTER*

**Effet des Tensioactifs sur la Dégradation Sonochimique du Colorant Bleu de Crésyle Brillant dans l'Eau**

*Option :*

Génie de l'Environnement

*Par*

KARA Sara

DIRECTEUR DE MÉMOIRE : HAMDAOUI Oualid Professeur Univ. BM - Annaba

### DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	HAMDAOUI Oualid	Professeur	Univ. Badji Mokhtar -Annaba
EXAMINATEURS :	DERRADJI Ahmed	Professeur	Univ. Badji Mokhtar -Annaba
	FERKOUS Hamza	MAB	Univ. Badji Mokhtar -Annaba

## Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar -Annaba.

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 tout particulièrement à remercier Monsieur Hamdaoui Oualid, Professeur à l'Université de Annaba et directeur de ce mémoire, pour son encadrement scientifique. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée au cours de la réalisation de cette étude et de m'avoir accueilli dans son laboratoire dans les meilleures conditions possibles, de m'avoir donné le goût à la recherche et du temps qu'il m'a toujours accordé. Merci pour vos conseils, votre aide et votre soutien à tous les niveaux, j'ai vraiment énormément appris, sous votre direction, pendant ces quatre mois de mémoire. J'espère sincèrement, que nous pourrions continuer à travailler ensemble, dans la suite de ma formation.

Je tiens à remercier du fond du cœur le Docteur Ferkous Hamza pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce mémoire et toute l'équipe du Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE).

Toute ma profonde gratitude va pour l'ensemble des enseignants ayant contribué à ma formation le long de mon cursus.

Je remercie toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces mois et avec qui nous avons passé de bons moments de bonheur et de convivialité.

Enfin, un grand merci à mes parents pour leurs soutiens et les encouragements qu'ils m'ont apportés.

## TABLE DES MATIERES

Liste des figures	V
Liste des tableaux.	VII
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>

*Partie I**Revue bibliographique*

Introduction	3
I.1. Généralités sur les colorants	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Classification	4
I.1.3. Bleu de Crésyle Brillant	7
I.2. Concepts généraux sur les tensioactifs	8
I.2.1. Définition	8
I.2.3. Concentration micellaire critique	8
I.2.4. Classification	8
I.3. Nécessité de traitement des effluents colorés	10
I.4. Méthodes de traitement des effluents colorés	11
I.5. Procédés d'oxydation avancés	11
I.5.1. Définition et principe de base	11
I.5.2. Classification des procédés d'oxydation avancés	13
I.6. Généralités sur les ultrasons	15
I.7. Cavitation ultrasonore	18
I.7.1. Modèle du point chaud	19
I.8. Zone de réactivité sonochimique	19
I.9. Influence de différents paramètres sur le phénomène de cavitation	19
I.10. Sonochimie	21
I.10.1. Influence de différents paramètres sur l'effet sonochimique	21
I.10.1.1. Paramètres liés à la technique	21
• Puissance et intensité acoustique	
• Fréquence	
• Géométrie du réacteur	

<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH</li> <li>• Propriétés physico-chimiques</li> </ul>	
I.10.1.2. Paramètres liés au milieu réactionnel	22
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Viscosité</li> <li>• Tension superficielle</li> <li>• Pression de vapeur et pression statique du liquide</li> <li>• Température</li> <li>• Gaz dissous</li> </ul>	
I.10.1.3. Paramètres liés aux polluants à dégrader	23
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration</li> <li>• Hydrophobicité / hydrophilie</li> </ul>	
I.10.2. Effets chimiques des ultrasons en solution aqueuse	24
I.10.2.1. Sonolyse de l'eau	24
I.10.2.2. Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté	25
Conclusion	26
Références bibliographiques	27

## *Partie II*

### *Dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyle Brillant en solutions aqueuses : Influence des tensioactifs*

Introduction	29
II.1.Appareil ultrasonore	29
II.2.Caractérisation du sonoreacteur	30
II.2.1. Matériel et méthodes	30
II.2.1.1. Réactifs	30
II.2.1.2. Méthodes	31
II.2.2. Résultats et discussion	31
II.2.2.1. Méthode calorimétrique	31
II.2.2.2 Méthodes dosimétriques	34
a. Dosimétrie KI	
b. Dosimétrie de 4-nitrophénol	
Conclusion	35
II.3.Dégradation sonochimique du Bleu de Crésyle Brillant en phase aqueuse	37
II.3.1 Matériel et méthodes	37
II.3.1.1 Réactifs	37

II.3.1.2. Méthodes	38
II.3.2 Résultats et discussion	38
II.3.2.1. Sonolyse de BCB	38
II.3.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant	39
II.3.2.3. Effet des ions iodates	41
II.3.2.4. Effet de l'addition des tensioactifs sur la dégradation du colorant Bleu de Crésyle Brillant	42
II.3.2.4.1. Effet de Tween 80	42
II.3.2.4.2. Effet de Tween 20	43
II.3.2.4.3. Effet de Triton X-100	44
II.3.2.4.4. Effet de l'Adogen 464	45
II.3.2.4.5 .Effet du dodécylsulfate de sodium (SDS)	46
II.3.2.5. Etude comparative des quatre tensioactifs	47
Conclusion	50
Références bibliographiques	51
<b>Conclusion générale</b>	<b>52</b>

## Liste des Figures

### PARTIE I

**Figure I.1 :** Structure moléculaire du Bleu de Crésyle Brillant.

**Figure I.2 :** Structure moléculaire de Tensioactif.

**Figure I.3 :** Différents types des tensioactifs.

**Figure I.4 :** Etapes de traitement des effluents colorés.

**Figure I.5 :** Différents procédés d'oxydation avancés.

**Figure I.6 :** Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance.

**Figure I.7 :** Évolution de la taille d'une bulle de cavitation.

**Figure I.8 :** Dynamique d'une microbulle soumise à une cavitation acoustique.

**Figure I.9 :** Sites de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud.

### PARTIE II

**Figure II.1 :** Schéma du sonoréacteur opérant à 800 kHz.

**Figure II.2 :** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau pour des puissances variables (conditions : V = 150 mL ; f = 800 kHz).

**Figure II.3 :** Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur (conditions : V = 150 mL ; f = 800 kHz).

**Figure II.4 :** Évolution des concentrations des ions  $I_3^-$  en fonction du temps pour différentes puissances électriques fournies par le générateur (Conditions : V = 150 mL ; f = 800 kHz ; [KI] = 0,1 M ; T = 25±2 °C).

**Figure II.5 :** Effet de la puissance sur la formation de 4-nitrocatechol (Conditions : V = 150 mL ; T = 25±2 °C ; f = 800 kHz).

**Figure II.6 :** Evolution du spectre UV-Visible de Bleu de Crésyle Brillant au cours du traitement sonochimique, (conditions : V = 150 mL ; C<sub>0</sub> = 5 mg/L ; T = 23 °C ; pH 5,3 ; f = 800 kHz ; P<sub>élec</sub> = 100 W).

**Figure II.7** : Effet de la concentration initiale du Bleu de Crésyle Brillant sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 2\text{-}20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).

**Figure II.8** : Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).

**Figure II.9** : Effet de Tween 80 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.10** : Effet de Tween 20 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.11** : Effet de l'ajout de Triton X-100 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).

**Figure II.12** : Effet de l'ajout de l'Adogen 464 sur la dégradation sonochimique du Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.13** : Evolution du spectre UV-Visible de Bleu de Crésyle Brillant en l'absence et en présence de (SDS),  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ,  $[\text{SDS}]_0 = 0,012 \text{ mM}$ ,  $V = 150 \text{ mL}$ .

**Figure II.14**: Comparaison de l'effet des différents surfactifs sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $[\text{surfactif}]_0 = 0,0015 \text{ mM}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).

**Figure II.15** : Comparaison de l'effet des différents surfactifs sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $[\text{surfactif}]_0 = 0,12 \text{ mM}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,3$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).

## Liste des Tableaux

### PARTIE I

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante

**Tableau I.2 :** Classification chimique des colorants.

**Tableau I.3 :** Classification tinctoriale des colorants.

**Tableau I.4 :** Caractéristiques physiques et chimiques du colorant Bleu de Crésyle Brillant.

**Tableau I.5 :** Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur partie polaire.

**Tableau I.6 :** Mécanismes de réactions des radicaux hydroxyles avec les matières organiques.

**Tableau I.7 :** Classification des procédés d'oxydation avancés.

**Tableau I.8:** Etapes du phénomène de cavitation.

**Tableau I.9 :** Influence des différents paramètres sur le phénomène de cavitation.

### PARTIE II

**Tableau II .1 :** Les Différents types de tensioactifs.

## Introduction Générale

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. Au préalable, deux constats s'imposent : l'eau est indispensable à la vie sur la terre et le développement industriel (et/ou agricole) se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer [1]. Toute activité, qu'elle soit domestique, industrielle ou encore agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques. Or, ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [1].

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 bioréfractaires. Ils sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) à température ambiante [1, 2].

La sonochimie, une technique d'oxydation avancée, basée sur le phénomène de cavitation généré par des ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux [1]. En effet, la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu aqueux engendre la formation de microbulles de cavitation qui vont grossir sous l'action du champ de pression et imploser en atteignant une taille critique [1, 3, 4]. Lors de l'implosion de ces bulles de cavitation, des conditions extrêmes de température et de pression sont engendrées (une température de 5000 K et une pression de 500 bars [1, 5, 7]). Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle (polluants volatils et hydrophobes) [4, 5, 6] sont pyrolysés. Des radicaux, issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution (polluants hydrophiles et non volatils) [4, 6,7].

Ce mémoire, repart en deux parties, s'intéresse à étudier l'efficacité des ultrasons de haute fréquence ( 800 kHz ) sur la dégradation d'un contaminant biorécalcitrant modèle, le Bleu de Crésyle Brillant, qui est un colorant basique largement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique. Ce produit présente plusieurs risques pour la santé. Il est corrosif, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires et provoque des allergies cutanées et respiratoires.

La première partie décrit une revue générale sur les colorants, les tensioactifs et les méthodes de traitement des effluents chargés en matières colorées. Il donne également une vue d'ensemble sur les procédés d'oxydation avancés. Par la suite, un rappel sur les ultrasons et les

effets chimiques qu'ils induisent en solution aqueuse à travers le phénomène de cavitation est également exposé.

Dans la deuxième partie, la méthode calorimétrique et deux méthodes dosimétriques (oxydation de KI, 4-nitrophénol) sont utilisées pour caractériser le sonoréacteur opérant à une fréquence de 800 kHz. Par la suite, l'étude de la dégradation sonochimique du Bleu de Crésyle Brillant et les différents paramètres opératoires influençant la destruction sonolytique du colorant (concentration initiale du colorant et ajout de iodate de potassium sont examinés).

Ce mémoire examine l'effet des tensioactifs sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant dans l'eau. Pour atteindre ce but, nous avons choisi des tensioactifs non-ioniques (Triton X-100, Tween 80 et Tween 20) et un tensioactif anionique (dodécylsulfate de sodium (SDS)) et un surfactif cationique (Adogen 464).

**Première partie :**  
**Revue Bibliographique**

## Première partie :

### Revue Bibliographique

#### Introduction

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont déjà été mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la coagulation/floculation et la biodégradation [8].

Pour faire face à ces problèmes, de nouvelles techniques ont été alors développées dont le but est d'oxyder les matières organiques non biodégradables. Parmi les techniques novatrices, les procédés d'oxydation avancés basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif et non sélectif (le radical hydroxyle HO<sup>•</sup>) permettent de minéraliser partiellement ou complètement les polluants organiques [3].

Cette partie présente une revue bibliographique sur les colorants et les tensioactifs, les procédés de traitement des effluents chargés en matières colorées et les procédés d'oxydation avancés.

## I.1. Généralités sur les colorants

### I.1.1. 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 [1, 2, 3]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans les spectres visible (380 à 750 nm) [1, 9, 12]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [1, 9]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,... etc.

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [1, 2, 3, 9].

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

### I.1.2. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [1, 2, 5]. Le classement d'après la structure chimique (Tableau I.2) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [1, 3]. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I.3) [3].

Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [3, 12].

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [1, 3, 4, 10, 12, 13].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<b>Azoïques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques,...etc ;</li> <li>- Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques;</li> <li>- Constituent 50 % de la production mondiale des colorants ;</li> <li>- Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.</li> </ul>
<b>Anthraquinoniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les plus importants après les colorants azoïques ;</li> <li>- Forme générale dérivée de l'antracène ;</li> <li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ;</li> <li>- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge ;</li> <li>- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>
<b>Indigoïdes</b>	<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>
<b>Polyméthiniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques ;</li> <li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>
<b>Nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) 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>
<b>Xanthènes</b>	<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>
<b>Thiazines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li> </ul>
<b>Phtalocyanines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</li> <li>- Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li> </ul>

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants [1, 2, 3, 9].

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

### I.1.3. Bleu de Crésyle Brillant

Le Bleu de Crésyle Brillant est un colorant basique soluble dans l'eau (3 %) et l'éthanol (2 %) [6]. Ce colorant provient des hydrocarbures extraits du goudron de houille et dérive du benzène. Il fait partie du groupe des quinone-imides, qui contiennent des indophénols et des indamides, et du sous-groupe des oxazines. Les oxazines sont des colorants dans lesquels 2 noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé comprenant un atome d'oxygène, un atome d'azote et 4 atomes de carbone (thionium). Ils dérivent de la thiodiphénylamine. Le Bleu de Crésyle Brillant est moins toxique que son voisin, le Bleu du Nil. Sous sa forme pure, il est toxique (irritant pour les yeux, le système respiratoire et la peau). En solution, il est peu toxique et sans grand danger par contact (mais il provoque des taches persistantes sur les tissus, les vêtements et sur les mains) [6]. La structure moléculaire de Bleu de Crésyle Brillant est présentée sur la Figure I.1. Les principales caractéristiques physico-chimiques de Bleu de Crésyle Brillant sont regroupées dans le Tableau I.4.

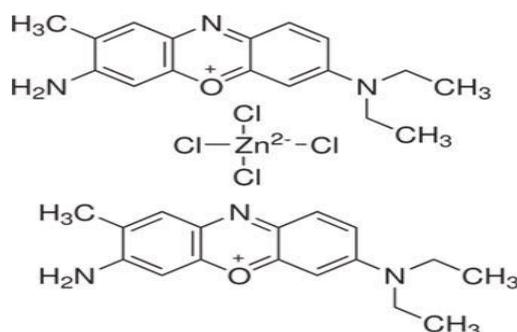


Figure I.1 : Structure moléculaire de Bleu de Crésyle Brillant.

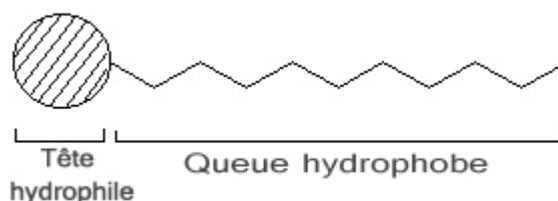
Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques de Bleu de Crésyle Brillant [6, 7].

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	ZnC <sub>34</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Aspect	Poudre
Abréviation	BCB	Couleur	Noire
Autre nom (IUPAC)	8-(Diéthylamino)-7-methylphenoxazin-3-ylidene] azanium chlorure	Odeur	Inodore
Numéro CAS	4712-70-3	Solubilité dans l'eau	30 g/L à 25 °C
Masse moléculaire	385,00 g/mol	Densité	0,79 à 20 °C
		$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	1,15 × 10 <sup>5</sup> à pH 7
		$\lambda_{\max}$ (nm)	620-640

## I.2. Concepts généraux sur les tensioactifs

### I.2.1. Définition d'un tensioactif

Les tensioactifs, également appelés agents de surface ou surfactifs, sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargée) liée à une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe. L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets hydrophobe et hydrophile est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules de tensioactif sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile-eau). Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la surface et, par le fait même, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces [2, 8, 5]. La structure moléculaire d'un tensioactif est présentée sur la Figure I.2.



*Figure I.2 : Structure moléculaire d'un Tensioactif [2].*

### I.2.2. Concentration micellaire critique (CMC)

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles [8].

### I.2.3. Classification des tensioactifs

Les agents tensioactifs sont historiquement répartis selon la charge qu'ils libèrent en solution aqueuse. On distingue quatre classes de tensioactifs que nous avons répertoriées dans le Tableau I-5 et sur la Figure I-3.

**Tableau I.5.** Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur partie polaire [2,8].

Classe	Descriptions	Exemples
Anionique	Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion organique tensioactif et un cation généralement de faible masse moléculaire, souvent un métal alcalin, un ammonium quaternaire ou une éthanolamine. Cette classe de surfactifs est la plus importante industriellement : elle représente environ 55 % de la production mondiale. Cependant, les représentants les plus anciennement connus et utilisés appartiennent aux sels d'acides gras, plus couramment appelés savons. Leur partie hydrophile est un groupement carboxylique (sous forme de sel de sodium ou de potassium) tandis que leur partie lipophile est une chaîne alkyle linéaire, saturée ou non, comportant entre 7 et 21 atomes de carbone.	Carboxylates (RCOO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )  Alkyl sulfates (RSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )  Alkylbenzène sulfonates (R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )
Cationique	Ces surfactifs possèdent un ou plusieurs groupements qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire. En pratique, ces tensioactifs appartiennent soit à la famille des amines grasses soit à celle des hétérocycles azotés. La propriété qui les distingue des autres tensioactifs et qui assure leur développement, est leur caractère bactéricide. De plus, ils ont la propriété physicochimique de s'adsorber très facilement sur les surfaces chargées négativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Cette propriété remarquable est mise à profit dans tous les cas où l'on désire inverser la mouillabilité d'une surface.	Halogénures d'alkylammonium  RR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>
Amphotères	Les tensioactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique, comme par exemple les alkylaminoacides. Selon les conditions du milieu, ils peuvent s'ioniser en solution aqueuse en conférant au tensioactif un caractère anionique aux pH alcalins et un caractère cationique aux pH acides. Au voisinage du point isoélectrique leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices car ils possèdent les deux charges à la fois. De plus, dans ces conditions, ils présentent la particularité d'avoir une solubilité et des propriétés tensioactives minimales.	Alkyl bêtaïne et Dérivés RN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>
Non-ioniques	Ces surfactifs sont constitués de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse : leur charge est donc a priori nulle. Cependant, ils ont la particularité de posséder de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les molécules individuelles de tensioactif ("monomères") et/ou les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , par exemple) et posséder une charge légèrement positive.	Polyoxyéthylène alcools R-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -OH

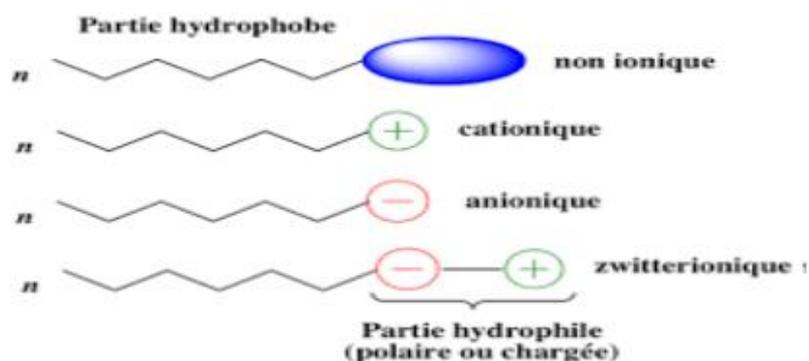


Figure 1.3 : Les Différents types de tensioactifs [5].

### 1.3. Nécessité de traitement des effluents colorés

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [13]. La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre ainsi que du mode d'emploi lors de leur utilisation. Beaucoup d'études [8, 9] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans les milieux récepteurs. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [8]. Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (-N=N-) [9, 12]. La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang [8, 9]. Indépendamment des problèmes esthétiques concernant l'effluent coloré, les colorants absorbent fortement la lumière du soleil, empêchant de ce fait l'activité photosynthétique des différentes espèces aquatiques et menacent sérieusement l'écosystème [4, 9].

Toutefois, les effluents industriels ne contiennent généralement pas qu'un seul type de polluant. Le plus souvent nous assistons à des effluents très complexes, sièges des contaminants d'origines chimiques différentes. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à une autre famille de polluants rejetés, notamment les tensioactifs.

## I.4. Méthodes de traitement des effluents colorés

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

- La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un pré-traitement 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 [3]. L'effluent pré-traité est alors envoyé vers le traitement biologique qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles [1, 3].
- 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 [1,3]. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [1, 3].

La Figure I.4 présente les étapes du traitement des effluents colorés.

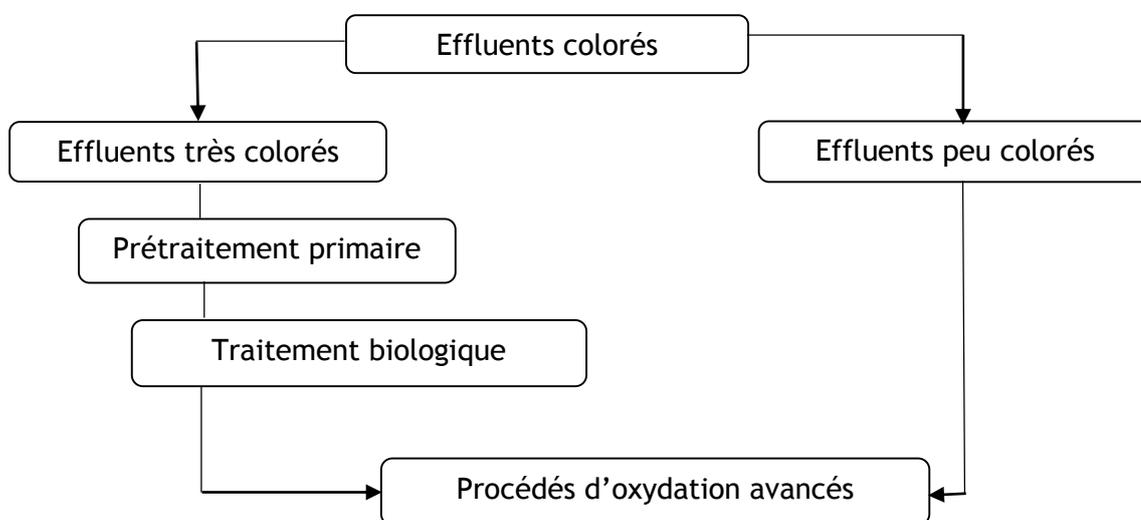


Figure I.4 : Etapes de traitement des effluents colorés.

## I.5. Procédés d'Oxydation Avancés (POA)

### I.5.1. Définition et principes de base

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour

l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970 [2]. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents [2].

Ces dernières années, comme l'illustre la Figure I.5, différents procédés d'oxydation avancés ont vu le jour.

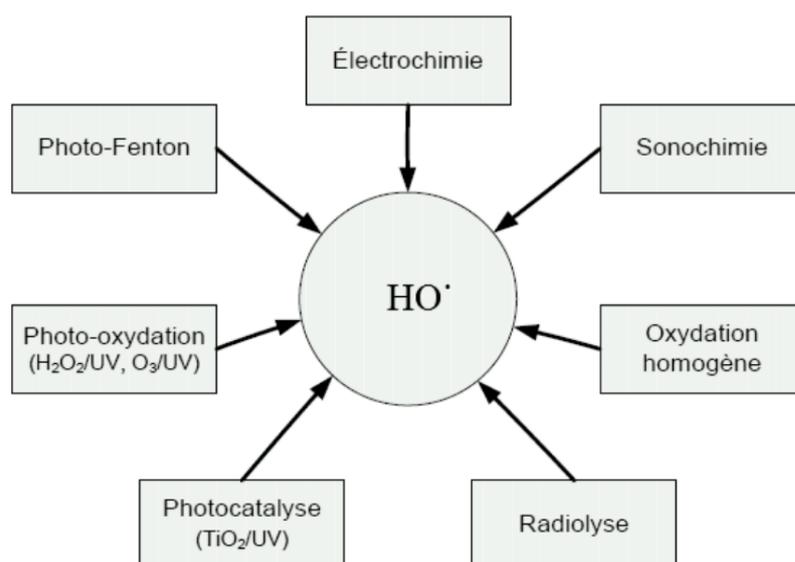


Figure I.5 : Différents procédés d'oxydation avancés [1].

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont définis comme des techniques ayant lieu à température et pression ambiantes et produisant des radicaux hydroxyles (HO•) [1, 2, 3, 9]. Les POA sont des alternatives intéressantes pour la dégradation des polluants organiques toxiques et non biodégradables car ils permettent une minéralisation partielle ou complète des polluants dans des conditions de température et de pression ambiantes [1, 3]. Ils sont basés sur la génération *in situ* d'entités très réactives et non sélectives, particulièrement les radicaux hydroxyles HO•, ayant un pouvoir oxydant ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ) supérieur à celui des oxydants classiques [1, 3, 9, 19].

Les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec la plupart des matières organiques selon trois mécanismes (Tableau I.6).

**Tableau I.6 : Mécanismes de réactions des radicaux hydroxyles avec les matières organiques [3, 9].**

Mécanismes	Réaction
Abstraction d'un atome d'hydrogène	$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$ (I.1)
	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ (I.2)
	$ROO^{\bullet} + n (HO^{\bullet}/O_2) \rightarrow x CO_2 + y H_2O$ (I.3)
Addition électrophile sur la double liaison	$ArX + HO^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet}$ (I.4)
	$HOArX^{\bullet} + n (O_2/ HO^{\bullet}) \rightarrow HX + x CO_2 + y H_2O$ (I.5)
Transfert d'électron	$RX + HO^{\bullet} \rightarrow RX^{+\bullet} + OH^{-}$ (I.6)
	$RX^{+\bullet} + n (O_2/ HO^{\bullet}) \rightarrow RX + x CO_2 + y H_2O$ (I.7)

Dans les procédés d'oxydation avancés, on caractérise souvent la charge organique de l'effluent en mesurant la DCO. Le traitement des effluents est adapté en fonction de la charge en DCO de telle sorte que [1] :

- les effluents aqueux dont la DCO est inférieure à 10 g/L peuvent être traités par des procédés d'oxydation avancés [1]. Si la DCO de l'effluent à traiter est élevée, il est généralement nécessaire d'augmenter la concentration en réactif, ce qui accroît considérablement le coût du procédé ;
- pour des DCO trop importantes (>10 g/L), il est préférable d'utiliser le procédé d'oxydation par voie humide [1] ;
- au-delà de 200 g/L, l'incinération est le procédé préféré car les réactifs utilisés dans les POA sont coûteux : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>. De même que les procédés physiques : UV, ultrasons et plasmas [1].

### I.5.2. Classification des procédés d'oxydation avancés

La génération des radicaux se produit selon plusieurs méthodes, chaque méthode constitue une classe de procédés d'oxydation avancés. Le Tableau I.7 présente le principe de ces procédés et donne les réactions mises en jeu pour la production des espèces radicalaires responsables de la destruction des polluants [1, 9, 11, 17, 19].

Tableau I.7 : Classification des procédés d'oxydation avancés [1, 9, 11, 19].

Méthodes	Description des méthodes	Réactions mises en jeux
Procédés d'oxydation en phase homogène	Les radicaux HO• sont générés par la réaction de Fenton, l'ozone à pH élevé ou O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Le plus connu est la réaction de Fenton basée sur la décomposition catalytique de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par le fer ferreux.	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + HO^- \dots\dots(I.8)$
Photolyse Homogène	Dans ces procédés, les radicaux HO• sont générés par la photolyse UV de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , de O <sub>3</sub> ou de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> en solution homogène.	$H_2O_2+h\nu (\lambda=254\text{ nm}) \rightarrow HO\cdot + HO\cdot (I.9)$ $O_3 + h\nu + H_2O \rightarrow 2HO\cdot + O_2 (I.10)$
Photocatalyse Hétérogène	Une source lumineuse ( $\lambda < 400\text{ nm}$ ) induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO <sub>2</sub> . Les trous $h^+$ réagissent avec les donneurs d'électron (molécules d'eau ou ions HO <sup>-</sup> adsorbés à la surface du semi-conducteur) pour produire des radicaux HO•. Les électrons excités $\bar{e}$ réagissent avec les accepteurs d'électrons (oxygène dissous, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ,...) pour produire des radicaux superoxydes O <sub>2</sub> <sup>-</sup> .	$TiO_2+h\nu (\lambda < 400\text{ nm}) \rightarrow TiO_2+h^++\bar{e} (I.11)$ $H_2O_{ad} + h^+ \rightarrow H^+ + HO\cdot_{ad} (I.12)$ $HO_{ad} + h^+ \rightarrow HO\cdot_{ad} (I.13)$ $O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^{\cdot-} (I.14)$
Radiolyse	Les radicaux HO• sont générés par l'ionisation et/ou l'excitation des molécules d'eau sous l'influence d'une irradiation de forte énergie (rayon $\gamma$ ).	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + \bar{e}_{aq} (I.15)$ $H_2O + H_2O^+ \rightarrow H_3O^+ + HO\cdot (I.16)$ $H_2O \rightarrow H_2O^+ \rightarrow HO\cdot + H^+ (I.17)$
Procédés Electro-chimiques 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).	
Sonochimie	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. 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 ~ 5000 K et P > 1000 bars) sont propices à la formation des radicaux HO• par sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle durant son effondrement.	$H_2O \rightarrow H\cdot + HO\cdot (I.18)$

## I.6. Généralités sur les ultrasons

Les ultrasons sont des ondes acoustiques inaudibles pour l'être humain, de fréquence comprise entre 16 kHz et 100 MHz [1,20]. Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence, cette dernière peut être classée selon sa fréquence et sa puissance en ultrasons de basse, haute et très haute fréquences [1, 9, 20]. Deux principaux paramètres permettent de classer les ultrasons, à savoir la puissance et la fréquence, décrits à la Figure I.6 [1, 2, 3, 16]:

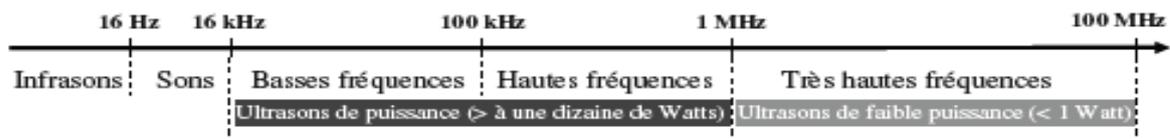


Figure I.6 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance [1, 20].

- suivant l'échelle de **fréquence**, le domaine ultrasonore est divisé entre des ultrasons de basse fréquence (16 à 100 kHz), des ultrasons de haute fréquence (100 kHz à 1000 kHz) et enfin des ultrasons de très haute fréquence (supérieure à 1 MHz) [2].
- suivant l'échelle de **puissance**, lorsqu'elle est inférieure à 1 W, ce sont des ultrasons de faible puissance. Ici, il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Lorsque la puissance ultrasonore est supérieure à 10 W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, on est alors dans le domaine des ultrasons de puissance [2]. Cette modification peut être [1,20] :
  - Physique suite à un décapage, un dégazage ou une émulsification ;
  - Chimique suite à une modification du mécanisme réactionnel, produisant des radicaux libres,...). Cette dernière application est nommée sonochimie. C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés.

## I.7. Cavitation ultrasonore

Le phénomène physique à travers lequel les ultrasons interagissent avec le milieu est connu depuis le début du siècle : il s'agit de la cavitation, c'est-à-dire la formation dans le milieu de cavités résonnantes. L'implosion de ces cavités va fournir l'énergie nécessaire pour induire les transformations chimiques et physiques du milieu [3, 14, 20, 21]. Lorsqu'une onde

ultrasonore se propage dans un milieu liquide, elle transmet aux molécules constitutives du milieu un mouvement vibratoire. Les molécules vont osciller de part et d'autre de leur position d'équilibre ; elles vont alternativement se rapprocher puis s'éloigner les unes des autres (Figure I.7). Lors des phases de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue, en revanche, lors des phases de dilatation, cette distance moyenne augmente. Lors de ces phases de dilatation, si la pression acoustique négative (qui vient s'ajouter à celle régnant déjà dans le milieu [1, 2, 3, 15]), qui accompagne le passage de l'onde, est suffisamment élevée pour que la distance moyenne entre les molécules constitutives du milieu devienne supérieure à la distance moléculaire critique nécessaire à maintenir la cohésion du liquide, cette dernière est rompue et des vides ou des cavités sont créés : les bulles de cavitation se forment [1, 3].

Les bulles de cavitation ne sont généralement pas vides, mais renferment soit des gaz dissous dans le liquide soit de la vapeur en équilibre avec le liquide, voire un mélange des deux. Un équilibre dynamique s'établit entre les gaz emprisonnés dans une cavité et le liquide qui l'entoure. A l'issue du premier cycle de compression, une fois les bulles de cavitation formées, certaines cavités vont alors disparaître complètement par coalescence, d'autres deviennent suffisamment petites pour se dissoudre dans le milieu. Ces dernières vont osciller dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée à travers l'interface gaz-liquide (Figure I.7) [3].

Comme les vitesses de transfert de matière à travers l'interface ne sont pas égales, la bulle atteint une taille dite critique et implose sous la pression du liquide (forces de cohésion) libérant ainsi toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance (Figure I.8) [1, 3].

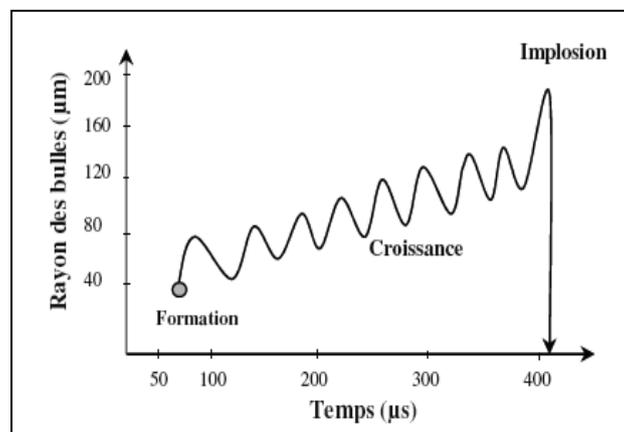


Figure I.7: Evolution de la taille d'une bulle de cavitation [1, 3].

La cavitation ultrasonore est un processus comprenant trois étapes : la formation de la bulle (nucléation), puis sa croissance et enfin son implosion (effondrement). Ces étapes sont présentées dans le Tableau I.8.

**Tableau I.8** : Etapes du phénomène de cavitation [9, 19, 20, 23].

Phases		Condition	Description
<b>Naissance</b>	Irradiation d'un liquide	Passage d'une onde ultrasonore dans le milieu liquide.	Les molécules vont alternativement se rapprocher puis s'éloigner les unes des autres. Lors des phases de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue. En revanche, lors des phases de dilatation, cette distance moyenne augmente.
	Formation de microbulles	Si la pression acoustique négative est suffisamment élevée (seuil de cavitation).	La distance moyenne entre les molécules constitutives du milieu devient supérieure à la distance moléculaire critique nécessaire pour maintenir la cohésion du liquide, cette dernière est rompue et des vides ou des cavités sont créés.
<b>Croissance</b>		Il faut que cavitation soit stable.	oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide.
<b>Croissance, Effondrement et sonoluminescence</b>		Il faut que les bulles atteignent une taille dite critique.	implosent sous la pression du liquide (forces de cohésion) libérant ainsi toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance.



Figure I.8 : Dynamique d'une microbulle soumise aux ultrasons [11].

### I.7.1. Modèle du point chaud

Le modèle du point chaud se repose sur des théories à partir desquelles les températures et les pressions maximales développées au moment de l'implosion à l'intérieur des bulles de cavitation peuvent être déterminées [3, 9, 19] :

$$T_{Max} = T_0 \left\{ \frac{P_m(K-1)}{P} \right\} \quad (I.19)$$

$$P_{Max} = P_0 \left\{ \frac{P_m(K-1)}{P} \right\}^{\frac{K}{K-1}} \quad (I.20)$$

Avec :

$T_0$  : température de l'expérience,

$K$  : rapport polytropique du mélange gazeux ou du mélange gaz-vapeur ( $C_P/C_V$ ),

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

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

**NB** : Le modèle du point chaud n'est valable que lorsque l'implosion des bulles de cavitation soit parfaitement adiabatique.

## I.8. Zone de réactivité sonochimique

La bulle de cavitation est considérée comme un microréacteur et constitue le siège de toutes les réactions sonochimiques. Quand la sonolyse aqueuse se déroule en présence de solutés organiques, l'implosion des bulles génère une quantité d'énergie suffisante pour dissocier la matière présente dans les bulles pour donner des produits très réactifs, généralement des radicaux, provoquant une succession de réaction chimique. Pendant l'implosion, la théorie du point chaud confirme que les réactions chimiques induites par les radicaux se déroulent dans trois régions de réactivité [1] comme le montre la Figure I.9 : (i) l'intérieur de la bulle de cavitation, (ii) l'interface-bulle solution et (iii) la solution [2, 9, 16].

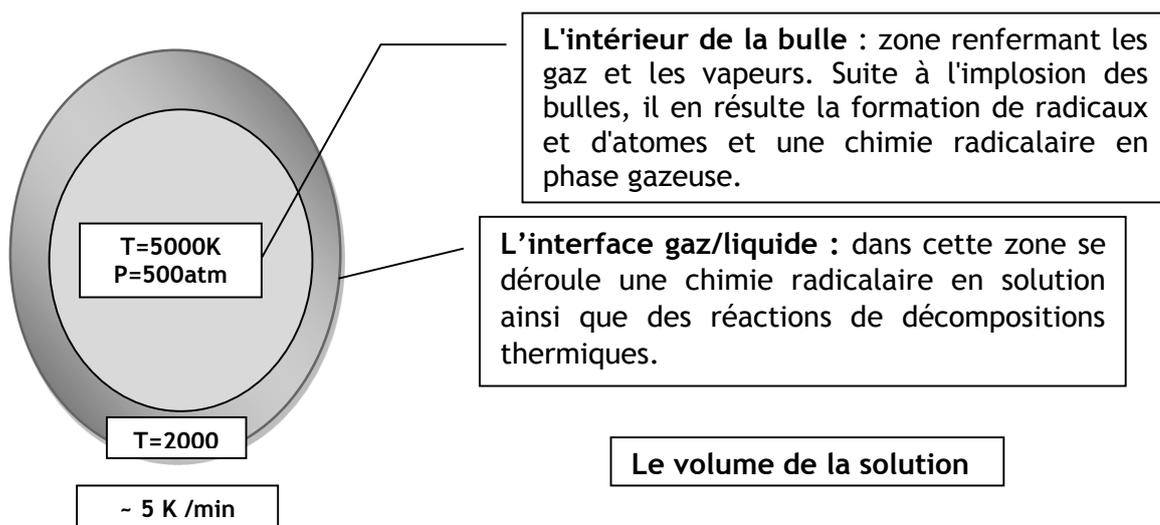


Figure I.9 : Sites de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud [3].

## I.9. Influence des différents paramètres sur le phénomène de cavitation

Afin de mieux connaître la cavitation ultrasonore, de nombreux essais de laboratoire ont été établis. Ces derniers ont prouvé l'influence de certains paramètres sur le phénomène, bien qu'aucune relation quantitative n'ait pu le faire [2]. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau I.9.

Tableau I.9 : Influence des différents paramètres sur le phénomène de cavitation [3, 22, 23].

Influence des différents paramètres sur le phénomène de cavitation	
<b>Fréquence</b>	Lorsque la fréquence des ultrasons augmente, le phénomène de cavitation se produit plus difficilement dans les liquides et devient nettement moins intense, car la durée du cycle de détente devient trop courte à haute fréquence pour permettre la croissance de la bulle de cavitation.
<b>Intensité</b>	<p>L'intensité du champ acoustique influe directement sur la durée de l'implosion, le rayon maximal de la bulle, la température et la pression générées, de telle sorte que :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Si l'intensité est élevée, les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation seront d'autant plus élevées, et donc plus violente sera l'implosion de la cavité ;</li> <li>• L'intensité ne peut pas augmenter indéfiniment, étant donné que la taille maximale des bulles dépend de l'amplitude de pression, donc indirectement de l'intensité. Avec l'augmentation de l'amplitude de pression, la bulle peut atteindre une très grande taille et le temps disponible pour l'implosion devient insuffisant ;</li> <li>• L'amplitude de vibration augmente avec l'intensité du champ acoustique ce qui contribue à accroître les effets de la cavitation.</li> </ul>
<b>Nature du liquide</b>	Des ondes acoustiques de plus grande amplitude et donc d'intensité plus élevée seront nécessaires pour que la cavitation apparaisse dans les liquides à faible tension de vapeur, visqueux ou à forte tension superficielle, pour lesquels les forces de cohésion et le seuil de cavitation sont plus importants car la pression négative apparaissant lors du cycle de détente n'est pas suffisamment grande pour vaincre les forces de cohésion agissant au sein du liquide.
<b>Température</b>	En conséquence directe, d'une part, de la diminution de la viscosité du milieu, et d'autre part, de l'accroissement de la tension de vapeur du liquide lié à l'échauffement du milieu, le phénomène de cavitation nécessite des ondes sonores de plus faibles intensités lorsque la température du milieu soumis aux ultrasons augmente [1]. Toutefois, les effets physiques résultant de l'implosion de la cavité sont réduits, et les températures et les pressions générées lors de l'implosion des cavités diminuent.
<b>Pression extérieure</b>	L'augmentation de la pression exercée sur un liquide empêche la formation des bulles de cavitation, et cela s'explique par l'apparition de plusieurs phases de pression négative due à l'onde sonore, ce qui augmente le seuil de cavitation et l'énergie libérée lors de l'implosion des bulles. Dans ce cas, l'augmentation de l'intensité du champ ultrasonore appliqué permet de réaliser la cavitation. La durée de vie des bulles formées est très courte, les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation sont plus élevées.
<b>Présence de gaz</b>	La formation des bulles de cavitation devient plus facile lorsque des molécules gazeuses sont présentes dans la solution, car elles constituent des sites de nucléation qui oscillent pendant le passage d'une onde sonore et évoluent par diffusion rectifiée.

## I.10. Sonochimie

Depuis quinze ans, la sonochimie a connu un regain d'intérêt. En effet, il a été montré que certaines réactions chimiques classiques étaient accélérées par les ultrasons et que des espèces radicalaires étaient formées. L'application des ondes ultrasonores à la destruction de composés toxiques apparaît comme une nouvelle méthode de dépollution des eaux usées [11, 23].

### I.10.1. Influence de différents paramètres sur l'effet sonochimique [3]

La vitesse et le rendement des réactions induites suite à la propagation des ondes ultrasonores dans le milieu liquide peuvent être affectées par de nombreux paramètres regroupés en 3 familles à savoir : les paramètres liés à la technique, les paramètres liés au milieu réactionnel et les paramètres liés au composé à dégrader.

#### I.10.1.1. Paramètres liées à la technique

➤ **Puissance et intensité acoustique**

La cavitation acoustique est liée à la puissance ultrasonore affectant la population des bulles. En effet, l'augmentation de la puissance ultrasonore se traduit par une augmentation du nombre de radicaux HO $\cdot$ .

➤ **Fréquence**

Une production radicalaire plus importante à haute fréquence qu'à basse fréquence.

➤ **Géométrie du réacteur**

La géométrie du réacteur conditionne la répartition de l'onde ultrasonore affectant ainsi l'intensité de la cavitation et la distribution du processus de cavitation. Il convient donc de bien dimensionner le réacteur en fonction des attentes, de la gamme de concentration des substrats à dégrader, de la hauteur du liquide, etc...

➤ **pH**

Le pH joue un rôle primordial dans la dégradation sonochimique des polluants chimiques en milieu aqueux, puisque qu'il modifie leurs propriétés physiques par ionisation des groupements fonctionnels. Par exemple, un composé hydrophile subit une protonation lorsque le milieu est acide et par conséquent, son hydrophobicité croît. Ainsi, la forme protonée devient prédominante et dans ces conditions sa dégradation augmente. Par contre, en milieu basique, il prend une forme ionique qui accroît sa solubilité et donc ralentit sa dégradation. Toutefois, la sonolyse d'une solution aqueuse saturée en air ou en azote, conduit à l'abaissement du pH du milieu. Cette situation peut se justifier par la formation des acides nitreux et nitrique par oxydation du diazote.

➤ **Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physico-chimiques du milieu liquide (la pression de vapeur, la tension superficielle, la viscosité, la présence des impuretés etc...), que lui transmet le composé à dégrader, affectent crucialement les performances du procédé sonochimique. Le processus de cavitation (taille initiale des noyaux produits, début de cavitation et nombre de cavités produites) dépend principalement de ces propriétés. Le début de cavitation peut être défini comme la puissance minimale nécessaire pour que le processus de cavitation soit optimal. Bref, les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel influencent fortement la cavitation acoustique et par conséquent les effets chimiques induits qui améliore ou non l'efficacité du procédé pour la dégradation des composés organiques.

#### I.10.1.2. Paramètres liés au milieu réactionnel

➤ **Viscosité**

La viscosité affecte le seuil de cavitation. Lorsqu'elle augmente, la puissance nécessaire à l'obtention du seuil de cavitation croit en même temps. En fait, les liquides visqueux requièrent de fortes variations de la pression acoustique pour entrer en cavitation.

La dynamique des bulles est amortie par dissipation de l'énergie dans les forces de cohésion du liquide. Ainsi, la faible viscosité du liquide favorise l'efficacité du procédé.

➤ **Tension superficielle**

Le choix d'une faible tension de surface est judicieux pour obtenir un bon rendement du procédé. La tension superficielle influence aussi la taille des bulles donc le seuil de cavitation.

➤ **Pression de vapeur et pression statique du liquide**

Une élévation de la pression ambiante se traduit généralement par une augmentation globale de l'effet sonochimique (seuil de cavitation, intensité de la cavitation, vitesse des réactions chimiques) en raison de la diminution de la pression de vapeur du mélange. La diminution de la pression de vapeur augmente l'intensité de l'implosion.

➤ **Température**

La température est un paramètre important qui a une influence complexe. Il modifie la viscosité du milieu, la concentration en gaz dissous et la pression de vapeur. La plupart des réactions sonochimiques se trouvent donc favorisées par l'abaissement de température.

➤ **Gaz dissous**

Une solution soumise aux irradiations ultrasonores nécessite en plus des particules en suspension, des gaz dissous pour démarrer le processus de cavitation. De même, la croissance de la bulle résulte essentiellement des échanges gazeux entre la bulle et la solution. Ainsi, les deux phénomènes, nucléation et cavitation, sont asservis à la teneur en gaz du liquide. Un gaz peu soluble dans le liquide est favorable à l'intensité de cavitation. Par contre, lorsque sa solubilité est élevée, il augmentera la population des bulles qui vont alors coalescer, dégazer et amortir la propagation de l'onde. De même, un gaz qui présente un rapport polytropique faible et une forte conductivité thermique s'opposera à la compression de la cavité avec une température et une pression plus faibles que celles obtenues pour un gaz de  $\gamma$  élevé et de faible conductivité thermique (gaz rares).

### I.10.1.3. Paramètres liés aux polluants à dégrader

➤ **Concentration**

Il semble que l'effet de la concentration sur la sonodégradation des composés est directement lié à leurs propriétés physicochimiques et par conséquent aux zones de réaction.

A forte concentration du composé (non volatil) se dégradant à l'interface où sont concentrés les radicaux HO•, ces derniers se recombinent faiblement et réagissent fortement avec le composé. Par contre, à faible concentration, la probabilité de subir les attaques radicalaires décroît car la recombinaison des radicaux est prédominante.

➤ **Hydrophobicité / hydrophilie**

Ces caractères jouent un rôle très déterminant dans la dégradation des composés par sonolyse. En plus, ces caractères dépendent fortement de la pression de vapeur et de la constante d'Henry. En fonction de ces propriétés physiques, les composés organiques peuvent être classés en trois familles : les composés hydrophobes et volatils, les composés hydrophobes et non volatils et enfin les composés hydrophiles. D'après la théorie du point chaud, la dégradation de ces composés peut respectivement avoir lieu dans trois régions différentes : à l'intérieur de la bulle, à l'interface bulle/solution ou dans la solution. Cependant, l'accumulation dans l'une des zones et la dégradation d'un composé dépend fortement de son hydrophobicité. Plus il est hydrophobe, plus il accède à l'interface (zone à forte concentration des radicaux HO•) et se dégrade alors plus vite. Lorsque tous ces paramètres sont réunis,

il est bien évident que le procédé sonochimique soit très indiqué pour l'élimination des polluants chimiques en milieu aqueux.

### I.10.2. Effets chimiques des ultrasons en solution

Lorsqu'un soluté est présent dans une solution soumise à des ondes ultrasonores, il peut réagir selon trois modes :

- directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse) ;
- avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau ( $\text{HO}^\bullet$  par exemple) ;
- avec les produits de recombinaison de ces radicaux ( $\text{H}_2\text{O}_2$  par exemple).

#### I.10.2.1. Sonolyse de l'eau

La transmission d'une onde ultrasonore dans l'eau conduit à la formation d'espèces radicalaires telles que  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  ainsi que des espèces moléculaires comme le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), l'hydrogène moléculaire ( $\text{H}_2$ ) et de faibles quantités d'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ).

Le mécanisme de formation des espèces radicalaire et moléculaire comporte les étapes suivantes [1,20] :

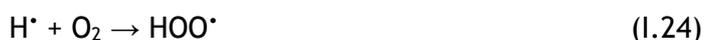
##### ➤ Décomposition homolytique des molécules d'eau et d'oxygène

Au cours de cette étape, les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  ainsi que les atomes d'oxygène ( $\text{O}$ ) sont produits à l'intérieur de la bulle de cavitation suite à une scission homolytique sous l'effet des hautes températures et pressions développées lors de l'implosion selon la théorie du point chaud.



##### ➤ Capture des radicaux $\text{H}^\bullet$ par les atomes et les molécules d'oxygène

La concentration des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  dans la bulle augmente suite à la capture des  $\text{H}^\bullet$  par les atomes et les molécules d'oxygène dans la bulle et à la surface.



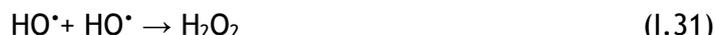
##### ➤ Formation d'eau, d'atome d'oxygène et d'oxygène à l'intérieur de la bulle

Cela se fait en combinant la majorité des radicaux entre eux en phase gazeuse, les réactions de production de l'eau, l'atome d'oxygène et l'oxygène :



➤ **Formation de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à l'interface de la bulle**

A l'interface de la bulle, 90% des radicaux sont refroidis, puis se combinent entre eux pour former H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



La fraction restante des radicaux formés peut diffuser vers la solution.

➤ **Formation de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et de l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>)**

La formation de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et de l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>) se fait en deux étapes :

- Oxydation de l'azote moléculaire (N<sub>2</sub>)
- Oxydation du monoxyde d'azote (NO)

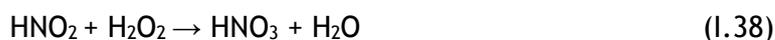
➤ **Oxydation de l'azote moléculaire (N<sub>2</sub>)**

Les radicaux (HO<sup>•</sup>) et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau oxyde l'azote moléculaire (N<sub>2</sub>) à l'intérieur de la bulle de cavitation.



➤ **Oxydation du monoxyde d'azote (NO)**

Les radicaux (HO<sup>•</sup>) et les atomes d'oxygène (O) oxydent le monoxyde d'azote (NO) produit dans l'étape précédente pour former l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>). Ce dernier va subir à son tour une oxydation par peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), qui conduit à la fin à la formation de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>).



### I.10.2.2. Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté

Lors de l'implosion de la bulle de cavitation, des réactions radicalaires se produisent, les principaux responsables de ces réactions sont les radicaux présents majoritairement dans la cavité. Dans ce cas, les réactions sonochimiques dans une solution irradiée par une onde ultrasonore et en présence d'un soluté se produisent selon sa nature dans trois régions : à l'intérieur de la cavité, à l'interface cavité-solution et dans la solution au voisinage de la cavité [3].

- L'oxydation se passe à l'interface de la cavité dans le cas où le soluté est non volatil, car ce dernier ne peut pas pénétrer à l'intérieur de la bulle. La réaction est assurée

grâce aux radicaux issus de la sonolyse de l'eau ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ) ainsi que par les atomes d'oxygène provenant de la dissociation du dioxygène.

- Dans le cas où le soluté est volatil, il pénètre à l'intérieur de la bulle ou il subit en premier temps une vaporisation suite aux conditions développées dans cette dernière, puis une pyrolyse par la haute température générée lors de l'implosion [3].

## Conclusion

Les ultrasons via le phénomène de cavitation peuvent induire en solution aqueuse toute une chimie radicalaire. L'implosion des bulles de cavitation conduit à des températures et des pressions incroyablement élevées. Ces conditions extrêmes sont à l'origine des effets chimiques. La maîtrise du phénomène de cavitation est donc indispensable pour contrôler les effets chimiques bien qu'aucune corrélation quantitative directe entre les deux effets ne soit établie.

Sous l'effet des hautes températures et pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation, des molécules d'eau sont rompues en radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$ . Ces radicaux soit se combinent pour former des espèces moléculaires ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), soit réagissent directement avec les solutés après diffusion en solution. Ce bilan bibliographique montre bien la potentialité de l'utilisation des ondes ultrasonores pour induire des réactions chimiques en solution [3].

## Références bibliographiques

- [1] H. Ferkous, Elimination du colorant Azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'eau par sonochimie et procédé d'innovation d'oxydation, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [2] S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, Thèse de Doctorat, Universités de Grenoble et de Yaounde I, 2014.
- [3] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [4] N. Bouchrit, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme, Thèse de Doctorat, Universités de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 2016.
- [5] W. Dridi, Influence de la formulation sur l'oxydation des huiles végétales en émulsion eau dans-huile, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux, 2016.
- [6] Fiche de données de sécurité du le Bleu de Crésyl Brillant selon 1907/2006/CE, article 31, <http://www.alfa.com/content/msds/french/A13572>.
- [7] Sigma-aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s2255?lang=en&region=DZ>.
- [8] A. Boulal, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université Oran Mohamed Boudiaf-2013.
- [9] Z. Boutamine, Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancés, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2014.
- [10] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 115-120.
- [11] Y. Kerzabi, Dégradation du triéthylènetétramine par photolyse et photocatalyse en solution aqueuse, Mémoire de Master, Université Aboubeker Belkaid-Telemcen, 2014.
- [12] P.H. Howard, W.M. Meylan (Eds.), *Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals*, CRC Lewis, Boca Raton, FL, 1997.
- [13] S. HAMMAMI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Marne la Vallée, 2008.
- [14] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonic sonochemistry* 14 (2007) 761-766.

- [15] S. Vajnhandl, A.M.L. Marechal, Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 329-335.
- [16] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de Doctorat, L'Institut National Polytechnique-Toulouse, 2007.
- [17] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681-4715.
- [19] O. Moumeni, Traitement sonochimique des eaux contaminées par le Vert de Malachite, Thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013.
- [20] O. Hamdaoui, Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de Doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [21] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310, 2008.
- [22] P.R. Gogate, Theory of cavitation and design Aspects of cavitational reactors, Springer sciences, New York, 2011.
- [23] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, evidence for HO<sup>•</sup> and H<sup>•</sup> by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537-3539.

**Deuxième Partie :  
Dégradation  
Sonochimique du  
Colorant Bleu de Crésyle  
Brillant en Solutions  
Aqueuses : Influence des  
Surfactifs**

## Deuxième Partie

### Dégradation Sonochimique du Colorant Bleu de Crésyle Brillant en Solutions Aqueuses : Influence des Surfactifs

#### Introduction

La synthèse bibliographique développée dans la première partie a permis de mettre en évidence le danger que présentent les eaux résiduaires comportant des colorants. Le Bleu de Crésyle Brillant est un exemple de polluant appartenant à cette famille de composés organiques. Ce colorant est considéré comme un composé toxique, très stable dans l'environnement et ses produits de biodégradation sont mutagènes et cancérigènes. La présence de ce type de xénobiotique dans la matrice aqueuse, rend celle-ci très complexe et difficile à épurer. Etant donné la difficulté des techniques classiques à minéraliser complètement les composés organiques récalcitrants, les techniques d'oxydation avancées ont été proposées afin de pallier à ce problème. Dans ce contexte, la sonochimie a été utilisée dans cette étude.

Cette partie porte sur la dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyle Brillant (BCB). L'utilisation d'un appareil ultrasonore nécessite au préalable une connaissance approfondie de ses caractéristiques. C'est pourquoi, il convient dans cette partie de faire préalablement une étude fondamentale du procédé sans polluant cible, ce qui nous permettra de mettre en évidence le potentiel du réacteur à produire les radicaux hydroxyles et à oxyder l'iodure de potassium et le 4-nitrophénol. Ensuite, les effets des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant et l'ajout des additifs tels que les ions iodates sur la dégradation sonolytique de BCB sont examinés.

Nous allons introduire trois types des tensioactifs pour examiner l'effet de l'addition des surfactifs sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant. Nous avons choisi des tensioactifs non-ioniques (TritonX-100, Tween 80, et Tween 20) et un tensioactif anionique (dodécyl sulfate de sodium (SDS)) et un surfactif cationique (Adogen 464).

#### I.1. Appareillage

Au cours de cette étude, nous recherchons les effets chimiques induits par la cavitation acoustique pour dégrader le Bleu de Crésyle Brillant à l'aide d'un dispositif de production des ultrasons. Il s'agit d'un réacteur cylindrique de 500 mL, constitué d'une double enveloppe en verre dans laquelle circule un liquide refroidissant qui sert à maintenir la

température constante au sein du réacteur. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution grâce à une céramique piézo-électrique opérant à 800 kHz fixée à la base du réacteur protégée par une plaque circulaire en acier inoxydable. La céramique est alimentée par un générateur d'ultrasons permettant de travailler à différentes puissances électriques.

La température de la solution est contrôlée par un thermocouple immergé dans la solution. Cette solution est maintenue à une température constante ( $25 \pm 2^\circ \text{C}$ ) par un thermostat afin d'éviter les fluctuations thermiques induites par les ultrasons, qui pourraient influencer les cinétiques de réactions.

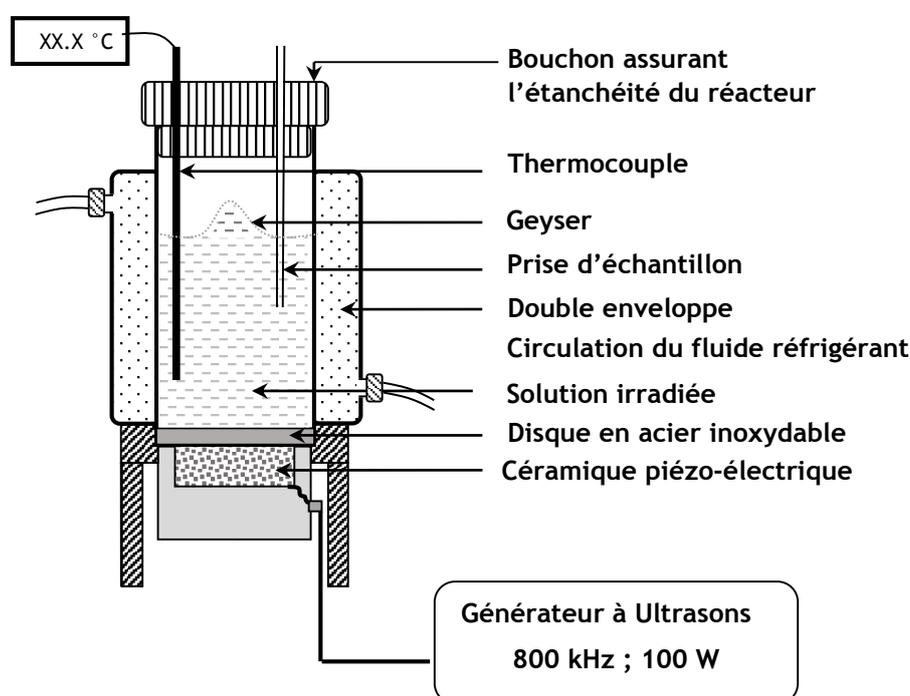


Figure II.1: Schéma du sonoréacteur opérant à 800 kHz.

## II.2. Caractérisation du réacteur

Certains phénomènes physiques et chimiques induits lorsqu'un champ ultrasonore traverse un milieu liquide permettent de caractériser le réacteur. Il est vrai que ces effets induits ne reflètent pas exactement l'énergie fournie, mais cette étude permettra néanmoins de caractériser l'activité ultrasonore au sein du réacteur, par une quantification des effets, soit physique, soit chimique. Cette caractérisation se fera respectivement par calorimétrie, par iodométrie et par oxydation des 4-nitrophénol.

## II.2.1. Matériel et méthodes

### II.2.1.1. Réactifs

La totalité des solutions utilisées au cours de cette étude ont été préparées à partir d'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) : produit de Riedel de Haën.
- 4-Nitrophénol (pureté 99,5% ; formule moléculaire :  $O_2NC_6H_4OH$  ; poids moléculaire : 139,11 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté 96-98 % ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.

### II.2.1.2. Méthodes

Les expériences qui suivent ont toutes été réalisées dans un sonoréacteur en irradiant un volume de 150 mL de solution (eau distillée, solution de KI ou solution de 4-nitrophénol) afin d'avoir une idée quantitative sur les espèces radicalaires produites par sonolyse. Pour la dosimétrie KI, les solutions ont été préparées par dissolution de KI dans l'eau distillée à la concentration 0.1 M et agitées jusqu'à dissolution complète. Le suivi spectrophotométrique nous a permis d'observer la formation des ions  $I_3^-$  à une longueur d'onde de 353 nm ( $\epsilon = 26300$  L/mole cm) [1, 3, 9].

Une solution de 4-nitrophénol (4-NP) est préparée à une concentration de 0,139 g/L et son pH est ajusté à 5. La solution aqueuse de 4-NP a un maximum d'absorption à 399 nm ( $\epsilon=18100$  L/mol cm) et son produit de dégradation par sonolyse est 4-nitrocathécol (4-NC) qui a un maximum d'absorption à 510 nm ( $\epsilon=12400$  L/mol cm) [1, 5].

## II.2.2 Résultats et discussion

### II.2.2.1. Méthode calorimétrique

Cette méthode permet la détermination de l'énergie acoustique dissipée sous forme de chaleur dans la solution lors du passage des ultrasons, en suivant l'évaluation de la température afin de déduire le rendement acoustique à partir de l'énergie électrique utilisée par le générateur [1, 2, 3].

Le suivi de la température par un thermocouple a été réalisé pour des puissances variables, allant de 40 à 100 W, et pour chaque puissance la mesure dure 300 secondes et chaque manipulation est répétée au moins 3 fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Enfin, pour chaque mesure le positionnement de la sonde de température dans le réacteur a été conservé et la double enveloppe du réacteur a été vidée du liquide pour minimiser les

pertes de chaleur [1, 3]. Pour une fréquence de 800 kHz, les résultats obtenus, présentés sur la Figure II.2, montrent que l'évolution de la température lors des premières minutes est linéaire en fonction du temps de sonolyse.

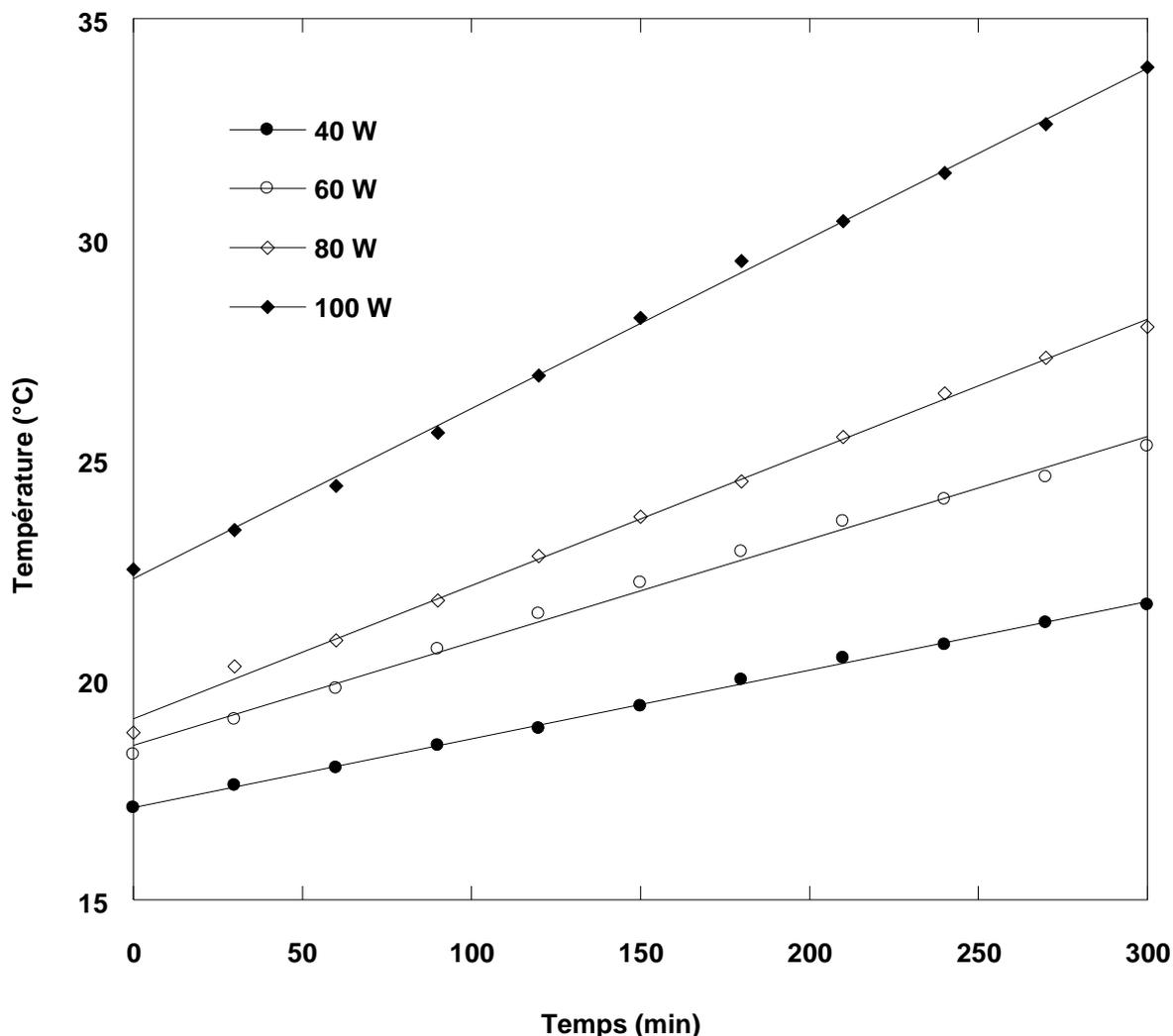


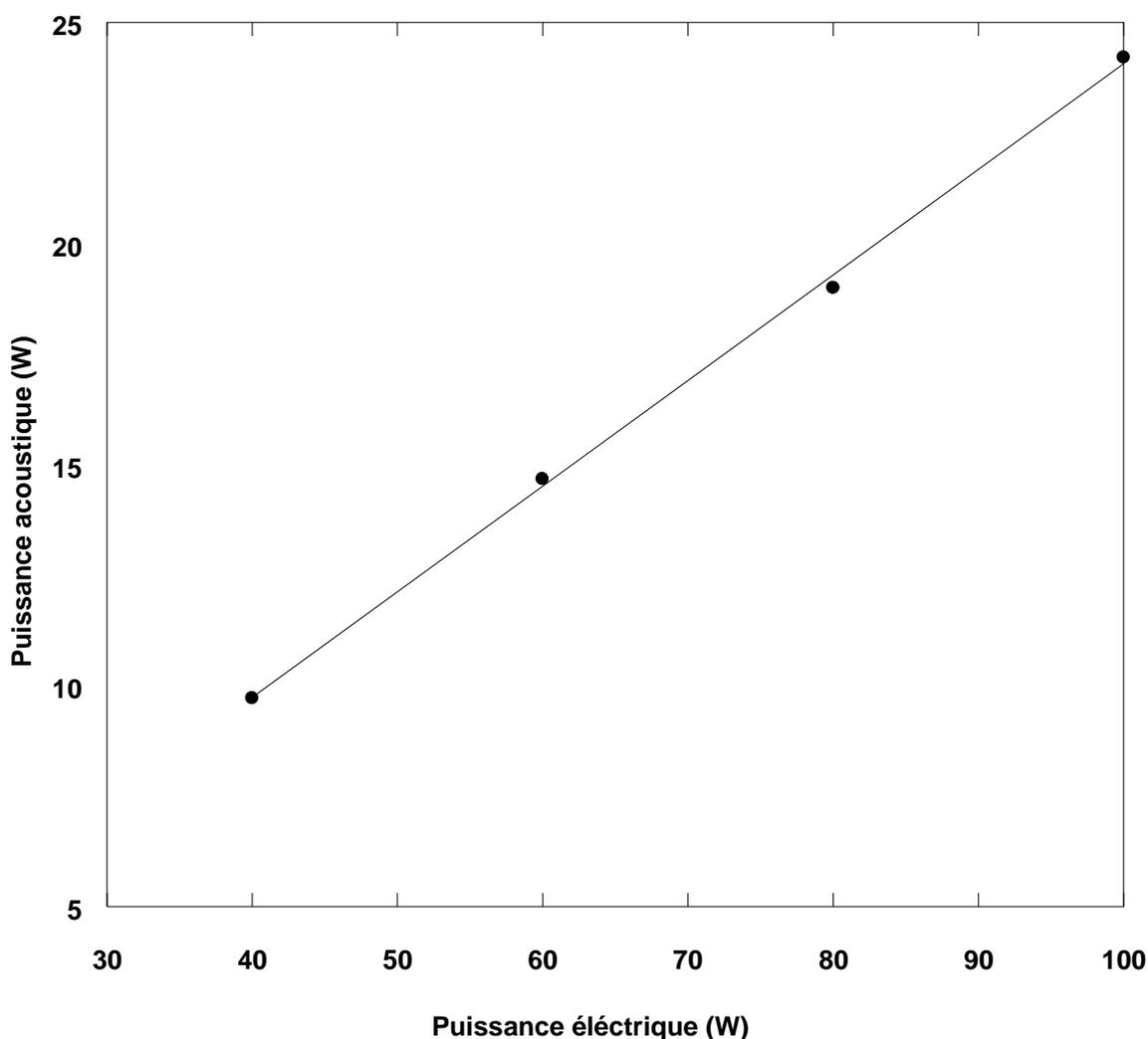
Figure II.2 : Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau pour des puissances variables (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$ ).

En mesurant l'élévation de la température pour quelques puissances électriques imposées, il est alors possible de déterminer la puissance acoustique fournie au système (Figure II.3). Grâce à l'expression (II.1) la puissance acoustique transmise au système peut être déterminée [1, 5] :

$$P_{ac} = mC_p \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (\text{II.1})$$

Où  $m$  est la masse du liquide soumis aux ultrasons en kg (en général, l'eau est utilisée pour mesurer la puissance acoustique),  $C_p$  est la capacité calorifique du liquide en  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$  et  $\left(\frac{dT}{dt}\right)$  est la pente de la courbe donnant la variation de la température du milieu en fonction du temps.

D'après la Figure II.3, il en découle que la puissance acoustique délivrée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur. Des résultats similaires ont été trouvés par Ferkous et al [1, 3].



*Figure II.3 : Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur (conditions :  $V = 150\ mL$  ;  $f = 800\ kHz$ ).*

En conclusion, il a été décidé de réaliser toutes les expériences en utilisant une puissance de 100 W du fait que la puissance acoustique délivrée au système est maximale pour cette puissance.

### II.2.2.2. Méthodes dosimétrique

Tout au long de cette partie dédiée à la dosimétrie sonochimique, nous mettrons en évidence l'effet de la puissance électrique comme paramètre fondamental [1].

#### a) Dosimétrie KI

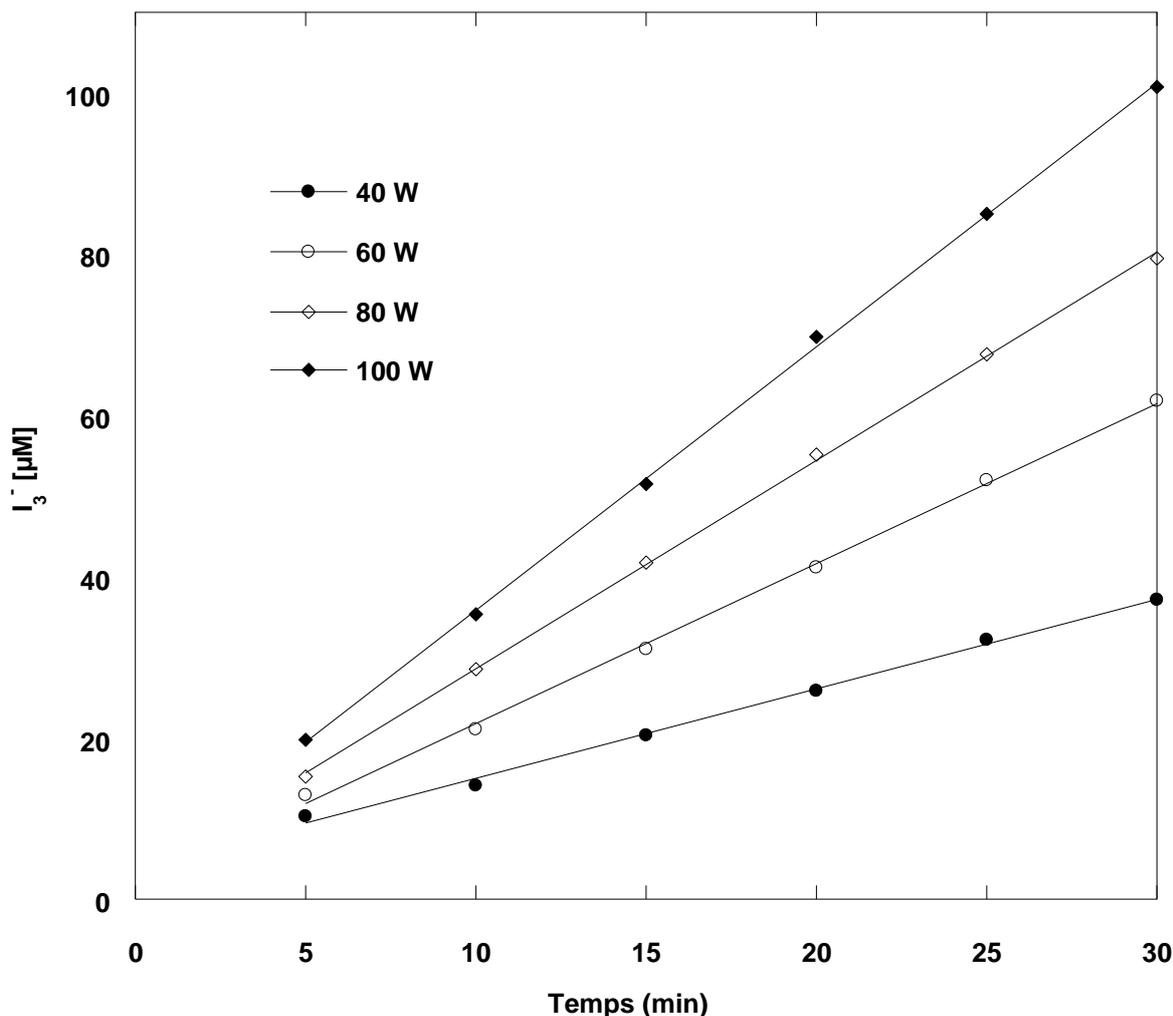
L'oxydation de KI est largement pratiquée en sonochimie pour quantifier la capacité des espèces générées à oxyder un substrat. En effet les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) réagissent avec les ions iodure ( $\text{I}^-$ ) pour former  $\text{I}_2$ . Comme les ions iodure sont en excès dans la solution,  $\text{I}_2$  réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions triiodure ( $\text{I}_3^-$ ) qui absorbent à une longueur d'onde de 353 nm [1]. La formation des ions  $\text{I}_3^-$  au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivantes [1, 3, 5, 7] :



Dans ce contexte, 150 mL d'une solution de KI (0,1M) ont été soumis aux irradiations ultrasonores pour un temps de sonolyse de 30 min, une fréquence de 800 KHz et des puissances électriques imposées allant de 40 à 100 W. L'oxydation de KI a été suivie par mesure spectrophotométrique. Les résultats de la dosimétrie de KI montrent très clairement que l'augmentation de la puissance électrique a un impact sur l'oxydation de KI. Ainsi, comme en atteste la Figure II.4,

La formation des ions  $\text{I}_3^-$  croit linéairement en fonction du temps. Pour une puissance de 100 W, la concentration de  $\text{I}_3^-$  formé est de 100,76  $\mu\text{M}$  pour un volume de 150 mL.

L'énergie acoustique transmise au réacteur augmente, lorsque la puissance acoustique augmente [1, 3, 5, 7], la pulsation et l'effondrement des bulles de cavitation s'effectuent donc rapidement engendrant une augmentation du nombre des bulles de cavitation [1, 3] et par conséquent, une concentration élevée des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est induite dans la solution de KI permettant ainsi l'augmentation de la quantité des ions  $\text{I}_3^-$  formés. Ceci explique la proportionnalité entre les teneurs en  $\text{I}_3^-$  produites et les puissances électriques délivrées par le générateur [2, 6].



*Figure II.4 : Évolution des concentrations des ions  $I_3^-$  en fonction du temps pour différentes puissances électriques fournies par le générateur (Conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $[KI] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$ ).*

#### b) Dosimétrie de 4-nitrophénol

Une solution de 4-nitrophénol (4-NP) est préparée à une concentration de  $0,139 \text{ g/L}$  et son pH est ajusté à 5. Un volume de  $150 \text{ mL}$  de cette solution est irradié dans le réacteur ultrasonore pendant 30 minutes à une fréquence de  $800 \text{ kHz}$  et des puissances électriques imposées allant de  $40$  à  $100 \text{ W}$ . Un volume de  $1,5 \text{ mL}$  de la solution irradiée est prélevé dans d'une cuve en verre peut être analysé par spectrophotométrie UV-Vis. Avant l'analyse, une quantité égale ( $1,5 \text{ mL}$ ) de  $\text{NaOH}$  ( $0,2 \text{ M}$ ) est ajoutée à la cuve.

Les résultats de la dosimétrie de 4-NP montrent très clairement que l'augmentation de la puissance électrique a un impact sur l'oxydation de 4-NC formé. Ainsi, comme en atteste la Figure II.5, la quantité de 4-NC formé augmente linéairement en fonction du temps de

sonolyse. Par conséquent, la vitesse de formation des radicaux HO<sup>•</sup> pour une puissance de 100 W est de 0,437 μM/min. D'après la réaction, le radical hydroxyle est le seul responsable de l'oxydation de 4-nitrophénol en 4-nitrocatechol [1, 7].

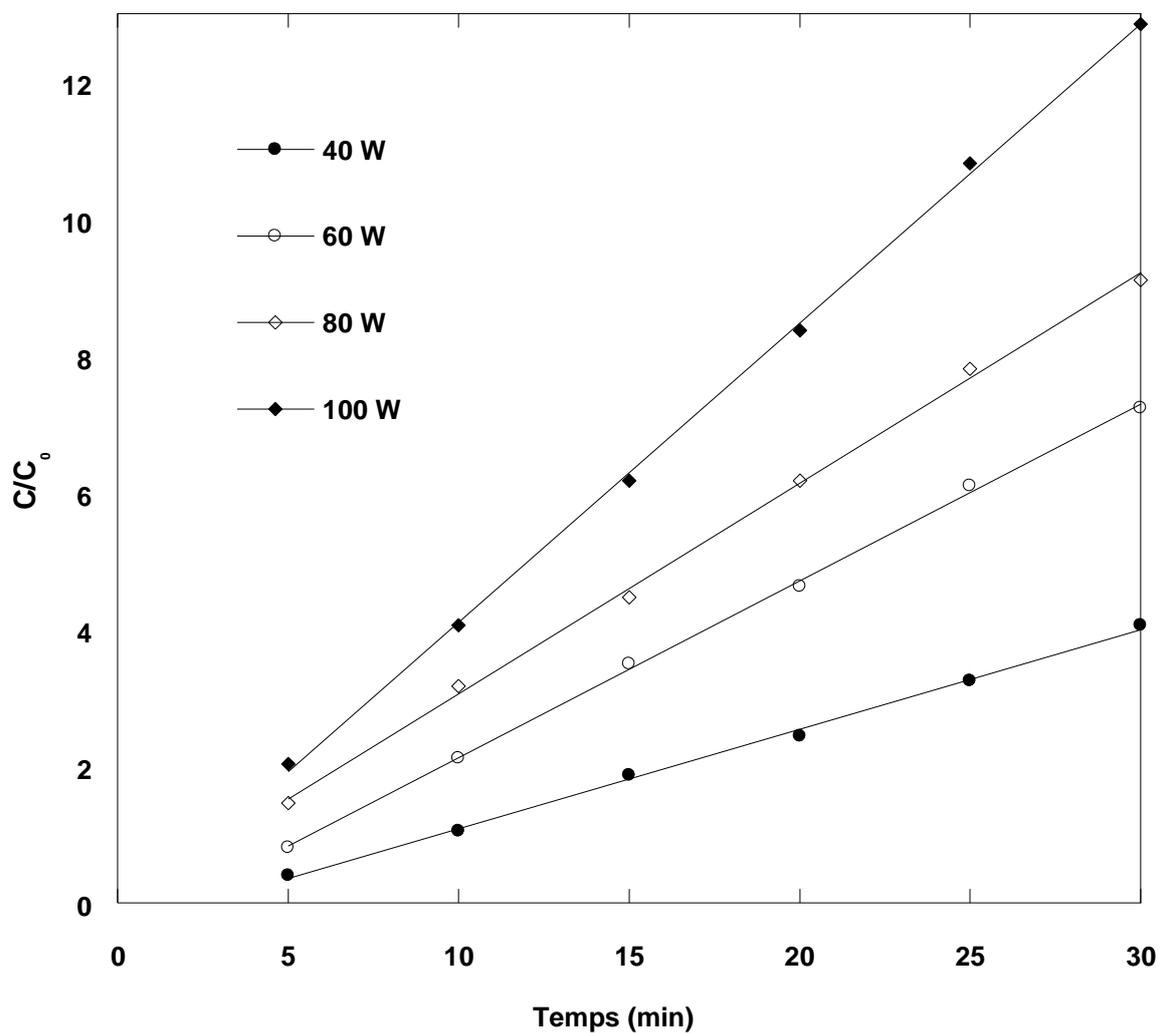
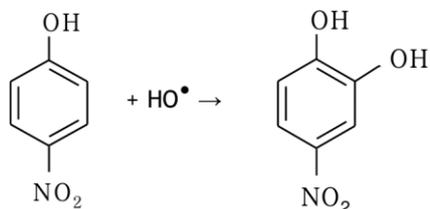


Figure II.5 : Effet de la puissance sur la formation de 4-nitrocatechol  
(Conditions : V = 150 mL ; T = 25 ± 2 °C ; f = 800 kHz).

## Conclusion

La caractérisation du sonoréacteur opérant à 800 KHz utilisé pour la dégradation du Bleu de Crésyle Brillant pour un volume de 150 mL a été faite par la méthode calorimétrique et deux dosimétries (KI et oxydation de 4-NP). Les résultats obtenus montrent que :

- Les puissances acoustiques dissipées calculées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux puissances électriques. Pour une puissance électrique de 100 W, on enregistre une puissance acoustique de 24,20 W.
- La quantité produite des ions tri-iodures augmente avec l'élévation de la puissance des ondes ultrasonores.
- La dosimétrie de 4-NP montre que l'augmentation de la puissance électrique a un impact sur la quantité de 4-NC formé.

Les caractéristiques du réacteur ultrasonore opérant à 800 kHz constituent donc un fort potentiel pour la dégradation du Bleu de Crésyle Brillant ciblé dans cette étude.

### II.3. Dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyle Brillant

Le Bleu de Crésyle Brillant est un exemple typique de colorant anthraquinonique, utilisé dans diverses industries notamment l'industrie du textile. Bien qu'aucune littérature n'existe sur sa carcinogénèse, il reste cependant une source de pollution non négligeable et ses produits de dégradation génèrent des composés aromatiques, mutagènes et cancérigènes. Ses propriétés physico-chimiques ont déjà été présentées en détail dans la première partie de ce mémoire.

Nous nous intéresserons donc au suivi des cinétiques de sonodégradation de ce composé ainsi qu'à l'influence des paramètres opératoires (la concentration initiale) du colorant et l'ajout de iodate de potassium sur le procédé sonochimique.

Ensuite, nous allons examiner l'effet des tensioactifs sur la dégradation sonochimique du colorant. Les tensioactifs testés sont : l'Adogen 464 comme tensioactif cationique ; SDS comme tensioactif anionique et Triton X-100, Tween 80 et Tween 20 comme surfactifs non-ioniques.

#### II.3.1. Matériel et méthodes

##### II.3.1.1. Réactifs

Dans cette étude, toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- Bleu de Crésyle Brillant (abréviation : BCB ; formule moléculaire :  $ZnC_{34}H_{40}Cl_4N_6O_2$  ; poids moléculaire 385 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich. Les propriétés physico-chimiques du Bleu de Crésyle Brillant ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans la partie I (paragraphe I.1.3) ;
- Iodate de potassium (pureté : 100 % ; formule moléculaire :  $KIO_3$ , poids moléculaire 214 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Les tensioactifs : Tous les tensioactifs sont des produits de Sigma-Aldrich (Tableau II.1) .

Tableau II .1 : Les Différents types de tensioactifs utilisés [7].

Tensioactifs	Formule moléculaire	CMC (mM)	Poids moléculaire (g/mol)	Densité	Type
Tween 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	0,012	1310	1,064	Non-ionique
Tween 20	$C_{58}H_{114}O_{26}$	0,06	1228	1,11	Non-ionique
Triton X-100	$C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9-10} OH$	(0,2-0,9)	650	1,07	Non-ionique
Adogen 464	/	/	404,164	0,898	Cationique
SDS	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	(7-10)	288,5	/	Anionique

### II.3.1.2. Méthodes

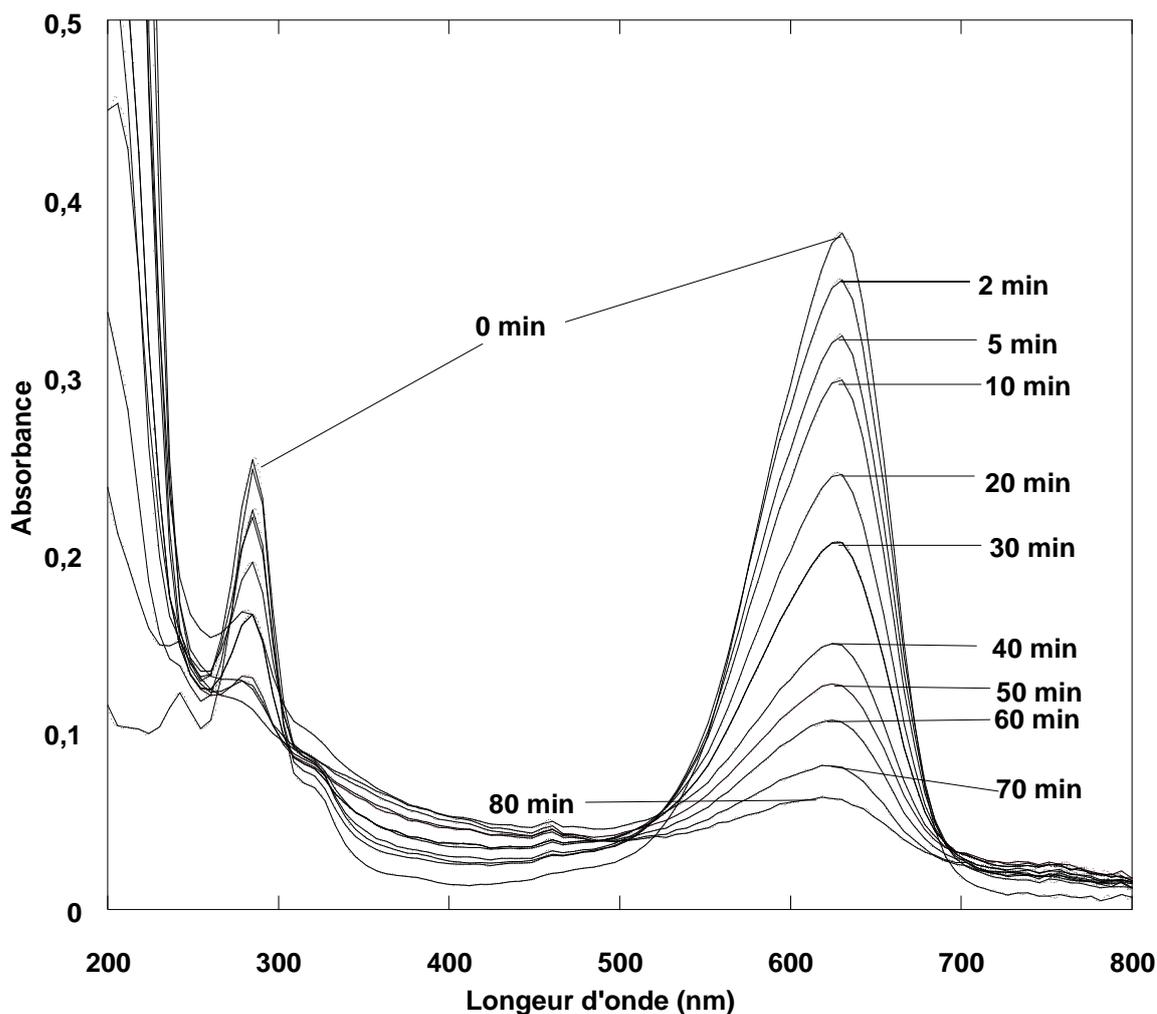
Les expériences de l'élimination du colorant Bleu de Crésyle Brillant par ultrasons ont été réalisées à 800 kHz en utilisant un volume de 150 mL. La température de la solution a été maintenue constante à la valeur désirée (23°C) par circulation d'eau dans la double enveloppe.

### II.3.2. Résultats et discussion

#### II.3.2.1. Sonolyse de BCB

Les changements dans le spectre UV-Visible durant le traitement sonochimique de 5 mg/L de BCB à 800 kHz et 100 W sont présentés sur la Figure II.6. Avant la sonolyse, le spectre d'absorption présente deux principales bandes : la première est dans la région visible (couleur), avec une absorption maximale à 620 nm, et la seconde est dans région UV, avec une absorption à 287 nm. Il est observé que les absorbances à 287 et 620 nm diminuent durant le traitement sonochimique, tandis qu'une nouvelle bande d'absorption apparaît à 241 indiquant la dégradation du colorant et la formation de sous-produits de dégradation, des nitrates et des nitrites qui absorbent fortement dans cette région.

Le traitement sonochimique d'une solution de 5mg/L de BCB engendre une disparation totale de la couleur après 120 minutes de sonolyse.



*Figure II.6 : Evolution du spectre UV-Visible de Bleu de Crésyle Brillant au cours du traitement sonochimique : (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 100 \text{ W}$ ).*

### II.3.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant

Au cours de cette étude, des solutions de Bleu de Crésyle Brillant à différentes concentrations initiales allant de 2 à 20 mg/L ont été irradiées par ultrasons (800 kHz et 100 W) à pH 5,3 afin de déterminer l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore. La Figure II.7 illustre les résultats obtenus dans cette étude et montre une diminution de l'efficacité de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Il en découle aussi que l'élimination complète du colorant est achevée après 60 minutes pour une concentration initiale de Bleu de Crésyle Brillant de 2 mg/L, Ceci signifie que la dégradation est plus rapide à faible concentration.

Le Bleu de Crésyle Brillant présente une solubilité très élevée (30 g/L) montrant des caractéristiques d'une molécule non volatile qui se dégrade par réaction avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  à la surface de la bulle de cavitation et/ou au cœur de la solution [1, 3, 9].

En réalité, le Bleu de Crésyle Brillant n'est pas le seul à être dégradé à la surface de la bulle, il entre en compétition avec les intermédiaires produits durant le processus de sonolyse, ce qui explique la diminution graduelle des vitesses de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale de BCB. La quantité de produits intermédiaires de dégradation formés est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Ainsi, la diminution de l'efficacité de dégradation est la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec la concentration initiale de Bleu de Crésyle Brillant [3, 10].

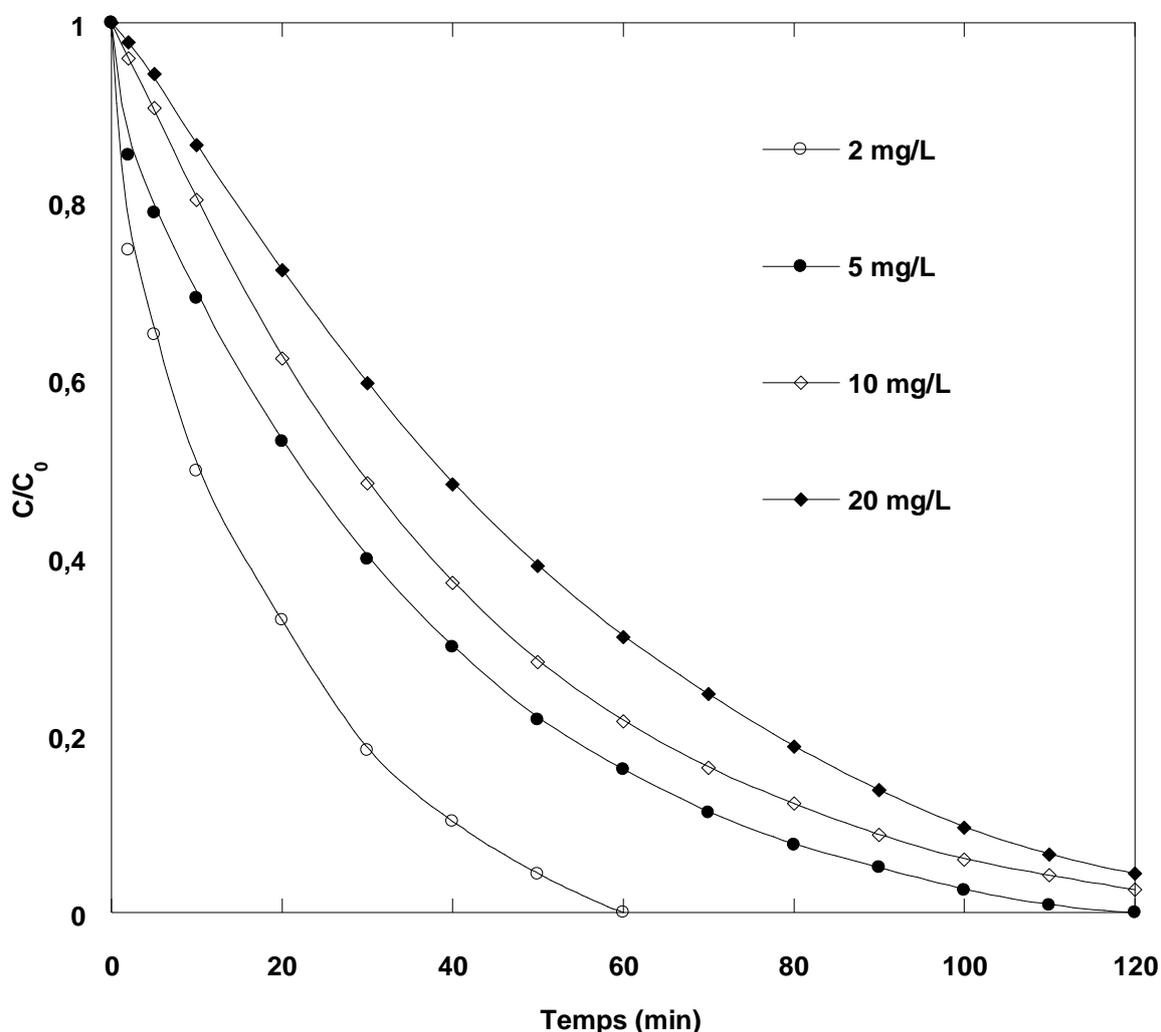


Figure II.7 : Effet de la concentration initiale de Bleu de Crésyle Brillant sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 2\text{-}20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).

## II.3.2.3. Effet de l'addition d'iodate de potassium

Dans ce cas, nous avons choisi d'étudier la cinétique de la dégradation sonochimique du polluant Bleu de Crésyle Brillant en présence de iodate de potassium. Afin d'étudier l'effet de iodate de potassium sur la dégradation sonochimique du colorant, des solutions de BCB à une concentration de 5 mg/L contenant différentes concentrations de iodate de potassium allant de 1 à 100 mM sont soumises aux irradiations ultrasonores (800 kHz et 100 W). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.8.

Cette figure montre que la dégradation du colorant n'est pas significativement affectée par les ions iodates.

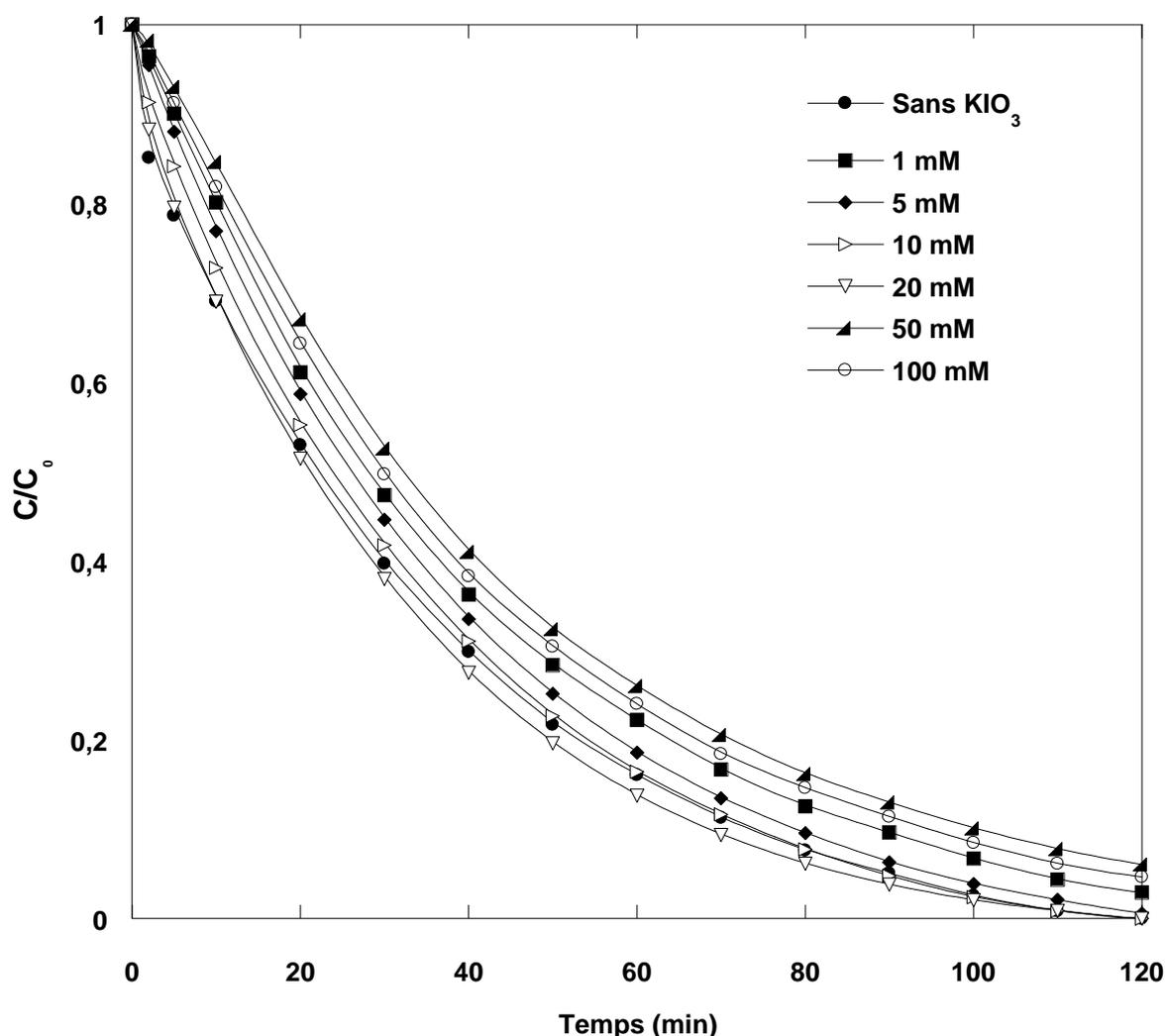


Figure II.8 : Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions : V = 150 mL ; C<sub>0</sub> = 5 mg/L ; T = 23 °C ; pH 5,3 ;

f = 800 kHz ; P<sub>élec</sub> = 100 W).

#### **II.3.2.4. Effet de l'addition des tensioactifs sur la dégradation du colorant Bleu de Crésyle Brillant**

Les rejets des industries textiles contiennent en plus des colorants des tensioactifs. Ces derniers peuvent être cationiques, anioniques ou bien non ioniques. Dans un système contenant un colorant ionique et un tensioactif ayant une charge opposée à celle du colorant, des interactions du type électrostatique peuvent avoir lieu. Par conséquent, ces forces d'attraction électrostatiques forment une paire colorant-tensioactif dans la solution [4]. A la lumière de cette information, nous avons choisi d'examiner de la dégradation sonochimique de Blue de Crésyle Brillant en présence de trois types de tensioactifs : Adogen 464 comme surfactif cationique, SDS comme surfactif anionique et Tween 20, Tween 80 et Triton X-100 comme surfactifs non-ioniques. Cette étude nous permet d'examiner l'effet de chaque type de ces tensioactifs sur la dégradation sonochimique du colorant.

##### **II.3.2.4.1. Effet de Tween 80**

Afin d'examiner l'influence de la présence d'un tensioactif non-ionique sur l'efficacité de la dégradation sonochimique du colorant, des solutions de Bleu de Crésyle Brillant à une concentration initiale de 5 mg/L contenant différentes concentrations de Tween 80 allant de 0,0015 à 0,12 mM sont soumises aux irradiations ultrasonores (800 kHz et 100 W). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.9. D'après cette figure, il est constaté que l'ajout de Tween 80 n'a pas d'effet notable sur l'efficacité de dégradation pour les faibles concentrations (0,0015 et 0,003 mM). Par contre, la dégradation est inhibée en présence de Tween 80 pour des concentrations en surfactif dans l'intervalle 0.006 à 0.12 mM. Le degré d'inhibition de la dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration du surfactif.

La sonodégradation du Bleu de Crésyl Brillant s'effectue par réaction avec les HO<sup>•</sup> qui ne sont pas recombinaison à l'interface bulle-solution. En présence de Tween 80, en plus de la recombinaison, les molécules de surfactif dotées de propriétés tensioactifs s'adsorbent à l'interface bulle-solution et par conséquent réagissent avec les radicaux HO<sup>•</sup>, augmentant ainsi la compétition. De ce fait, le bilan se solde par une très petite quantité des HO<sup>•</sup> qui ne sont ni recombinaison, ni piégés par les molécules des surfactifs qui vont amorcer la dégradation de Bleu de Crésyle Brillant au cœur de la solution [8, 11].

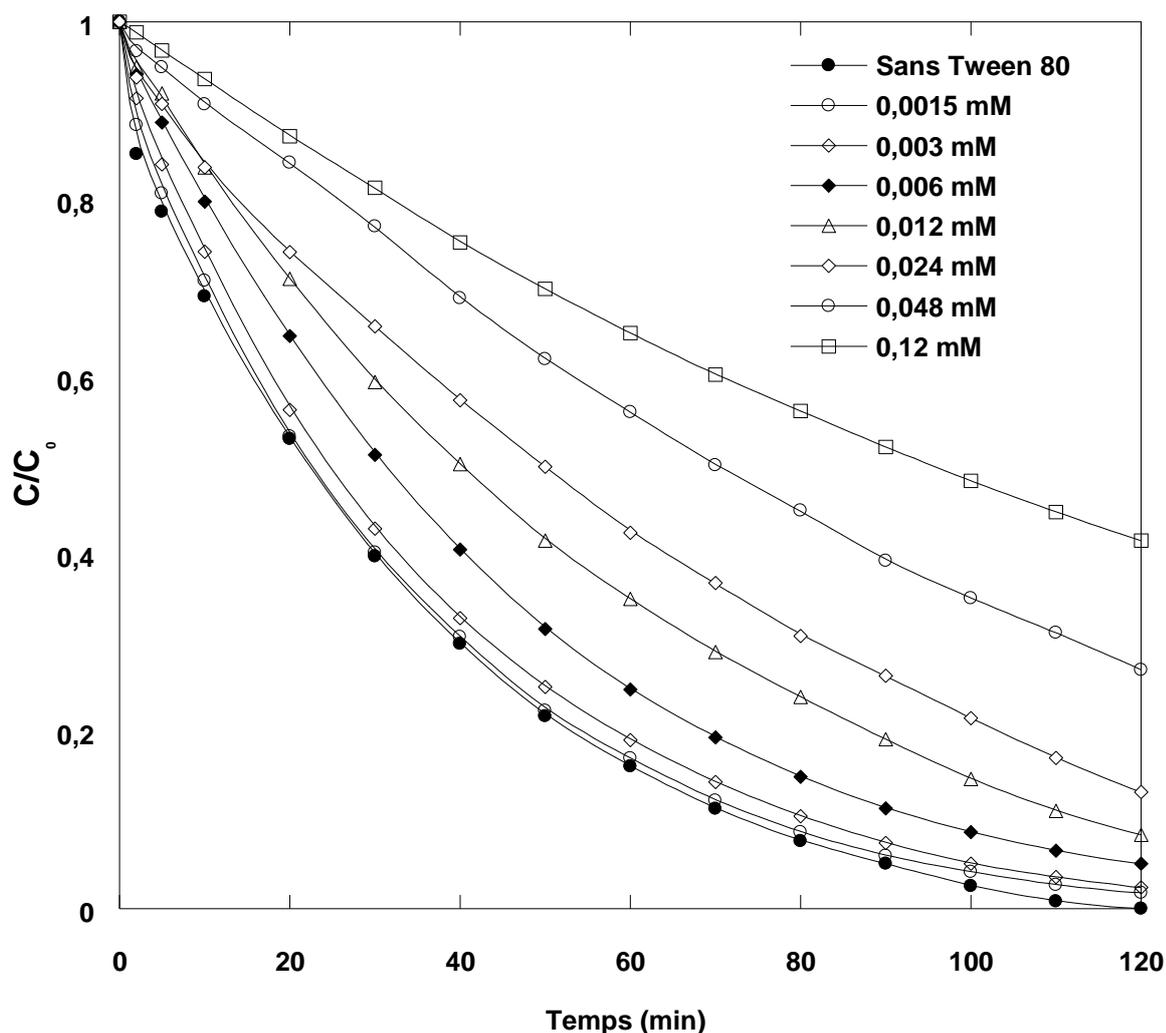
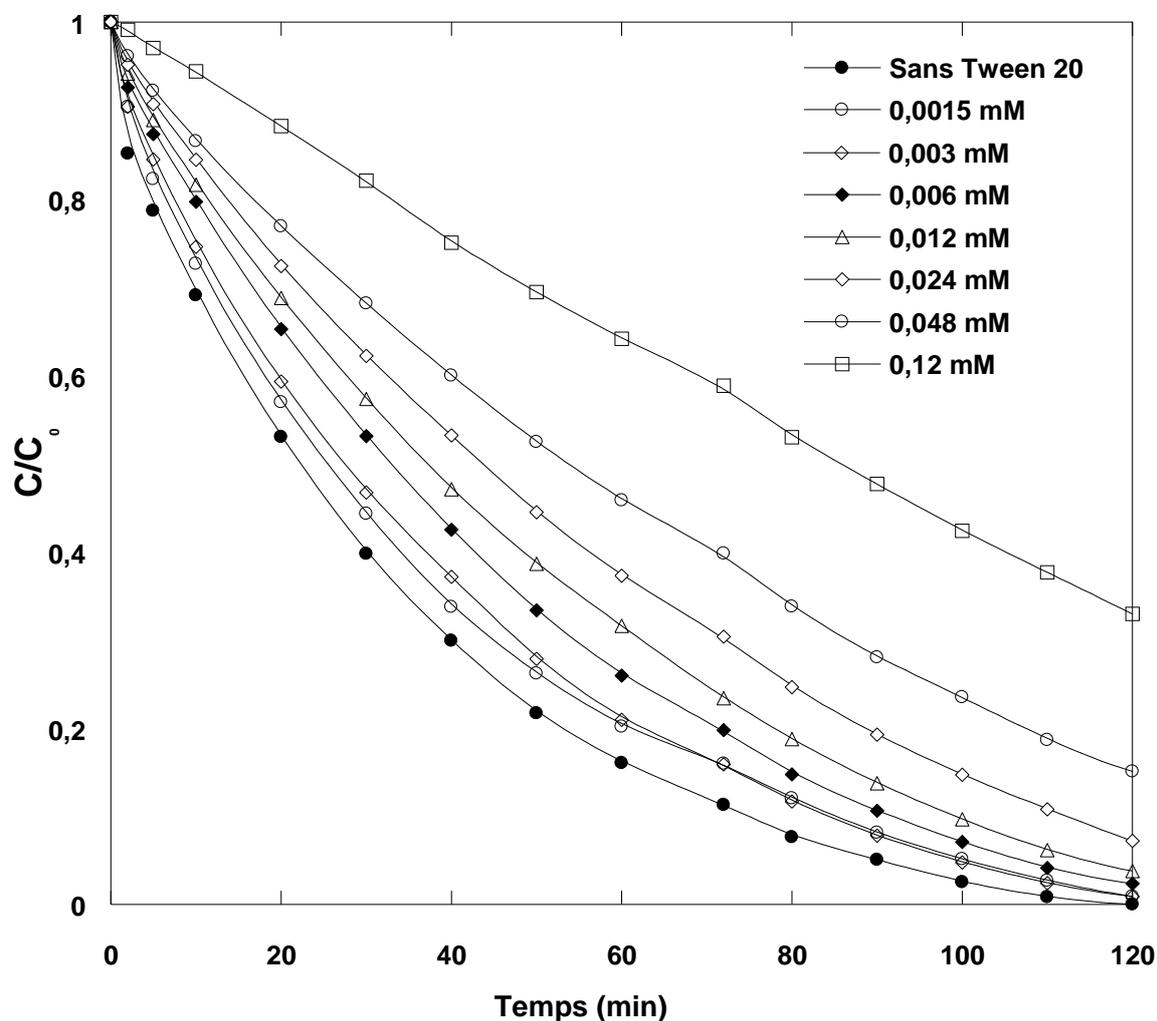


Figure II.9: Effet de l'ajout de Tween 80 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 100 \text{ W}$ ).

#### II.3.2.4.2. Effet de Tween 20

Pour étudier l'effet de l'ajout d'un tensioactif non-ionique sur la dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyl Brillant, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la concentration de Tween 20 de 0,0015 à 0,12 mM. Les expériences ont été réalisées en utilisant une concentration initiale de colorant de 5 mg/L. La Figure II.10 présente l'effet de l'ajout de Tween 20 sur la dégradation sonochimique de BCB. Cette figure montre clairement que la dégradation du colorant est progressivement inhibée avec l'augmentation de la concentration de Tween 20. Comparativement au Tween 80, le degré d'inhibition de Tween 20 est moins prononcé.

La diminution de la dégradation en présence de Tween 20 est due à l'accumulation du surfactif à l'interface bulle-solution, ce qui engendre un piégeage des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par le tensioactif et par conséquent une diminution de la dégradation du colorant [8].



*Figure II.10 : Effet de l'ajout de Tween 20 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 100 \text{ W}$ ).*

#### II.3.2.4.3. Effet de Triton X-100

Pour étudier l'effet de l'ajout d'un tensioactif non-ionique sur la dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyle Brillant, le Triton X-100 a été choisi. Des solutions de BCB à une concentration initiale de  $5 \text{ mg/L}$  contenant différentes concentrations de Triton X-100 allant de  $0,0015$  à  $0,12 \text{ mM}$  ont été irradiées par ultrasons ( $800 \text{ kHz}$  et  $100 \text{ W}$ ). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.11. D'après cette figure, il est constaté que la dégradation sonochimique du colorant n'est pas significativement affectée pour les faibles

concentrations en Triton X-100 allant de 0,0015 à 0,006 mM. Par contre, la cinétique de dégradation sonochimique du colorant est significativement inhibée pour des concentrations en surfactif supérieur à 0.006 mM

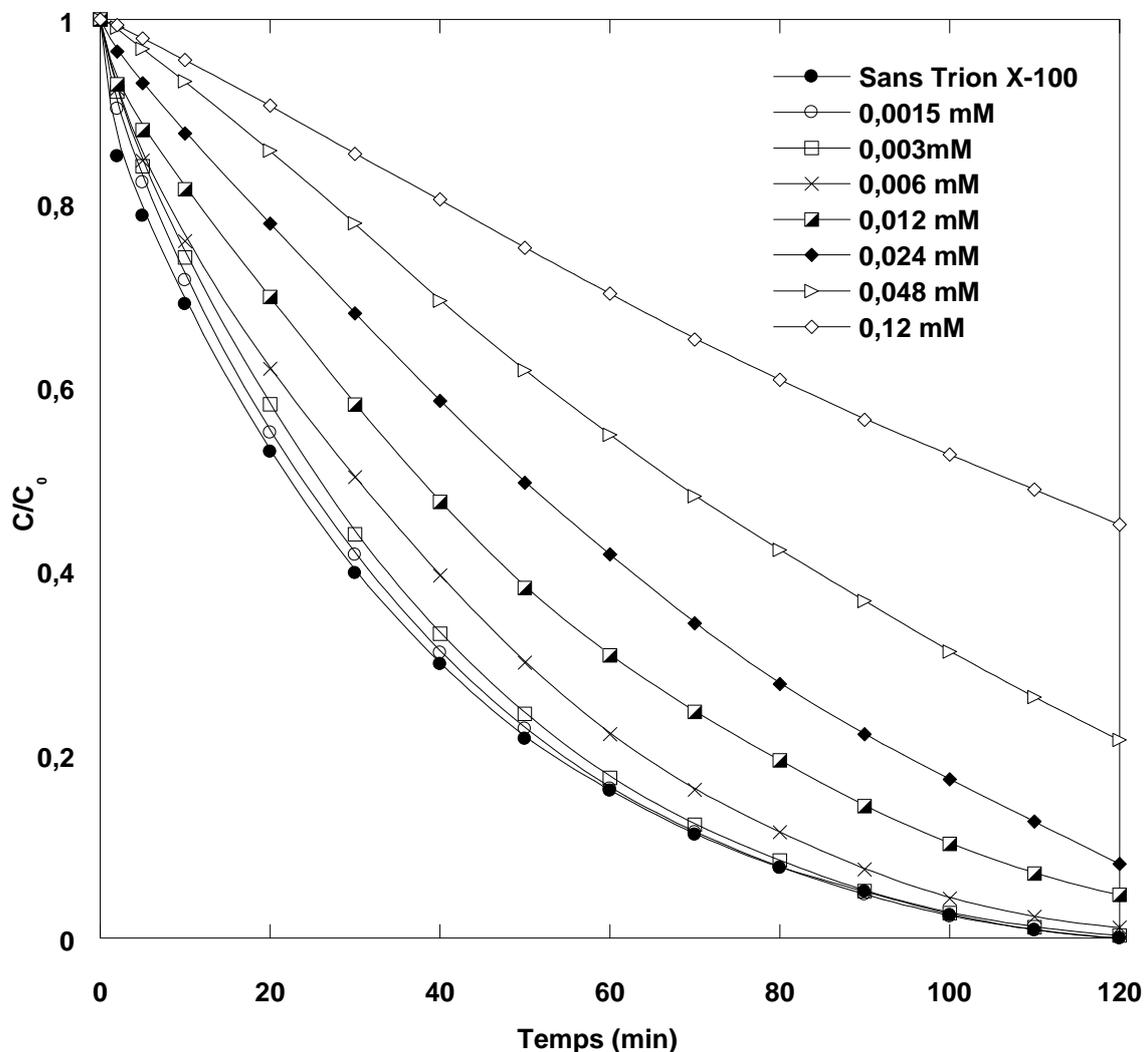
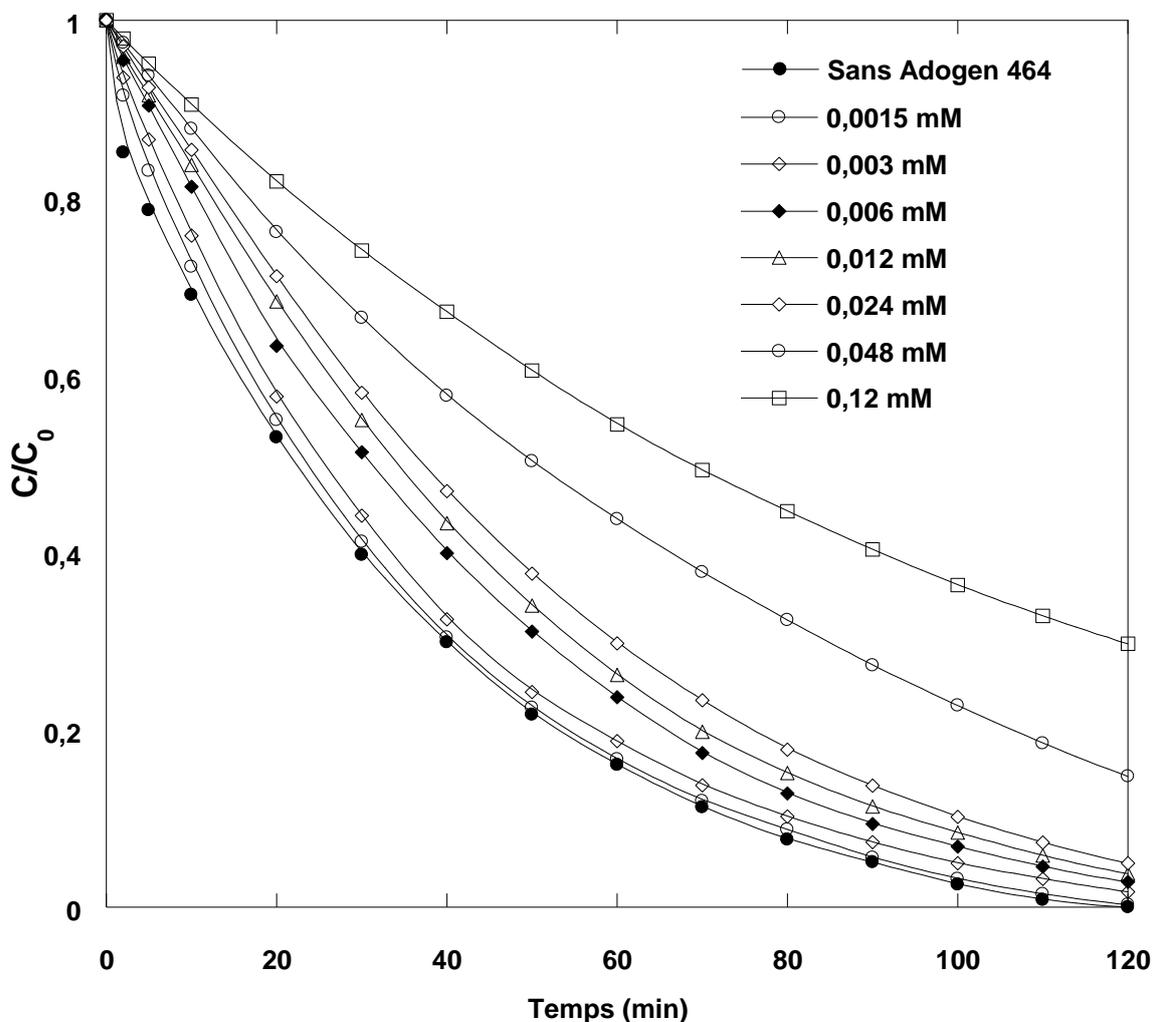


Figure II.11: Effet de l'ajout de Triton X-100 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH} = 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 100 \text{ W}$ ).

#### II.3.2.4.4. Effet de l'Adogen 464

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'un tensioactif avec le Bleu de Crésyle Brillant; cette fois-ci nous avons choisi un tensioactif cationique l'Adogen 464. Lorsqu'on soumet les solutions de ce colorant ayant une concentration initiale de 5 mg/L aux irradiations ultrasonores (800 kHz) en présence d'Adogen 464 à différentes concentrations allant de 0,0015 à 0,12 mM. La Figure II.12, présente l'effet de l'ajoute d'Adogen 464 sur la dégradation sonochimique de BCB.

Les résultats obtenus montrent clairement que la dégradation du colorant n'est pas significativement inhibée par l'ajout de l'Adogen 464 et spécialement pour les faibles concentrations de 0,0015 à 0,003 mM. Par contre, la dégradation du colorant est très affectée pour des concentrations de l'Adogen 464 supérieur à 0.003 mM.

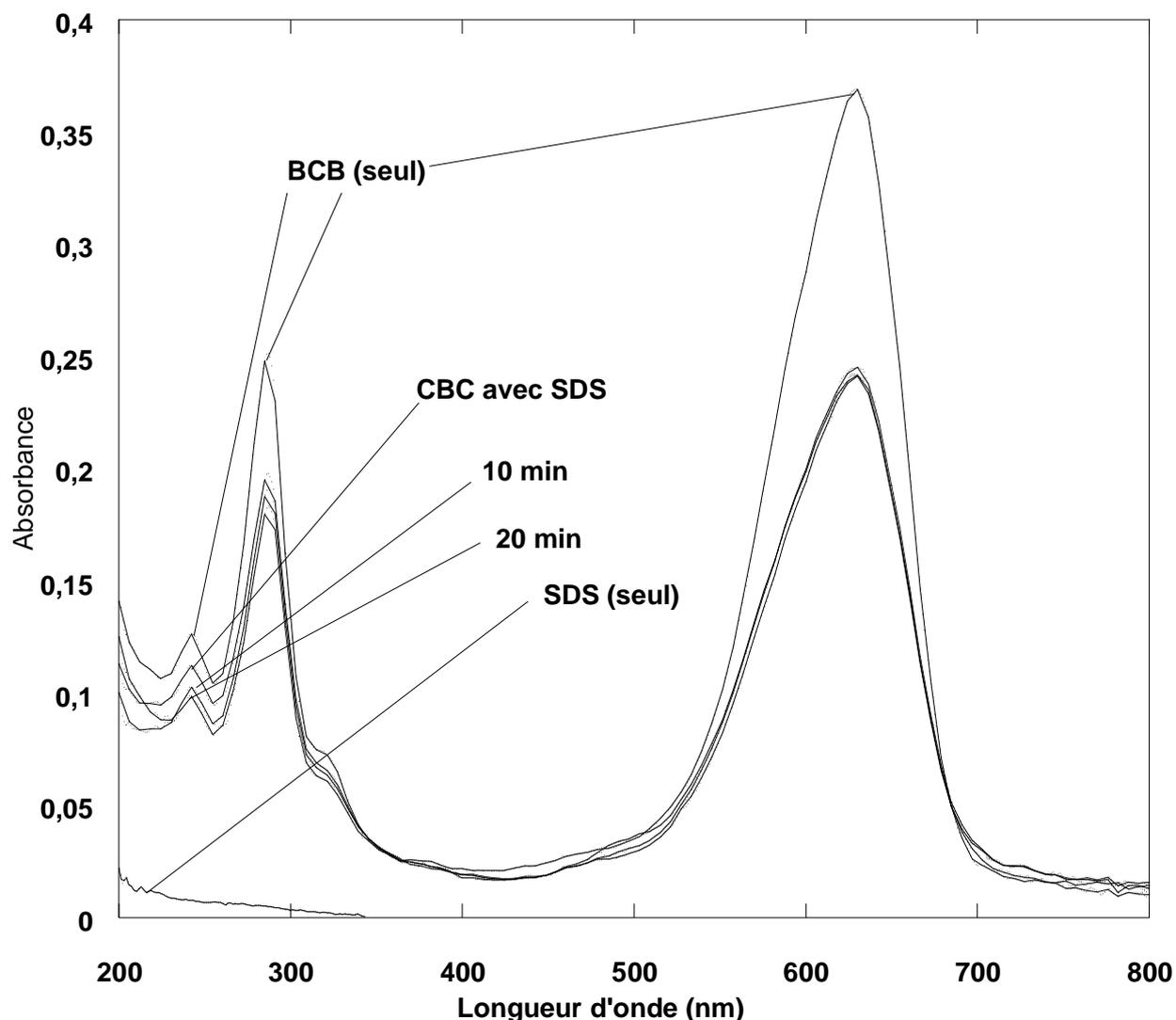


*Figure II.12 : Effet de l'ajout de l'Adogen 464 sur la dégradation sonochimique de Bleu de Crésyle Brillant (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 100 \text{ W}$ ).*

#### II.3.2.4.5. Effet de Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS)

Dans le dernier cas à étudier, le colorant et le tensioactif (SDS) ont une charge opposée. Lorsqu'on ajoute une concentration de 0,012 mM de SDS à la solution du colorant Bleu de Crésyle Brillant ayant une concentration de 5 mg/L, on remarque un changement de la

couleur de la solution. Ainsi, l'ajout de SDS modifie le spectre d'absorption du colorant Bleu de Crésyle Brillant. La Figure II.13 présente les spectres d'absorption du colorant Bleu de Crésyle Brillant en l'absence et en présence du tensioactif (SDS) à une concentration de 0,012 mM.



*Figure II.13 : Evolution du spectre UV-Visible de Bleu de Crésyle Brillant en l'absence et en présence de (SDS),  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{SDS}]_0 = 0.012 \text{ mM}$ ,  $V = 150 \text{ mL}$ .*

La Figure II.13 montre qu'en solution aqueuse, le Bleu de Crésyle Brillant présente une absorbance maximale à la longueur d'onde de 620 nm dans le domaine visible et deux autres bandes situées dans le domaine UV (241 et 287 nm). En présence du tensioactif SDS, le spectre d'absorption du mélange montre clairement qu'il y'a un déplacement de la bande située dans le visible et une diminution des absorbances pour les trois bandes caractéristiques du colorant. Le complexe SDS-colorant présente une bande d'absorption

dans le visible à 629 nm (un déplacement de 9 nm par rapport à la solution de colorant seul et une diminution de l'absorbance de 0,369 (colorant seul) à 0,242 (colorant-SDS)). Les deux bandes d'absorption dans l'UV sont restées aux mêmes longueurs d'onde que le colorant seul, mais les absorbances ont diminué (de 0,127 à 0,112 pour 241 nm et de 0,252 à 0,198 pour 288 nm). Après 20 min de temps de contact entre le colorant et le tensioactif, les absorbances ont considérablement diminué.

Ce résultat montre clairement qu'il y'a une interaction entre les molécules de SDS et de BCB pour former un complexe colorant-tensioactif. Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse pour fournir un anion et comme le BCB est un ion cationique et grâce à l'attraction électrostatique causée par les charges opposées de ces deux espèces, un complexe colorant-tensioactif est formé.

### II.3.2.5. Etude comparative des quatre tensioactifs

Afin de faire une étude comparative entre les quatre surfactifs (Adogen 464 comme surfactif cationique et Triton X-100, Tween 80 et Tween 20 comme tensioactifs non ioniques) pour examiner lequel d'entre eux à plus d'effet et plus d'influence sur la cinétique de la dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyl Brillant, des solutions de BCB à une concentration initiale de 5 mg/L en présence des différents surfactifs à faible (0.0015 mM) et forte dose (0.12 mM) sont soumises aux irradiations ultrasonores (800 kHz et 100 W). Les résultats obtenus sont présentés sur Les Figures II.14 et II.15. Ces figures montrent clairement que toutes les courbes cinétiques ont la même allure. L'ajout des tensioactifs non-ioniques (Tween 20, Tween 80 et Triton X-100) et d'un tensioactif cationique (Adogen 464) n'a aucun effet notable sur la dégradation sonochimique pour la faible concentration en surfactif (0,0015 mM). Par contre, la dégradation sonochimique du colorant significativement inhibée en présence de 0,12 mM en tensioactif. Le degré d'inhibition est plus marqué en présence des surfactifs non-ioniques, (Triton X-100) > (Tween 80) > (Tween 20) par rapport au surfactif cationique (Adogen 464).

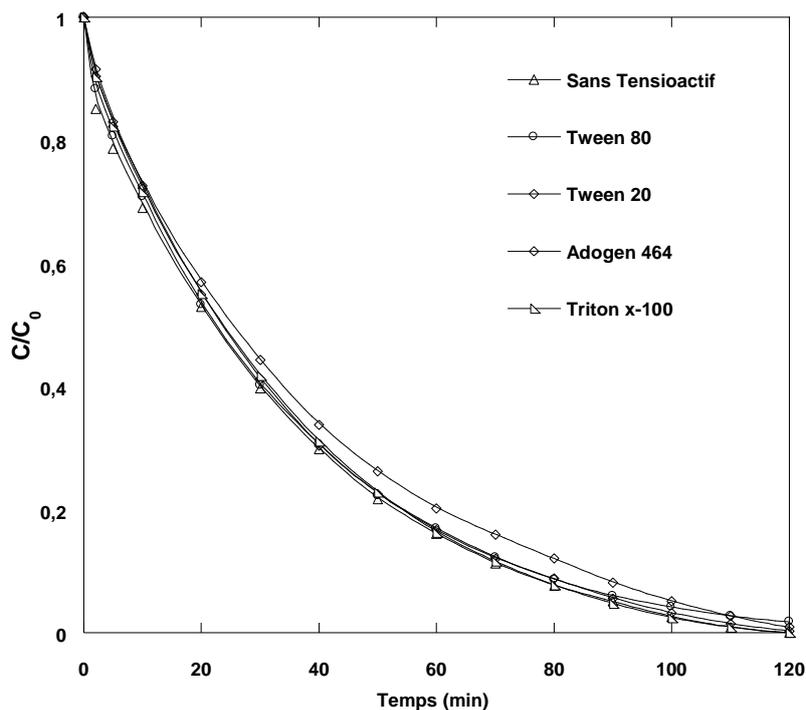


Figure II.14: Comparaison de l'effet des différents surfactifs sur la dégradation sonochimique de BCB (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 100 \text{ W}$  ) ;  $[\text{surfactif}]_0 = 0,0015 \text{ mM}$ ).

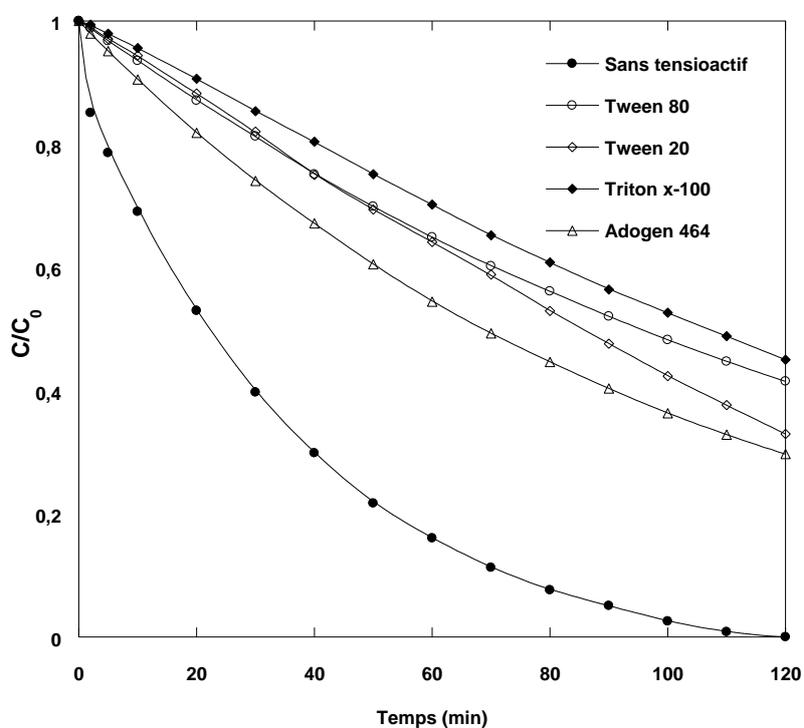


Figure II.15: Comparaison de l'effet des différents surfactifs sur la dégradation sonochimique de BCB (conditions :  $V = 150 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$  ;  $T = 23^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH } 5,30$  ;  $f = 800 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 100 \text{ W}$  ) ;  $[\text{surfactif}]_0 = 0,12 \text{ mM}$ ).

## Conclusion

La présente étude montre que la dégradation sonolytique de Bleu de Crésyle Brillant est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Ainsi, il a été constaté que :

- L'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant,
- L'ajout des ions iodates n'a pas une influence significative sur la sonodégradation du colorant Bleu de Crésyle Brillant,
- L'addition du surfactif anionique (SDS) en solutions aqueuses contenant le colorant (BCB) forme un complexe colorant-tensioactif,
- Le Triton X-100, Tween 80, Tween 20 et l'Adogen 464 ont des effets inhibiteurs sur la cinétique d'élimination du colorant.

Par conséquent, le traitement ultrasonore pour l'élimination des molécules de Bleu de Crésyle Brillant dans des solutions aqueuses à 800 kHz et 100 W est très efficace. Par contre, la diminution de la dégradation en présence des tensioactifs non-ionique et cationique est due à l'accumulation de surfactif à l'interface bulle-solution, ce qui engendre un piégeage des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par le tensioactif et de ce fait une diminution de la dégradation du colorant.

## Références bibliographiques

- [1] H. Ferkous, Elimination du colorant Azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'eau par sonochimie et procédé d'innovation d'oxydation, Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [2] S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, Thèse de Doctorat, Universités de Grenoble et de Yaounde I, 2014.
- [3] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [4] A. Boulal, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université Oran Mohamed Boudiaf, 2013.
- [5] Z. Boutamine, Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancés, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.
- [6] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [7] O. Moumeni, Traitement sonochimique des eaux contaminées par le Vert de Malachite, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2013.
- [8] O. Hamdaoui, Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de Doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [9] A.D. Visscher, H.V. Langenhove, P.V. Eeno, sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 145-151.
- [10] Q. Hu, C. Zhang, Z. Wang, Y. Chen, K. Mao, X. Zhang, Y. Xiong, M. Zhu, Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 795-803.
- [11] J. Lin, C. Yao Hu, S Lo, Effect of surfactants on the degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic (US) treatment, *Ultrasonics Sonochemistry* 28 (2016) 130-135.

## Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était l'étude de la dégradation sonochimique d'un colorant basique, le Bleu de Crésyle Brillant (BCB), en phase aqueuse par application d'une onde ultrasonore de haute fréquence (800 kHz).

Les résultats obtenus ont montré que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination de BCB. La production des espèces oxydantes par les ondes ultrasonores a été déterminée par les méthodes dosimétriques (KI, 4-nitrophénol). Les deux méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 800 kHz. L'effet de la concentration initiale de Bleu de Crésyle Brillant sur la cinétique de dégradation a été examiné. L'ajout des ions iodates n'a pas une influence significative sur la sonodégradation du Bleu de Crésyle Brillant.

Ce travail a permis d'examiner l'effet de l'ajout des surfactifs sur la dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyle Brillant. Cette étude a indiqué clairement que sous l'action de l'irradiation ultrasonore à haute fréquence (800 kHz et 100 W) qui génère des radicaux  $\cdot\text{OH}$ , l'ajout des surfactifs non-ioniques (Tween 80, Tween 20 et Triton X-100) et cationique (Adogen 464) a un effet inhibiteur sur la cinétique de dégradation sonochimique du colorant Bleu de Crésyle Brillant où le degré d'inhibition pour une dose de 0.12 mM est plus marqué en présence des tensioactifs non-ioniques, (Triton X-100) > (Tween 80) > (Tween 20), par rapport au surfactif cationique (Adogen 464).

Ce travail a fourni un certain nombre de données de dégradation d'un colorant basique, le Bleu de Crésyle Brillant, en phase aqueuse par des ultrasons à 800 kHz. Il a également montré que le procédé sonochimique est une méthode très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes conventionnelles. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines:

- Identification des produits de dégradation,
- Approfondir les mécanismes de dégradation sonochimique,
- Etude de la biodégradabilité et de la toxicité des produits de dégradation,
- Evaluation économique du procédé.