

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*

# Elimination du Colorant Bleu de Crésyle Brillant en Solutions Aqueuses par Sonochimie et Sonosorption à Basse Fréquence

*Option :*

Génie de l'Environnement

*Par*

NEBILI Fairouz

DIRECTEUR DE MEMOIRE : 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

Avant tout je veux dire « AL HAMD OU LI ALLAH » qui m'a donné l'effort, la volonté et le courage de réaliser ce travail, sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar de Annaba.

Tout d'abord, je tiens tout particulièrement à remercier chaleureusement Monsieur Hamdaoui Oualid, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba et chef d'équipe Procédés Innovants de Séparation et d'Oxydation, pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant de diriger mon travail, le soutien et les conseils qu'il m'a donné et pour tous les efforts qu'il a fait pour que je puisse réaliser ce mémoire. Son œil critique m'a été très précieux pour améliorer la qualité de travail des différentes sections.

Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à tous les membres du jury : Pr. DERRADJI Ahmed, et Dr. FERKOUS Hamza pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail et pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de ce travail.

Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à messieurs SAMAR Mohamed El-Hadi, DERRADJI Ahmed, KHERRAT Rochdi , DJERAD Souad, GUECHI El Khamssa, ZOUGAR Saida, et TIFOUTI Lakhdar Professeurs à l'Université de Annaba, vous m'avez conseillé et soutenu depuis mon arrivée dans le Département de Génie des Procédés. Un grand merci également à tous les enseignants du département de Génie des Procédés.

Je ne saurais oublier toute l'équipe du laboratoire pour leur précieuse participation à ce travail, Je remercie plus particulièrement Monsieur FERKOUS Hamza et Mlles KHFFACHE Rabiaa et BOUTAMINE Zineb. Ainsi que mes amis L. Nadir, G.Hadjer, R. Soumia, L. Sami, je ne saurai les nommer de peur d'en oublier. Vous m'avez apporté beaucoup de joie et de soutien. Vous avez été une équipe formidable avec laquelle j'ai partagé des moments extraordinaires.

Je voudrais maintenant remercier les personnes sans qui, ce mémoire n'aurait été possible. Je pense tout d'abord à mes parents sans qui l'enfant que j'étais ne serait pas devenu la femme que je suis. C'est avec émotion qu'à mon tour je leur dévoile le fruit de mes efforts. J'espère être à la hauteur de leur fierté inconditionnelle. Mes derniers remerciements et non les moindres, s'adressent chaleureusement à (Djalile, Hadile, Lamine, Ines et Amina).

Liste des figures et des tableaux .....	VII
Introduction générale.....	2
Références bibliographiques.....	4

### **Partie I : Revue bibliographique**

Introduction .....	6
I.1. Généralités sur les colorants.....	7
I.1.1. Définition et Classification.....	7
I.1.2. Bleu de crésyle brillant.....	7
I.2. Pollution engendrée par les colorants et leurs détections dans l'environnement.....	8
I.3. Méthodes de traitement des effluents colorés .....	9
I.4. Procédés d'oxydation avancés (POA).....	10
I.4.1. Présentation des POA .....	10
I.4.1.1. Classification des procédés d'oxydation avancés .....	11
I.4.1.2. Réactivité du radical HO <sup>•</sup> .....	12
I.4.2. Ultrasons et sonochimie .....	12
I.4.2.1. Généralités sur les ultrasons.....	12
I.4.2.1.1. Un peu d'histoire.....	12
I.4.2.1.2. Définition .....	13
I.4.2.1.3. Caractérisation .....	13
I.4.2.2. Génération des ondes ultrasonores.....	14
I.4.2.2.1. Les céramiques piézo-électriques .....	14
I.4.2.3. Cavitation ultrasonore .....	15
I.4.2.3.1. Définition .....	15
I.4.2.3.2. Dynamique d'une bulle de cavitation .....	15
I.4.2.3.2.1. Naissance .....	15
I.4.2.3.2.2. Croissance .....	16
I.4.2.3.2.3. Implosion et sonoluminescence .....	16
I.4.2.3.3. Diffusion rectifiée .....	16
I.4.2.3.4. Cavitation stable.....	17
I.4.2.3.5. Cavitation transitoire.....	17
I.4.2.3.6. Modèles théoriques .....	18
I.4.2.3.6.1. Théorie du "point chaud" .....	18
I.4.2.3.6.2. Zones de réactivité sonochimique.....	18
I.4.2.4. Paramètres opératoires affectant la cavitation ultrasonore .....	19

I.4.2.4.1. Intensité ultrasonore (ou puissance acoustique) .....	20
I.4.2.4.2. Viscosité du milieu .....	20
I.4.2.4.3. Gaz dissous .....	20
I.4.2.4.4. Pression de vapeur du liquide .....	21
I.4.2.4.5. Pression extérieure .....	21
I.4.2.4.6. Température .....	22
I.4.2.4.7. Fréquence ultrasonore .....	22
I.4.3. Influence de différents paramètres sur l'effet sonochimique .....	23
I.4.3.1. Nature des gaz dissous .....	23
I.4.3.2. Fréquence .....	24
I.4.4. Estimation des paramètres ultrasonores .....	24
I.4.4.1. Vitesse de l'onde ultrasonore dans les fluides purs et les mélanges.....	24
I.4.4.2. Puissance acoustique.....	25
I.4.4.3. Intensité ultrasonore.....	25
I.4.4.4. Production radicalaire .....	26
I.4.5. Effets physiques des ultrasons .....	26
I.4.5.1. Effets thermiques .....	27
I.4.5.2. Courants acoustiques .....	27
I.4.5.3. Geysier acoustique .....	27
I.4.5.4. Courant de microagitation (microstreaming) .....	27
I.4.6. Effets chimiques des ultrasons en solution.....	27
I.4.6.1. Sonolyse de l'eau .....	28
Conclusion.....	28
References bibliographiques.....	30
 <b>Partie II : Elimination du bleu de crésyle brillant par sonochimie et sonosorption</b>	
Introduction .....	37
II.1. Caractérisation du sonoréacteur .....	38
II.1.1. Matériel et méthodes .....	38
II.1.1.1. Réactifs .....	38
II.1.1.2. Appareillages .....	38
II.1.1.3. Méthodes .....	39
II.1.2. Résultats et discussion.....	39
II.1.2.1. Méthode calorimétrique.....	39
II.1.2.2. Dosimétrie KI .....	42

---

II.1.2.2.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie KI .....	43
II.1.2.2.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI .....	45
II.2. Elimination du bleu de crésyle brillant par sonochimie et sonosorption .....	46
II.2.1. Matériels et méthodes.....	46
II.2.1.1. Réactifs .....	46
II.2.1.2. Sorbants .....	46
II.2.1.3. Appareillage.....	47
II.2.1.4. Méthodes .....	47
II.2.2. Résultats et discussion.....	47
II.2.2.1. Dégradation sonochimique du bleu de crésyle brillant .....	47
II.2.2.1.1. Effet de la fréquence.....	47
II.2.2.1.2. Effet de la concentration initiale de BBC .....	51
II.2.2.1.3. Effet de la puissance acoustique sur la dégradation de BBC .....	54
II.2.2.1.4. Effet de l'addition de iodate de potassium.....	55
II.2.2.2. Sorption et sonosorption du bleu de crésyle brillant .....	56
II.2.2.2.1. Effet de masse des noyaux des nèfles du Japon.....	56
II.2.2.2.2. Effet de la puissance acoustique .....	57
II.2.2.2.3. Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sonosorption.....	58
II.2.2.2.4. Comparaison de la sonosorption sur divers sorbants.....	61
II.2.2.3. Combinaison de la sonosorption avec l'agitation mécanique .....	61
II.2.2.3.1. Effet de la fréquence .....	62
II.2.2.3.2. Effet de la puissance acoustique .....	63
Conclusion.....	65
Références bibliographiques.....	67
Conclusion générale .....	70

**LISTE DES FIGURES****Partie I : Revue bibliographique**

**Figure I.1.** Structure moléculaire du bleu brillant de crésyle.

**Figure I.2.** Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement.

**Figure I.3.** Différents procédés d'oxydation avancés.

**Figure I.4.** Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance.

**Figure I.5.** Evolution de la taille d'une bulle de cavitation.

**Figure I.6.** Zones de réactivité sonochimique.

**Partie II : Partie expérimentale**

**Figure II.1.** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.2.** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 40 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.3.** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 60 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.4.** Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 20, 40 \text{ et } 60 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.5.** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (Conditions :  $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$  ; volume =  $300 \text{ mL}$  ; fréquence =  $20 \text{ kHz}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Figure II.6.** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (Conditions :  $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$  ; volume =  $300 \text{ mL}$  ; fréquence =  $40 \text{ kHz}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Figure II.7.** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (Conditions :  $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$  ; volume =  $300 \text{ mL}$  ; fréquence =  $60 \text{ kHz}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Figure II.8.** Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Figure II.9.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$ ).

**Figure II.10.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.11.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.12.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.13.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation sonochimique de BBC (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 2 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$ ).

**Figure II.14.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$ ).

**Figure II.15.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.16.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 40 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.17.** Effet de la puissance électrique sur la cinétique de dégradation de la BBC (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.18.** Effet de l'ajout de iodate de potassium sur la cinétique de dégradation de BBC (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $C_0 = 2 \text{ mg/L BBC}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$ ).

**Figure II.19.** Cinétique de sorption et sonosorption de BBC par les noyaux des nêfles du Japon (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$  ; agitation magnétique  $350 \text{ tr/min}$ ).

**Figure II.20.** Effet de la puissance électrique sur la sonosorption de BBC (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $0,45 \text{ g}$  de noyaux des nêfles du Japon ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$ ).

**Figure II.21.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sorption et sonosorption (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $0,45 \text{ g}$  de noyaux des nêfles du Japon ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$  ; agitation mécanique  $350 \text{ tr/min}$ ).

**Figure II.22.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sonosorption (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $0,45 \text{ g}$  de feuilles d'olivier ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.23.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sonosorption pour différents sorbants (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.24.** Comparaison des cinétiques de sonosorption du colorant par divers sorbants (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  de BBC ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

**Figure II.25.** Effet de la fréquence sur la cinétique d'élimination du colorant par combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  de BBC ;  $0,45 \text{ g}$  de noyaux des nêfles du Japon ; agitation mécanique  $350 \text{ tr/min}$ ).

**Figure II.26.** Effet de la fréquence sur la cinétique d'élimination du colorant par combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}}$

= 40 W ;  $C_0=10$  mg/L de BBC ; 0,45 g de noyaux des nèfles du Japon ; agitation mécanique 350 tr/min).

**Figure II.27.** Effet de la puissance électrique sur les cinétiques d'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $f=20$  kHz ;  $C_0=10$  mg/L de BBC ; 0,45 g de feuilles d'olivier ; agitation mécanique 350 tr/min).

**Figure II.28.** Effet de la puissance électrique sur les cinétiques d'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $f=40$  kHz ;  $C_0=10$  mg/L de BBC ; 0,45 g de feuilles d'olivier ; agitation mécanique 350 tr/min).

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **Partie I : Revue bibliographique**

**Tableau I.1.** Différents procédés d'oxydation avancés.

**Tableau I.2.** Valeurs caractéristiques comparées à 20 kHz et 500 kHz dans le cas de l'eau saturée par l'air pour une intensité moyenne appliquée de  $10 \text{ W/cm}^2$ .

## Introduction générale

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

Le plus grand danger pour l'environnement et la dégradation des écosystèmes est la pollution des eaux. Quelle soit accidentelle ou volontaire, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, l'industrie textile en particulier, constitue une source importante des effluents liquides chargés de polluants à cause du grand volume d'eau et de substances colorantes et non colorantes utilisées au cours des opérations d'impression, de teinture et de finissage. De plus, il a été estimé que  $28 \times 10^4$  tonnes de colorants textiles sont rejetés annuellement dans l'environnement dans le monde. Les effluents contenant ces colorants sont hautement colorés, ce qui rend la couleur le premier contaminant des effluents [2].

Les colorants dans l'ensemble sont toxiques de par leur composition et leurs modes d'utilisation. Ils sont susceptibles d'induire chez l'Homme des dermatoses voire des cancers de la peau tant pour les personnes travaillant à la teinture des fibres textiles que via la transpiration pour les personnes portant les vêtements. De plus, les effluents colorés et non traités sont responsables après rejets de la dégradation de l'environnement (des eaux de surface et souterraines, des sols voire de la végétation) [2].

Les réglementations en matière de rejet d'eau usée industrielle sont sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. Ainsi, pour le monde industriel, le traitement des effluents est devenu une priorité [3]. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [4]. La mise au point de procédés efficaces de traitement de ces effluents a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. 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 [3, 5].

La sonochimie, une des techniques d'oxydation avancées, basée sur le phénomène de cavitation généré par des ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux. 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 implorer en atteignant une taille critique [3, 5, 6]. 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 [7]) [3, 8]. Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle (polluants volatils et hydrophobes) sont pyrolysés [3, 6, 8, 9]. 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) [3, 6, 9].

Organisé en deux parties, ce mémoire s'intéresse à la dégradation d'un contaminant modèle, le bleu de crésyle brillant (BBC), qui est un colorant largement utilisé dans les laboratoires d'hématologie que dans les laboratoires d'histologie, par l'application des ultrasons à trois bases fréquences différentes. La première partie décrit une revue générale sur les colorants et les méthodes de traitement des effluents chargés en matières colorées. Il donne également une vue d'ensemble sur les procédés d'oxydation avancés. Il présente aussi un rappel sur les ultrasons, la sonochimie et les effets chimiques qu'ils induisent en solution aqueuse à travers le phénomène de cavitation.

La deuxième partie, organisée en deux grandes portions, la première est destinée à l'étude des caractéristiques du réacteur sonochimique multifréquence. La méthode calorimétrique et la dosimétrie KI sont utilisées pour caractériser le réacteur sonochimique en employant trois bases fréquences ultrasonores 20, 40 et 60 kHz. L'influence de différents paramètres opératoires tels que la fréquence ultrasonore, la puissance acoustique sur la production des espèces oxydantes est examinée. La deuxième portion examine le pouvoir des ultrasons pour l'élimination de BBC. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique et la fréquence est examiné. Ce titre comporte aussi une étude sur la sonosorption de BBC et leur avantage par rapport à la sorption seule. L'influence des paramètres opératoires tels que la dose du sorbant, la nature du sorbant, la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique, la fréquence et la combinaison avec l'agitation mécanique sur l'enlèvement du colorant est étudiée.

## Introduction

L'oxydation par des procédés classiques demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques, n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [1]. Cependant, 30 % des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70% réalisent le rejet sans épuration préalable [2]. Les méthodes généralement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux industrielles polluées sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [3,4]. Néanmoins, les traitements biologiques sont les plus utilisés. La toxicité des colorants pose, habituellement, le problème de la croissance des microorganismes, limitant ainsi l'efficacité de la décoloration [5, 6]. Les méthodes physicochimiques ne peuvent dans la plupart des cas suffire pour éliminer complètement la charge organique contenue dans ces effluents (DCO dure) [5, 6]. Pour faire face à ces problèmes, les chercheurs ont étudié plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau, de nouvelles techniques ont été alors développés dont le but est d'oxyder les matières organiques non biodégradables. Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA), 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 [6, 7].

Ce chapitre présente un illustré bibliographique sur la pollution des eaux par les colorants et l'obligation de les traiter, les différents procédés d'oxydation avancés pour le traitement des matières colorées et une vue détaillée sur les ultrasons et la sonochimie.

## I.1. Généralités sur les colorants

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire,...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [8]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants [5, 8]. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement [8]. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration [8, 9, 10].

### I.1.1. Définition et Classification

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [11, 12]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [12]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques [5]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,... etc. 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) [5, 13].

### I.1.2. Bleu de crésyle brillant

Le bleu de crésyle brillant, le composé modèle de cette étude, est un colorant utilisé le plus souvent dans diverses industries et dans les laboratoires d'hématologie ainsi que dans les laboratoires d'histologie. Le bleu de crésyle brillant de formule moléculaire  $C_{17}H_{20}N_3O.Cl$  et de poids moléculaire égale à 317,81 g/mol (Figure I.1).

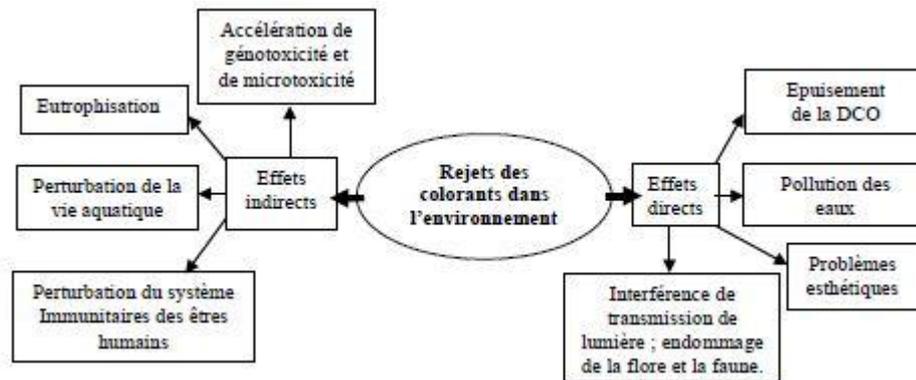


**Figure I.1.** Structure moléculaire du bleu de crésyle brillant [39].

## I.2. Pollution engendrée par les colorants et leurs détections dans l'environnement

En vue de leur production à grande échelle (plus de  $10^5$  de colorants et plus d'un million de tonnes sont produits annuellement) et de leur application très répandue, ils sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. En effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants (2% pour les colorants basiques à 50% pour les colorants réactifs) est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre [14], représentant ainsi une source de pollution esthétique (certains colorants sont visibles en solution à une concentration inférieure à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) [14, 15] et de phénomène d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique [16, 17]. Les effluents aqueux provenant des industries de production et d'application des colorants présentent un problème écologique très grave même à faibles concentrations en colorant [18]. Les colorants dégagés dans le milieu aquatique sont caractérisés par leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [19]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu à cause de leur photostabilité et stabilité thermique. Par exemple, la demi-vie du "Reactive Blue 19" est environ 46 ans à pH 7 et à  $25^\circ\text{C}$  [20], engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [14, 21, 22]. Le plus grand problème environnemental causé par les colorants est leur absorption et réflexion de la lumière du soleil entrant dans l'eau. L'absorption de la lumière diminue l'activité photosynthétique des algues [20] et des plantes aquatiques [5]. Aussi, les bactéries ne peuvent pas se développer suffisamment dans l'eau. Donc, ils ont des effets désastreux sur la chaîne alimentaire [18]. Les différents impacts environnementaux provoqués par les colorants sont schématisés sur la

Figure I.2. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation aérobie [6]. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants pour limiter leurs rejets dans le milieu aquatique.



**Figure I.2.** Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [23].

### I.3. Méthodes de traitement des effluents colorés

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter les effluents colorés [8, 9, 25] :

- 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 [8, 25]. L'effluent pré-traité est alors envoyé vers le traitement biologique qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles [8, 25].
- 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 [8, 24, 25]. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [8, 24, 25].

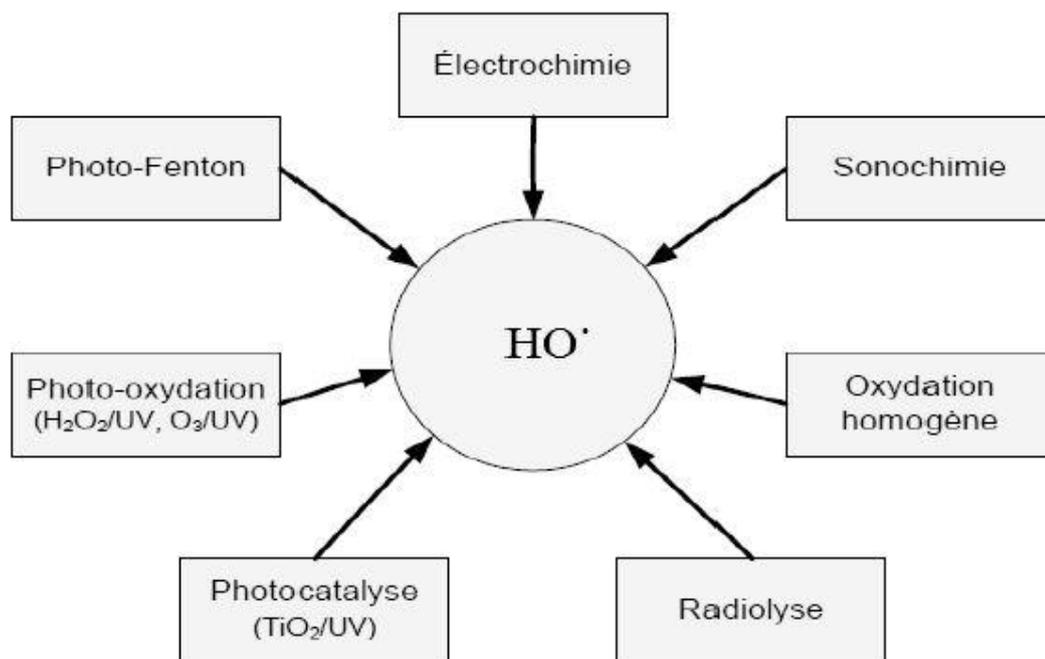
Jusqu'à lors, les procédés d'oxydation avancés montrent un avantage spécifique dans le domaine du traitement des eaux colorées car ils peuvent éliminer les composants organiques non-biodégradables et devancent par ce fait les méthodes conventionnelles. Les POA sont basés sur la génération des radicaux libres très réactifs et oxydants, particulièrement les

radicaux hydroxyles, ont été employés avec un intérêt croissant dû au pouvoir oxydant élevé de ces derniers [26].

#### I.4. Procédés d'oxydation avancés (POA)

##### I.4.1. Présentation des POA

La forte réactivité et l'instabilité du radical hydroxyle dans le milieu réactionnel implique des concentrations instantanées et une durée de vie très faible, elles sont de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-12}$  mol.L<sup>-1</sup> [27], et à titre d'exemple le temps de demi vie dans l'eau est estimé inférieur à  $7 \times 10^{-8}$  s [28]. De ce fait, ces radicaux doivent être produits de manière continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, électrochimiques, photochimiques ou sonochimiques. Ces dernières années, comme l'illustre la Figure I.3, différents procédés d'oxydation avancés ont vu le jour.



**Figure I.3.** Différents procédés d'oxydation avancés [29].

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont définis comme des techniques ayant lieu à température et pression ambiantes et produisant des radicaux hydroxyles (HO•) [8, 30, 31]. 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 [6, 32].

Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité [33].

D'autres oxydants tels que XeF et OF<sub>2</sub> ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur propension à former des trihalométhanes (THM) cancérigènes [33, 34]. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques (HO<sup>•</sup>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont attractifs pour les traitements de l'eau [33].

Grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 V, les radicaux hydroxyles sont capables d'oxyder la majorité des composés organiques en dioxyde de carbone et en eau, mais aussi sous forme d'espèces simples facilement biodégradables telles que les acides formique, acétique, maléique, oxalique, ... etc. [25, 30, 32].

#### I.4.1.1. Classification des procédés d'oxydation avancés

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles. L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyles généralement par la photolyse d'un solvant (H<sub>2</sub>O) et/ou d'un additif (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur [33]. Le Tableau I.1 présente une classification des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

**Tableau I.1.** Différents procédés d'oxydation avancés.

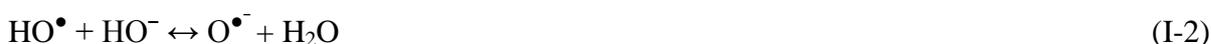
Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
POA en phase homogène : ✓ Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ✓ Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) POA de nature physique : ✓ Sonochimie. ✓ Radiolyse POA électrochimiques : ✓ Electro-Fenton ✓ Oxydation électrochimique	La photo-peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) La photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) La photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> /UV) Photo-Fenton Photocatalyse hétérogène Sonophotocatalyse Photolyse de l'eau (UV-V/H <sub>2</sub> O)

Les POA sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires...) [33, 35, 36]. Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant une quantité limitée de matière organique (<5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [33, 37]. Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas des POA photochimiques [33]. Le nombre important de procédés d'oxydation avancés vient du fait qu'il existe beaucoup de méthodes pour créer des radicaux hydroxyles. Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le Tableau I-6, ce mémoire s'intéresse aux procédés d'oxydation avancés de nature physique particulièrement la sonochimie. Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ( $f > 16$  kHz) (Réaction I-1) [38].



#### I.4.1.2. Réactivité du radical HO<sup>•</sup>

Le radical hydroxyle est une espèce radicalaire qui possède un très fort pouvoir oxydant par rapport aux autres oxydants classiques utilisés pour le traitement de l'eau. Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu très alcalin, les radicaux HO<sup>•</sup> existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O<sup>•-</sup> (pKa = 11,9) réagit plus lentement par attaque nucléophile [46]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Réaction I-2) [33].



Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives à durée de vie très courte. Ils sont également peu ou pas sélectifs. Le temps de demi-vie des radicaux HO<sup>•</sup> est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [33,40]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO<sup>•</sup> et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de  $10^6$ - $10^{10}$  L/mol s [33,41].

### I.4.2. Ultrasons et sonochimie

#### I.4.2.1. Généralités sur les ultrasons

##### I.4.2.1.1. Un peu d'histoire

L'utilisation des ultrasons par l'Homme remonte à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. La découverte de la piézoélectricité au début du siècle suivant permit d'élaborer des systèmes

ultrasonores efficaces comme le sonar (Sound Navigation And Ranging) mis au point par Langevin durant la 1<sup>ère</sup> guerre mondiale. Les progrès technologiques des décennies suivantes dans les domaines de l'électronique et des matériaux permirent de nombreuses études quant aux effets chimiques et biologiques des ultrasons. Les énormes quantités d'énergie libérées lors de la propagation de l'onde en milieu liquide furent mises en évidence. Dans les années 80, les chimistes s'intéressèrent à ces apports énergétiques pour les mettre à profit lors de réactions chimiques : la sonochimie était née [42].

Le terme sonochimie est utilisé pour décrire les processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons. Ces effets sont reliés au phénomène de cavitation qui correspond à la formation et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous l'effet des ultrasons. En s'effondrant, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale, comparable à la température à la surface du Soleil (5000 K), de très haute pression (jusqu'à 1000 atm), d'ondes de choc et de microcourants acoustiques ; chaque bulle de cavitation peut ainsi être considérée comme un microréacteur [43].

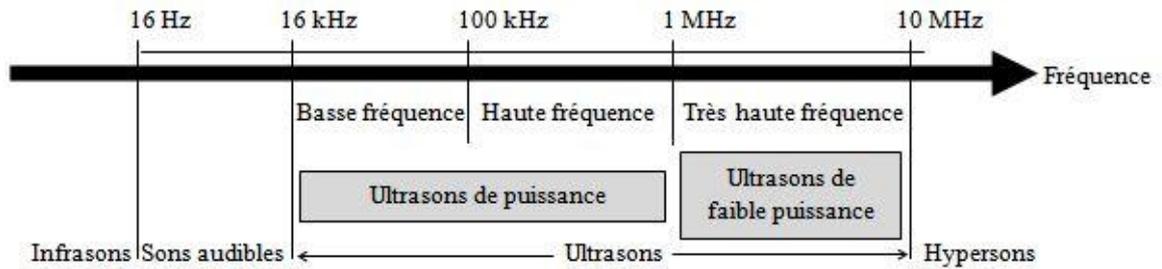
#### **I.4.2.1.2. Définition**

Les ultrasons sont des ondes inaudibles pour l'être humain, de fréquence comprise entre 16 kHz, limite supérieure de sensibilité de l'oreille humaine, et 10 MHz (Figure I.4) [25, 44, 45, 46, 47]. Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence [25, 44, 48].

#### **I.4.2.1.3. Caractérisation**

Les grandeurs physiques caractéristiques principales de l'onde ultrasonore sont la fréquence  $f$  (hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde  $\lambda$  (m), la vitesse de propagation ou célérité  $c$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et la puissance  $P$  (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons. Cette puissance, rapportée à l'unité de surface émettrice, définit l'intensité ultrasonore ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Elle peut aussi être relative au volume de milieu irradié ; c'est la puissance ultrasonore volumique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Les ultrasons se différencient alors selon deux critères principaux : la fréquence et la puissance [49].

Le domaine ultrasonore (Figure I.4.) est divisé entre des ultrasons de basse fréquence (16 à 100 kHz) et des ultrasons de haute et très haute fréquence (supérieure à 100 kHz et 1 MHz respectivement) [25].



**Figure I.4.** Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance [25, 45, 48, 50].

La puissance ultrasonore constitue également un critère de distinction : lorsque la puissance est faible (inférieure à 1 W), il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent [49].

Cela concerne l'ensemble des applications de contrôle non destructif et de diagnostic médical. Lorsque la puissance ultrasonore est suffisante, le passage de l'onde ultrasonore s'accompagne de phénomènes physiques non linéaires et des transformations chimiques associées. On parle alors d'ultrasons de puissance dont l'émission est susceptible de modifier le milieu traversé [49].

#### I.4.2.2. Génération des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur [33]. La création de l'onde ultrasonore nécessite un transducteur. Il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie disponible (mécanique ou électrique) en une vibration. Il existe trois grands types de transducteurs : Le sifflet acoustique, la magnétostriction et les céramiques piézo-électriques. Seul le transducteur piézoélectrique a été utilisé lors de notre étude et sera développé ici [49].

##### I.4.2.2.1. Les céramiques piézo-électriques

Les matériaux piézoélectriques (notamment PZT : titanate zirconate de plomb) ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet inverse). Ils sont la solution la plus largement utilisée dans la gamme 20 kHz à plusieurs mégahertz. L'effet piézo-électrique se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel entre les faces de certains cristaux lorsqu'ils sont soumis à une déformation. C'est l'effet inverse qui est utilisé dans ce cas. Le fait d'appliquer une différence de potentiel

alternative entre les deux faces d'un cristal permet de créer une succession de phases de compression et de détente génératrices de mouvement [49].

Il faut noter qu'une céramique possède sa propre fréquence de vibration et qu'il n'est pas possible de modifier cette fréquence. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi-température de Curie [49].

Dans les applications de laboratoire et dans les systèmes à haute fréquence, le simple collage d'une céramique piézo-électrique sur une paroi métallique est la solution la plus couramment pratiquée. Par contre, dans le cas des montages industriels de puissance, notamment dans le domaine des basses fréquences, c'est l'assemblage triplet qui est utilisé [49].

### **I.4.2.3. Cavitation ultrasonore**

#### **I.4.2.3.1. Définition**

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide est rompue et des microbulles se forment [33, 51]. La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion ou effondrement [33].

#### **I.4.2.3.2. Dynamique d'une bulle de cavitation**

##### **I.4.2.3.2.1. Naissance**

La propagation d'une onde dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de mégapascals. Dans ces conditions, la cavitation semble difficile à générer. C'est grâce aux impuretés présentes dans le liquide qu'elle apparaît. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous, appelés nucléi, qui favorisent l'apparition de la cavitation à des pressions plus faibles [33].

#### **I.4.2.3.2.2. Croissance**

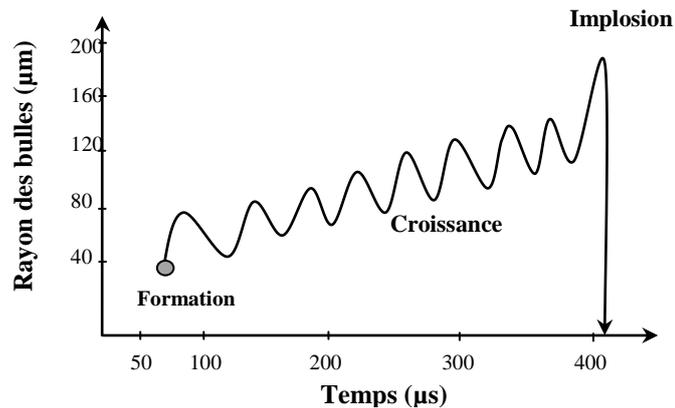
Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable. Il existe un autre type de cavitation dit transitoire du fait que les bulles ont une durée de vie très courte, guère plus d'un cycle acoustique. C'est ce type de bulle qui est particulièrement étudié. Selon Crum, deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille [33, 52].

#### **I.4.2.3.2.3. Implosion et sonoluminescence**

Sous l'action de la pression, les bulles transitoires s'effondrent brusquement. La bulle de cavitation libère alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Quelques auteurs ont entrepris l'observation de la dynamique d'une bulle de cavitation. Lauterborn [33, 53] a observé les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. Plus récemment, Putterman [33, 54] a déterminé l'évolution du rayon d'une bulle transitoire isolée dans l'eau en présence d'un champ acoustique d'une fréquence de 25 kHz. Initialement de quelques micromètres, le rayon de la bulle croît jusqu'à 45  $\mu\text{m}$  puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle implose sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.

#### **I.4.2.3.3. Diffusion rectifiée**

Lors des phases de dilatation, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que le flux sortant (surface d'échange disponible pour le transfert est plus grande pendant la phase de dilatation que pendant la phase de compression), donc la quantité de matière contenue dans la bulle (et donc sa taille) augmente avec le temps (Figure I.5). Ce phénomène est appelé diffusion rectifiée [25, 45, 48, 55].



**Figure I.5.** Evolution de la taille d'une bulle de cavitation [33, 56, 57].

L'évolution des cavités non détruites à l'issue du premier cycle de compression est classée en deux types; cavités stables et cavités transitoires.

#### **I.4.2.3.4. Cavitation stable**

Les interactions entre bulles gazeuses et ondes ultrasonores sont différentes selon l'amplitude de la variation de pression. A faible amplitude de variation de pression, la bulle de gaz répond de façon linéaire à la variation de pression, son diamètre varie de façon sinusoïdale simultanément à la pression. Pour une amplitude de variation de pression donnée, il existe une fréquence de résonance pour laquelle l'amplitude des vibrations de la bulle est maximale. Une bulle de 0,15 mm de rayon entrera en résonance avec une onde ultrasonore de 20 kHz. Ce phénomène porte le nom de cavitation stable. Cette cavitation ne conduit généralement pas aux phénomènes sonochimiques [43].

#### **I.4.2.3.5. Cavitation transitoire**

A forte amplitude de variation de pression, la réponse de la bulle gazeuse devient non linéaire. C'est le phénomène de cavitation transitoire. Après quelques cycles acoustiques, l'expansion des bulles entraînant une augmentation du volume gazeux supérieure à la diminution se produisant durant la compression, les forces de tension superficielle à l'interface gaz-liquide ne peuvent contrarier les forces de cisaillement lors de la contraction de la bulle. La bulle se contracte à grande vitesse sur un petit volume en un collapsus brutal, A l'origine de température et de pression extrêmes au moment de l'implosion de la cavité. Elle subit des distorsions asymétriques et des jets de liquides sont projetés dans la bulle, formant de nouvelles microbulles dans le liquide. Les fortes températures engendrées peuvent

provoquer la dissociation de la vapeur d'eau en radicaux H<sup>•</sup> et OH<sup>•</sup>, la dissociation des autres molécules gazeuses et l'émission de lumière (connue sous le nom de sonoluminescence, découverte en 1933 par Marinesco et Trillat). La cavitation transitoire conduit donc aux différents effets sonochimiques [43].

#### **I.4.2.3.6. Modèles théoriques**

Deux grandes théories s'opposent et/ou se complètent pour tenter d'expliquer les phénomènes engendrés par la cavitation ultrasonore et particulièrement la sonoluminescence. Il s'agit des théories thermiques (théorie du "point chaud") et des théories électriques. Dernièrement, les théories électriques ont été abandonnées car elles ne peuvent pas expliquer tous les phénomènes sonochimiques [33].

##### **I.4.2.3.6.1. Théorie du "point chaud"**

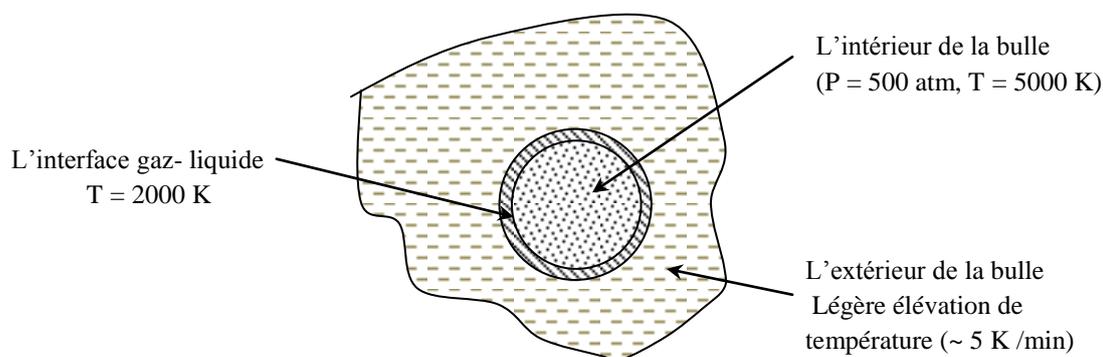
Selon cette théorie, l'implosion de la bulle de cavitation correspondrait à une brutale compression qui, en concentrant l'énergie acoustique, conduirait à des températures et des pressions très élevées à l'intérieur de la bulle [33].

##### **I.4.2.3.6.2. Zones de réactivité sonochimique**

L'interaction des ultrasons avec la matière à travers le phénomène de cavitation permet d'accéder à des énergies non disponibles par les méthodes usuelles (chauffage, modifications de pression, interaction photon-matière,...). Le solvant ou les autres espèces présentes dans la bulle vont se dissocier pour donner d'autres espèces très réactives, généralement des radicaux, qui induisent un certains nombres de réactions chimiques. D'après la théorie du point chaud, il apparaît lors de l'implosion, trois zones de réactivité chimique distinctes (Figure I.6) [25, 44, 58]:

- a.* L'intérieur de la bulle renfermant les gaz et les vapeurs. Dans cette zone règnent des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 500 bars suite à l'implosion des bulles [45]. Il en résulte la formation de radicaux et d'atomes et une chimie radicalaire en phase gazeuse.
- b.* Une zone à l'interface gaz/liquide où l'implosion génère des températures de l'ordre de 2000 K et une onde de choc. Il s'y déroule une chimie radicalaire en solution ainsi que des réactions de décompositions thermiques [25].

- c. Le volume de la solution qui n'est pratiquement pas affecté. Seule une élévation de température de quelques degrés traduisant la dispersion de la majeure partie de l'énergie sous forme de chaleur s'y produit. Ce phénomène est utilisé pour quantifier l'intensité ultrasonore transmise à la solution [25].



**Figure I.6.** Zones de réactivité sonochimique [25, 59, 60].

Les conditions extrêmes de température et de pression générées lors de l'implosion des bulles de cavitation créent un environnement chimique exceptionnel qui favorise des réactions chimiques inhabituelles à température et pression ambiantes [25, 44].

En conclusion, il faut noter que le phénomène de cavitation qui conduit à l'implosion des bulles est la cause d'un effet chimique. Toutefois, il faut souligner qu'un effet de cavitation maximum ne conduira pas forcément à un effet chimique maximum. En effet, la réaction chimique primordiale concerne la quantité de matière dans l'environnement de la bulle, à l'intérieur ou à l'interface [25, 44]. Ensuite, ce sont les produits issus de cette réaction primordiale qui donneront lieu à la sonochimie [25].

#### **I.4.2.4. Paramètres opératoires affectant la cavitation ultrasonore**

Bien qu'aucune relation quantitative n'ait été établie entre le phénomène de cavitation et les effets chimiques, il semble important de maîtriser au mieux le phénomène de cavitation pour maîtriser les effets sonochimiques. Actuellement, il est établi que le phénomène de cavitation est sensible à de nombreux facteurs physiques :

#### **I.4.2.4.1. Intensité ultrasonore (ou puissance acoustique)**

L'intensité ultrasonore est reliée à l'amplitude du déplacement de la surface vibrante et à la puissance électrique appliquée [49]. En général, l'amplitude de vibration augmente avec l'intensité du champ acoustique ce qui contribue à accroître les effets de la cavitation [25, 44, 70]. Par exemple, les bulles de cavitation créées difficilement à haute fréquence peuvent apparaître si l'intensité est augmentée [25, 44]. Or, la durée de l'implosion, le rayon maximal de la bulle [25, 70], la température et la pression générées dépendent de l'intensité, et les implosions seront d'autant plus violentes, c'est-à-dire que les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation seront d'autant plus élevées, que l'intensité sera élevée [25, 44, 70, 78]. Toutefois, l'intensité ne peut pas augmenter indéfiniment puisque la taille maximale des bulles dépend de l'amplitude de la pression, donc indirectement de l'intensité. Avec l'augmentation de l'amplitude de la pression, la bulle peut atteindre une très grande taille tel que le temps disponible pour l'implosion est insuffisant [25, 44].

#### **I.4.2.4.2. Viscosité du milieu**

L'augmentation de la viscosité du liquide accroît la puissance nécessaire à l'obtention du seuil de cavitation. 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 [49].

La formation de cavités vides ou remplies de vapeur, dans un liquide, implique que la pression négative apparaissant lors du cycle de détente s'oppose aux forces de cohésion agissant au sein du liquide. Il s'en suit que le phénomène de cavitation se produira plus difficilement dans les liquides à faible tension de vapeur, visqueux ou à forte tension superficielle, pour lesquels ces forces de cohésion et le seuil de cavitation sont plus importantes [9, 25, 45, 70]. Des ondes acoustiques de plus grande amplitude et donc d'intensité plus élevée seront nécessaires pour que la cavitation apparaisse.

#### **I.4.2.4.3. Gaz dissous**

Un liquide pur idéal, sans particules en suspension et exempt de gaz dissous cavite très difficilement en raison de l'absence de possibilité de formation de germes de cavitation. Il faudrait appliquer une dépression très importante, pour créer une rupture des forces de cohésion du liquide qui conduirait à une cavité de vapeur du liquide. D'autre part, l'expansion

du germe de cavitation requiert la présence de gaz dissous. Les deux phénomènes, nucléation et cavitation, sont asservis à la teneur en gaz du liquide. La pression acoustique nécessaire pour déclencher la cavitation ultrasonore est faible, de l'ordre de 1 à 2 bar pour un liquide saturé en gaz [49].

La présence de molécules gazeuses dissoutes dans le milieu constitue un site de nucléation des bulles de cavitation [25, 44]. En effet, ces molécules gazeuses vont osciller en phase avec l'onde ultrasonore et évoluer par diffusion rectifiée. Les bulles de cavitation apparaissent donc plus facilement que dans un liquide parfaitement dégazé [9, 25].

De plus, la nature du gaz présent en solution conditionne la température développée lors de l'implosion des bulles de cavitation [25, 45]. En effet, conformément à la théorie du point chaud, la température développée lors de l'implosion des bulles de cavitation est reliée au rapport polytropique du gaz dissous ( $C_p/C_v$ ), à la solubilité et à la conductivité thermique des gaz [25, 70]. De ce fait, la nature du gaz dissous en solution influe sur les effets sonochimiques observés (Paragraphe I.4.3.1).

Un gaz trop soluble dans le liquide augmentera la population des bulles qui vont alors coalescer, dégazer et amortir la propagation de l'onde [49].

Excepté le cas des gaz rares, la comparaison des effets physiques et chimiques entre différents gaz est problématique. En effet, les gaz moléculaires ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ...) se dissocient à haute température, ce qui affecte les réactivités [49].

#### **I.4.2.4.4. Pression de vapeur du liquide**

La pression partielle du liquide vaporisé dans la bulle affecte la dynamique de la bulle. Un liquide avec une pression de vapeur élevée entre en cavitation plus aisément qu'un liquide de faible pression de vapeur : le nombre de bulles est plus grand, l'expansion des bulles plus rapide et plus importante. Par contre, l'énergie dissipée lors de l'effondrement est plus faible. L'intensité de la cavitation est plus importante avec un liquide de faible pression de vapeur [49].

#### **I.4.2.4.5. Pression extérieure**

Une augmentation de la pression extérieure s'exerçant sur le liquide se traduira par une élévation du seuil de cavitation et de l'énergie libérée lors de l'implosion des bulles [25, 44, 45]. Globalement, il n'existera plus de phase de pression négative due à l'onde sonore, si bien que, théoriquement, les bulles de cavitation ne pourront pas apparaître [25, 44]. En fait, même

avec de fortes surpressions, un accroissement suffisamment important de l'intensité du champ ultrasonore appliqué permet de réaliser la cavitation [25, 44]. Dans ce cas, la durée de vie de la bulle est plus courte et l'implosion de la bulle est plus violente, c'est-à-dire que les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation sont plus élevées.

#### **I.4.2.4.6. Température**

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 [24, 44]. 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 [25, 45, 70]. La plupart des réactions sonochimiques se trouvent favorisées par l'abaissement de température [49].

#### **I.4.2.4.7. Fréquence ultrasonore**

La fréquence de l'onde ultrasonore possède un effet significatif sur le processus de cavitation parce qu'elle détermine la taille critique des bulles de cavitation [9, 25, 44, 45]. En règle générale, plus la fréquence de l'onde est élevée, plus les cycles de compression et de détente sont courts [25, 44, 45, 70]. A haute fréquence, la durée du cycle de détente devient trop courte pour permettre à la bulle de croître suffisamment et donner naissance au phénomène de cavitation de façon intense [25, 45, 70]. Même si une bulle apparaît pendant le cycle de détente, le temps nécessaire à l'implosion de cette bulle serait plus long que celui disponible sur un demi-cycle de compression. L'effet de cavitation résultant du passage d'une onde ultrasonore est par conséquent plus faible aux hautes fréquences [25, 44, 45].

En résumé, il faut retenir que lorsque la fréquence des ultrasons augmente, le phénomène de cavitation se produit plus difficilement dans les liquides et devient nettement moins intense [9, 25, 45, 70].

La comparaison de valeurs caractérisant l'onde ultrasonore à 20 kHz et 500 kHz (tableau I.2.) permet de fixer l'importance des évolutions entre une basse fréquence et une haute fréquence du domaine d'application des ultrasons [49].

**Tableau I.2.** Valeurs caractéristiques comparées à 20 kHz et 500 kHz dans le cas de l'eau saturée par l'air pour une intensité moyenne appliquée de 10 W/cm<sup>2</sup> [49].

Fréquence (kHz)	Amplitude (μm)	Pression acoustique (atm)	Longueur d'onde (cm)	Durée de l'effondrement (μs)	Diamètre moyen de la bulle qui pousse (μm)
20	2.95	5.4	7.42	10	330
500	1.1	5.4	0.29	0.4	13

### I.4.3. Influence de différents paramètres sur l'effet sonochimique

La traduction quantitative en termes chimiques du phénomène de cavitation fait actuellement l'objet de nombreuses études souvent contradictoires. Il est toutefois possible de dégager au moins quelques paramètres pour lesquels les travaux sont mieux acceptés chez les sonochimistes [25, 44].

#### I.4.3.1. Nature des gaz dissous

Les effets sonochimiques sont d'autant plus marqués que le gaz emprisonné présente un rapport de chaleurs massiques ( $C_p/C_v$ ) élevé [25, 45, 60, 61]. C'est pourquoi les gaz monoatomiques (He, Ar, Ne) sont utilisés préférentiellement aux gaz diatomiques (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, air) [25, 45, 62, 63]. Les effets sonochimiques dépendent également de la conductivité thermique des gaz. Plus la conductivité thermique du gaz est élevée, plus la quantité de chaleur, formée dans les bulles suite à l'implosion, est dissipée facilement dans le liquide environnant, diminuant ainsi la température  $T_{\max}$  disponible [25, 44, 45, 60]. Cependant, aucune corrélation stricte entre la conductivité thermique des gaz et leurs effets sonochimiques n'a encore été établie. De plus, l'augmentation la quantité de gaz dissous dans les liquides permet d'abaisser le seuil de cavitation, mais parallèlement, cela diminue l'intensité de l'onde de choc libérée lors de l'implosion des bulles. Il est fort probable que l'utilisation de gaz de solubilité élevée contribuera également à diminuer à la fois le seuil et l'intensité de cavitation [25, 45, 60]. Plus le gaz est soluble dans le milieu, plus la quantité qui pénètre dans les cavités est importante et moins l'onde de choc créée par implosion est intense. Par ailleurs, plus le gaz est soluble, plus il va se dissoudre dans le milieu au cours de la phase de compression du cycle acoustique, influant ainsi l'intensité de l'implosion [25,44].

Enfin, certains gaz, notamment les gaz polyatomiques ( $N_2$ ,  $O_2$ ,...), peuvent d'une part réagir directement avec les radicaux créés dans le milieu [25, 64] et, d'autre part, être partiellement dissociés dans les bulles de cavitation au moment de l'implosion pour donner naissance à d'autres espèces réactives [25, 65]: ils sont alors chimiquement actifs.

#### **I.4.3.2. Fréquence**

Actuellement, le débat reste ouvert pour savoir quel est l'effet réel d'une variation de la fréquence sur les phénomènes sonochimiques. En effet, il n'existe pas de loi générale pour caractériser l'effet de la fréquence ultrasonore sur une réaction sonochimique. Ceci présente une réelle difficulté pour comparer les résultats obtenus par différents auteurs puisque d'une étude à l'autre, non seulement le paramètre fréquence est modifié mais également l'intensité, ou la température, ou l'aire de la surface émettrice...etc. [25].

Toutefois, des études récentes tendent à mettre en évidence un effet de fréquence sur quelques réactions sonochimiques. Ainsi, Entezari et Kruus [25, 66] ont montré que la vitesse d'oxydation des ions iodure en iode est environ deux fois plus élevée à 900 kHz qu'à 20 kHz. Entezari et al. [25, 67] ont montré que les rendements d'oxydation du phénol et les rendements de formation de  $H_2O_2$  dans l'eau sont nettement plus élevés pour une fréquence de 500 kHz que pour une fréquence de 20 kHz. Périer et al. [25, 58] ont montré que la vitesse de dégradation du phénol dans l'eau est 6 à 7 fois plus élevée à 487 kHz qu'à 20 kHz. De même, pour des fréquences de 20, 200, 500 et 800 kHz, la vitesse de formation de  $H_2O_2$  ainsi que la dégradation du phénol dans l'eau sont maximales pour une fréquence de 200 kHz [25, 68]. Récemment, Kidak et Ince [25, 69] ont montré que, pour des fréquences de 20, 300 et 520 kHz, la dégradation du phénol est maximale à 300 kHz.

#### **I.4.4. Estimation des paramètres ultrasonores**

Ce paragraphe résume les paramètres ultrasonores pertinents estimés par divers auteurs à travers, à la fois, l'expérimentation et la modélisation.

##### **I.4.4.1. Vitesse de l'onde ultrasonore dans les fluides purs et les mélanges**

La vitesse de propagation de l'onde ultrasonore ( $C$ , en  $m.s^{-1}$ ) est égale à 1 435 m/s dans l'eau pure à 25 °C. Elle peut être calculée dans les fluides purs en fonction de la température du milieu ( $T$  en °C) et du nombre de carbone  $C_n$  selon l'équation :

$$C = a + b/C_n - (d + e/C_n)T \quad (I-3)$$

Wang et Nur en 1991 ont évalué les constantes de l'équation précédente pour des alcanes linéaires et des 1-alcènes ; ils ont également montré que l'augmentation de la vitesse est inversement proportionnelle à la température du fluide. De plus, la vitesse augmente en fonction du nombre de carbone, mais la magnitude de cette augmentation est inversement proportionnelle à cette augmentation [43].

Pour un mélange d'hydrocarbures, Wang et Nur proposent l'équation suivante :

$$C_{\text{mélange}} = \sum X_i C_i \quad (\text{avec } i=1,n) \quad (\text{I-4})$$

Avec  $X_i$  et  $C_i$  respectivement fraction volumique et vélocité du composé pur,  $i^{\text{e}}$  composé du mélange.

#### I.4.4.2. Puissance acoustique

Plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature pour la quantification de la puissance dissipée ( $\mathcal{P}_{\text{diss}}$ ) dans un milieu liquide, mais elle est classiquement évaluée par calorimétrie selon l'équation suivante :

$$\mathcal{P}_{\text{diss}} = (dT/dt)_{t=0} m C_p \quad (\text{I-5})$$

Avec  $C_p$  capacité thermique massique de l'eau,

$m$  masse d'eau soumise au champ ultrasonore,

$(dT/dt)_{t=0}$  pente à l'origine de la courbe  $T = f(t)$ , c'est-à-dire, de l'augmentation de température du milieu liquide en fonction de son temps d'exposition à l'irradiation ultrasonore.

Ce dernier paramètre permet d'estimer le rendement de conversion de la puissance électrique consommée en puissance acoustique. Les mesures sont faites dans l'eau pure en utilisant des réacteurs adiabatiques. Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre, cette méthode reste relativement peu précise et soumise à de nombreux artefacts (suréchauffement du capteur de température lié aux forces de friction, perte de chaleur à l'interface eau-air, etc.) [43].

#### I.4.4.3. Intensité ultrasonore

Dans le cas d'une onde progressive plane ou sphérique, la puissance acoustique  $I_{\text{max}}$  (valeur théorique en W) et l'intensité (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des ultrasons sont reliées par l'équation :

$$I_{\text{max}} = \mathcal{P}_A^2 / 2\rho C \quad (\text{I-6})$$

Avec  $\rho$  masse volumique du fluide (en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),

$C$  vélocité du son dans le milieu ;

$\rho c$  correspond à l'impédance acoustique du milieu ( $Z$ ), dont la valeur équivaut à  $1,5 \times 10^6 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'eau.

L'intensité acoustique  $I_{\text{diss}}$  (valeur réelle mesurée) représente donc la puissance acoustique émise par unité de surface [43] selon l'équation :  $I_{\text{diss}} = \mathcal{P}_{\text{diss}} / A_s$ . (I-7)

#### I.4.4.4. Production radicalaire

Le dosimètre chimique le plus conventionnel pour la caractérisation de la production de radicaux libres obtenus par irradiation ultrasonore est certainement l'iodure de potassium. Le rendement de la réaction de production d'iode par irradiation d'une solution aqueuse d'iodure en un temps donné (connue sous le nom de réaction de Weissler) est considéré comme une mesure relative du rendement de cavitation acoustique. En effet, la cavitation transitoire conduit à la décomposition de la vapeur d'eau en radicaux  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{OH}^\bullet$ . Les ions iodures sont alors oxydés par environ 10 % des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits, transférés en phase liquide (réaction (I-8)). En absence de piège à radicaux, les radicaux hydroxyles forment du peroxyde d'hydrogène par recombinaison en phase gazeuse ou à l'interface gaz-liquide (réaction (I-9)) [43].



Les constantes de vitesse des deux réactions sont comparables et très élevées [7] [8] :

$$k_1 = 1,1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } k_2 = 6,2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour une concentration en iodure égale à  $10^{-1} \text{ M}$ , la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue de plus de 90 % ; ainsi la concentration locale en  $\text{OH}^\bullet$  est estimée par la moitié de la concentration en iode.

La cavitation acoustique se produit également dans des solvants organiques [9]. Bien qu'elle soit moins intense que dans l'eau, en raison des tensions de vapeur plus élevées des solvants organiques, elle peut conduire à des effets importants sur les réactions chimiques en présence ou sur le milieu lui-même [43].

#### I.4.5. Effets physiques des ultrasons

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation [33].

#### **I.4.5.1. Effets thermiques**

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution [33].

#### **I.4.5.2. Courants acoustiques**

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'oeil nu. À 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par Chouvellon [33, 70] par tomographie laser. Dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde [33].

#### **I.4.5.3. Geysier acoustique**

L'onde ultrasonore exerce une force sur la source qui l'émet et sur tout objet disposé dans le champ. Elle résulte de la différence des densités d'énergie de part et d'autre d'une surface de séparation. Cette force de radiation, si l'intensité de l'onde est suffisante, se concrétise à l'interface liquide-atmosphère par le soulèvement de la surface formant le geysier acoustique. Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébuliseurs ultrasonores [33].

#### **I.4.5.4. Courant de microagitation (microstreaming)**

Le courant de microagitation (souvent appelé microstreaming) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de sources vibrantes. Il n'est pas lié à l'atténuation spatiale mais aux forces de friction qui s'appliquent entre une frontière et un milieu vibrant. Le courant de microagitation engendré par les bulles présente un grand intérêt ; Luche [33, 71] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques [33].

#### **I.4.6. Effets chimiques des ultrasons en solution**

Dans l'eau, qui est le milieu le plus étudié en sonochimie, la transmission d'une onde ultrasonore induit la formation d'espèces radicalaires telles que HO<sup>•</sup> et H<sup>•</sup> et des espèces moléculaires comme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> [25, 56, 72, 73]. Lorsque des solutés sont présents en solution aqueuse, soit le soluté peut réagir directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse),

soit il peut réagir avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau ( $\text{HO}^\bullet$  par exemple), soit avec les produits de recombinaison de ces radicaux ( $\text{H}_2\text{O}_2$  par exemple) [25].

#### I.4.6.1. Sonolyse de l'eau

L'implosion des bulles génère des réactions chimiques : c'est ce que l'on appelle la sonochimie. L'échauffement conduit à la pyrolyse, la dissociation et l'ionisation des molécules présentes à l'intérieur de la bulle. Lors de la sonolyse du décane, Suslick [74] identifie des composés similaires à ceux issus de la pyrolyse, ce qui confirme donc un mécanisme thermique. Lors de l'implosion de la bulle de cavitation, la dissociation de la molécule d'eau conduit à la libération de radicaux hydroxyles (réaction I-10), espèces très réactives ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ). La grande majorité de ces radicaux se recombinent suivant des réactions multiples aboutissant, entre autres, à la formation de peroxyde d'hydrogène (réaction I-11) [33].



Plusieurs méthodes permettent de quantifier la production des radicaux hydroxyles. Parmi elles, nous pouvons citer la réaction d'oxydation de l'ion iodure ( $\text{I}^-$ ) en iode ( $\text{I}_2$ ) par les radicaux [33, 75]. Une autre technique permet de visualiser les sites de production des radicaux par chimiluminescence. Cette méthode utilise les propriétés du luminol, une molécule émettant une lumière bleue d'une longueur d'onde d'environ 430 nm lors de son oxydation par les radicaux hydroxyles. Cette technique a été utilisée par Pétrier et al. [33, 76] et Renaudin [33, 77].

### Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les effluents aqueux provenant des industries de production et d'application des colorants présentent un problème écologique dramatique. Leur élimination de l'eau est nécessaire pour des raisons environnementales et légales. Les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent se substituer à l'utilisation des techniques d'épuration car ils conduisent à une minéralisation partielle ou complète des polluants organiques. Ce sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) dont le pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants conventionnels. La sonochimie, une des techniques récentes d'oxydation avancées, particulièrement intéressants dans cette étude, basée sur le

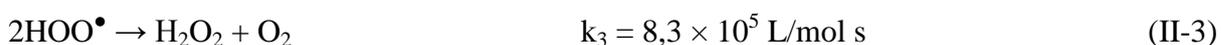
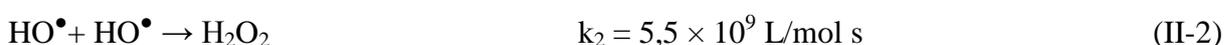
phénomène de cavitation acoustique a connu un essor considérable dans le traitement des eaux.

L'amélioration de l'efficacité de traitement par cette technique est basée sur le contrôle de tels paramètres affectant la cavitation ultrasonore et la production radicalaire.

## Introduction

De nouvelles techniques ont été développées dont le but est d'oxyder les matières organiques non biodégradables. Parmi ces techniques novatrices, les procédés d'oxydation avancés sont particulièrement intéressants. La sonochimie, une des techniques récentes d'oxydation avancées, basée sur le phénomène de cavitation acoustique a connu un essor considérable dans le traitement des eaux [1].

La sonochimie est la chimie assistée ou provoquée par l'effet des ultrasons [2, 3]. En effet, un liquide soumis à un passage d'ondes ultrasonores développe des microcavités qui augmentent et diminuent alternativement de taille, selon la fréquence du champ appliqué [2, 3]. Ces bulles microscopiques de l'ordre du micromètre apparaissent en quelques microsecondes avant de s'effondrer sur elles-mêmes [4, 5]. Comme les échanges de chaleur avec le milieu sont relativement lents, il peut s'y développer lors de l'implosion des températures pouvant dépasser 5000 K et des pressions de l'ordre de 1000 bars [5, 6]. Dans ces conditions, les radicaux HO<sup>•</sup> et H<sup>•</sup> sont formés par décomposition homolytique des molécules d'eau à l'intérieur des bulles de cavitation (Réaction II-1) [2, 5]. La grande majorité de ces radicaux se recombinent suivant des réactions multiples aboutissant, entre autres, à la formation de peroxyde d'hydrogène (Réactions II-2 et II-3) [3-5].



Le nombre des radicaux HO<sup>•</sup> et des espèces chimiques formés par irradiation ultrasonore est tributaire de paramètres intrinsèques à l'onde ultrasonore (puissance, fréquence et couplage transducteur-réacteur) et de paramètres du milieu (température, pH, gaz dissous, présence de piègeurs de radicaux...) [7]. Il existe ainsi une grande nécessité de relier l'efficacité d'une réaction sonochimique à l'énergie ultrasonore utilisée pour l'induire.

Plusieurs méthodes indirectes sont utilisées pour estimer l'efficacité sonochimique d'un réacteur ultrasonore. Parmi elles, la mesure de la puissance électrique délivrée par le générateur, la mesure de la pression acoustique par hydrophone et la méthode calorimétrique [3, 7, 8]. Cette dernière est la plus couramment utilisée en sonochimie pour évaluer la puissance acoustique dissipée dans les sonoréacteurs.

Les dosimétries chimiques permettent de quantifier directement l'efficacité de production des espèces oxydantes [7, 8]. Elles sont basées sur des réactions chimiques telles que l'oxydation de l'ion iodure en iode dans le cas de la dosimétrie KI...etc.

Dans la première partie de ce chapitre, la méthode calorimétrique et la dosimétrie KI sont utilisées pour quantifier la production des espèces oxydantes produites par un sonoréacteur opérant à trois fréquences différentes : 20, 40 et 60 kHz. L'influence des différents paramètres opératoires tels que la puissance et la fréquence des ultrasons sur la formation des espèces oxydantes est examinée.

L'objectif principal de la deuxième partie de ce travail est l'étude de l'élimination d'un colorant par sonochimie et sonosorption, du bleu de crésyle brillant, en solution aqueuse par des ultrasons de base fréquence (20, 40 et 60 kHz). Le bleu de crésyle brillant a été choisi comme composé modèle. Les investigations ont porté dans un premier temps sur l'effet des principaux paramètres expérimentaux à savoir la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique et la fréquence sur la dégradation sonolytique du bleu de crésyle brillant. Cette partie est divisée en trois : la dégradation de BBC, la sonosorption de BBC et la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique.

## **II.1. Caractérisation du sonoréacteur**

### **II.1.1. Matériel et méthodes**

#### **II.1.1.1. Réactifs**

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

- ✓ Iodure de potassium (pureté 99 % ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.

#### **II.1.1.2. Appareillages**

L'appareil utilisé dans ce travail est un réacteur à double enveloppe en verre de 1700 mL de capacité. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution à l'aide d'un transducteur (diamètre de la surface active 10 cm) opérant à des fréquences de 20, 40 et 60 kHz. Le générateur qui alimente le transducteur multifréquence fonctionne à différentes puissances électriques. La température dans le réacteur est maintenue constante par circulation d'eau dans la double enveloppe. Les puissances acoustiques dissipées dans le réacteur sont déterminées par la méthode calorimétrique.

Pour les différentes dosimétries, la mesure de la concentration des espèces produites au cours de la sonolyse est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

### II.1.1.3. Méthodes

Les expériences conduites pour quantifier la production des espèces oxydantes sont réalisées par irradiation d'un volume de 300 mL d'une solution aqueuse (eau distillée, solution de KI) dans le réacteur ultrasonore.

Pour la dosimétrie KI, les solutions sont préparées par dissolution de KI dans l'eau distillée à une concentration de 0,1 M. L'application des ultrasons à une solution de KI conduit à la formation de  $I_3^-$ . L'absorbance des ions  $I_3^-$  formés au cours de la sonolyse est mesurée à 353 nm ( $\epsilon = 26300$  L/mol cm) [7, 9, 10, 11].

### II.1.2. Résultats et discussion

#### II.1.2.1. Méthode calorimétrique

L'intensité ultrasonore peut être mesurée par diverses méthodes (physiques ou chimiques) qui diffèrent selon l'effet à mesurer (effet global ou local). La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu réactionnel est réalisée à l'aide de la méthode calorimétrique globale [9, 12, 13]. La calorimétrie est réalisée en régime transitoire plutôt qu'en régime stationnaire. Lors de la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide, une fraction de l'énergie fournie au système est dissipée dans le milieu sous forme de chaleur. Il en résulte une élévation de la température du milieu. La calorimétrie consiste à mesurer l'échauffement global de la solution (eau distillée) pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu. Ce phénomène est classiquement utilisé pour quantifier la puissance acoustique transmise au milieu [2, 9, 14]. Cette méthode permet de comparer les activités ultrasonores aux différentes puissances et fréquences envisagées.

Un thermocouple plongé dans la solution permet de suivre l'évolution de la température en fonction du temps de sonolyse, et pour chaque mesure, le positionnement de la sonde de température dans le réacteur a été conservé. Un volume d'eau distillée (300 mL) égal au volume utilisé pour les manipulations de dégradation a été employé. La double enveloppe du réacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. L'évolution de la température en fonction du temps est enregistrée pendant 5 minutes pour une puissance électrique fixe a été répétée trois fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. L'évolution de la température en fonction du temps est linéaire lors des premières minutes de l'irradiation ultrasonore. La puissance acoustique dissipée est obtenue à l'aide de l'équation suivante [9] :

$$P_{ac} = m C_p (dT/dt)_{t \rightarrow 0} \quad (\text{II-4})$$

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

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

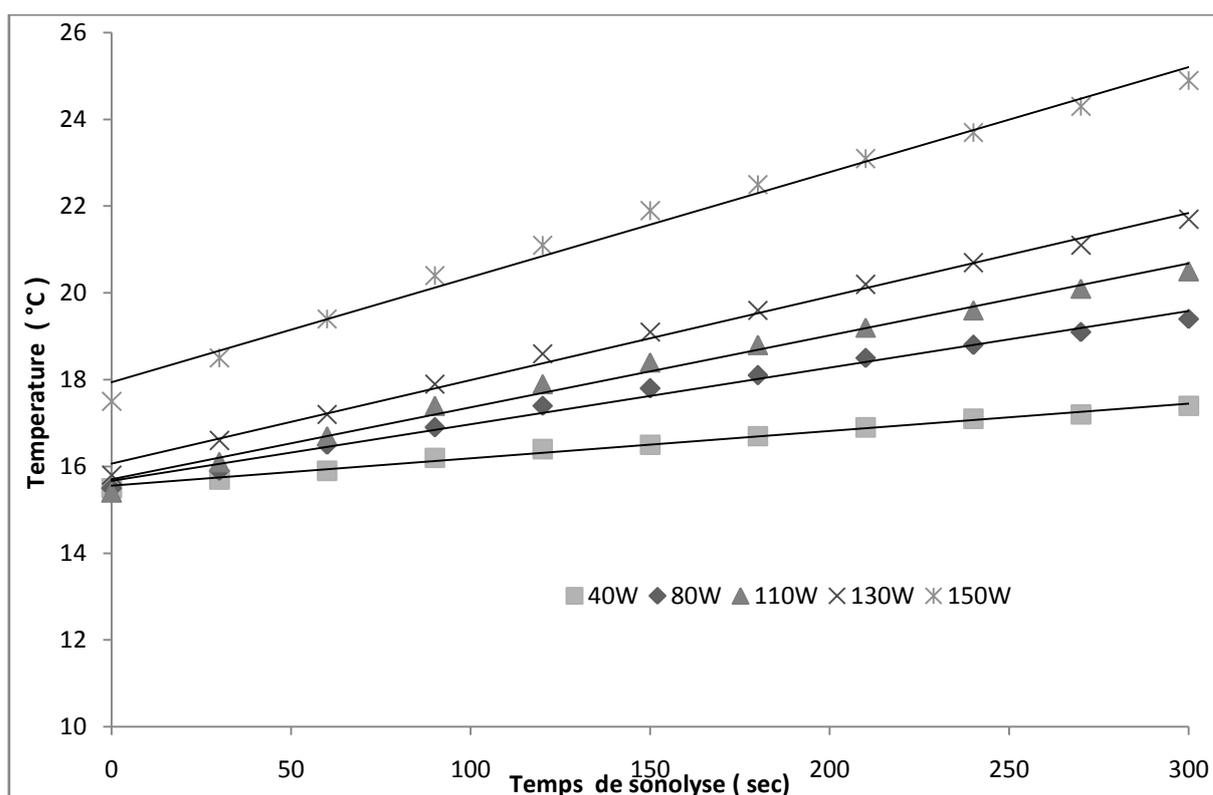
$C_p$  : capacité calorifique massique de l'eau (J/g K) qui est égale à 4,18

$T$  : température du milieu (K)

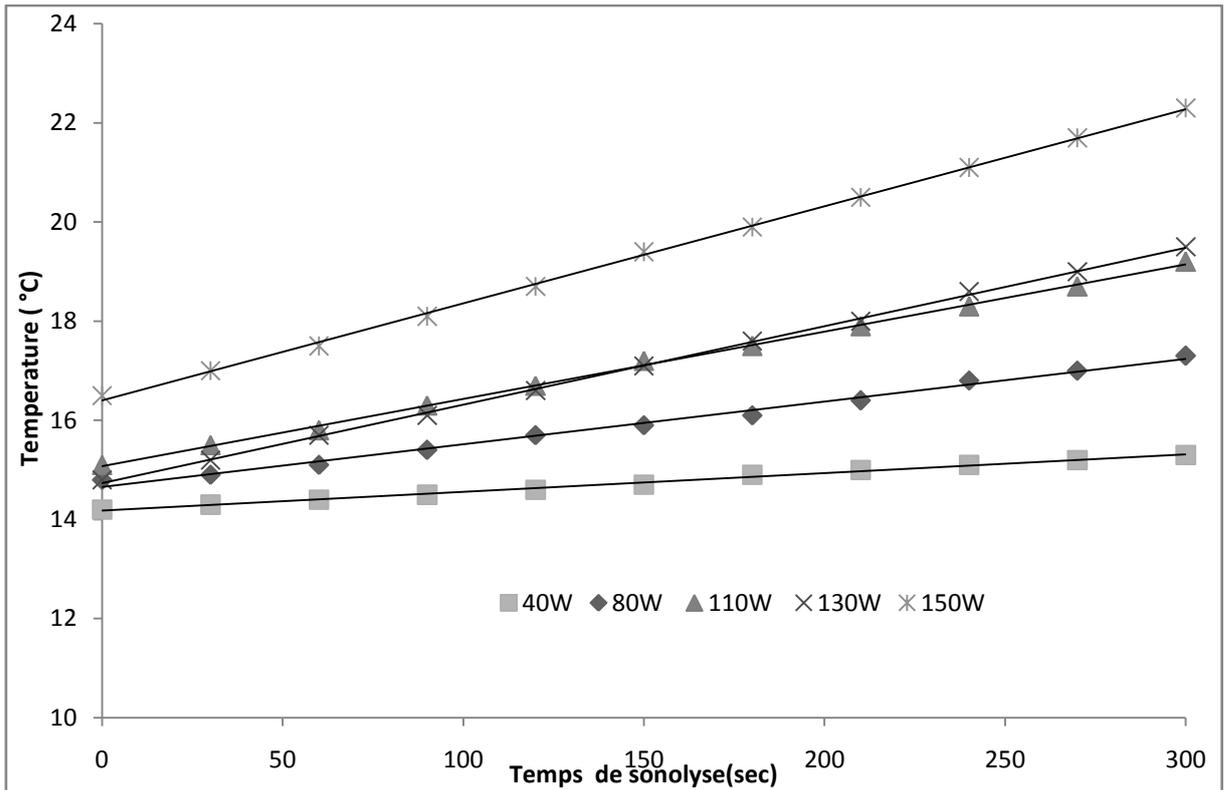
$t$  : temps (s)

$(dT/dt)$  : la pente de la courbe donnant la variation de la température du milieu en fonction du temps.

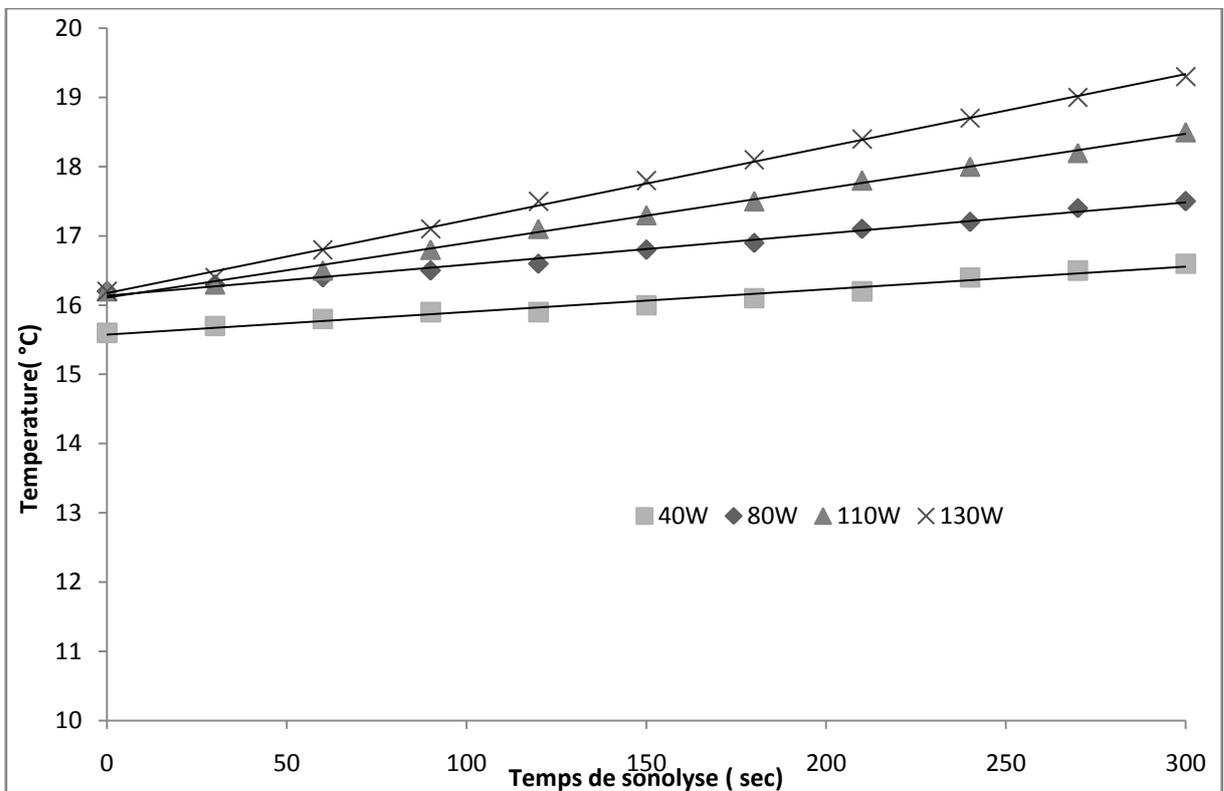
Pour différentes fréquences (20, 40 et 60 kHz), les résultats obtenus, présentés sur les Figures II.1, II.2 et II.3 montrent que l'évolution de la température lors des premières minutes est linéaire en fonction du temps de sonolyse pour différents puissance examinées.



**Figure II.1.** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$ ).

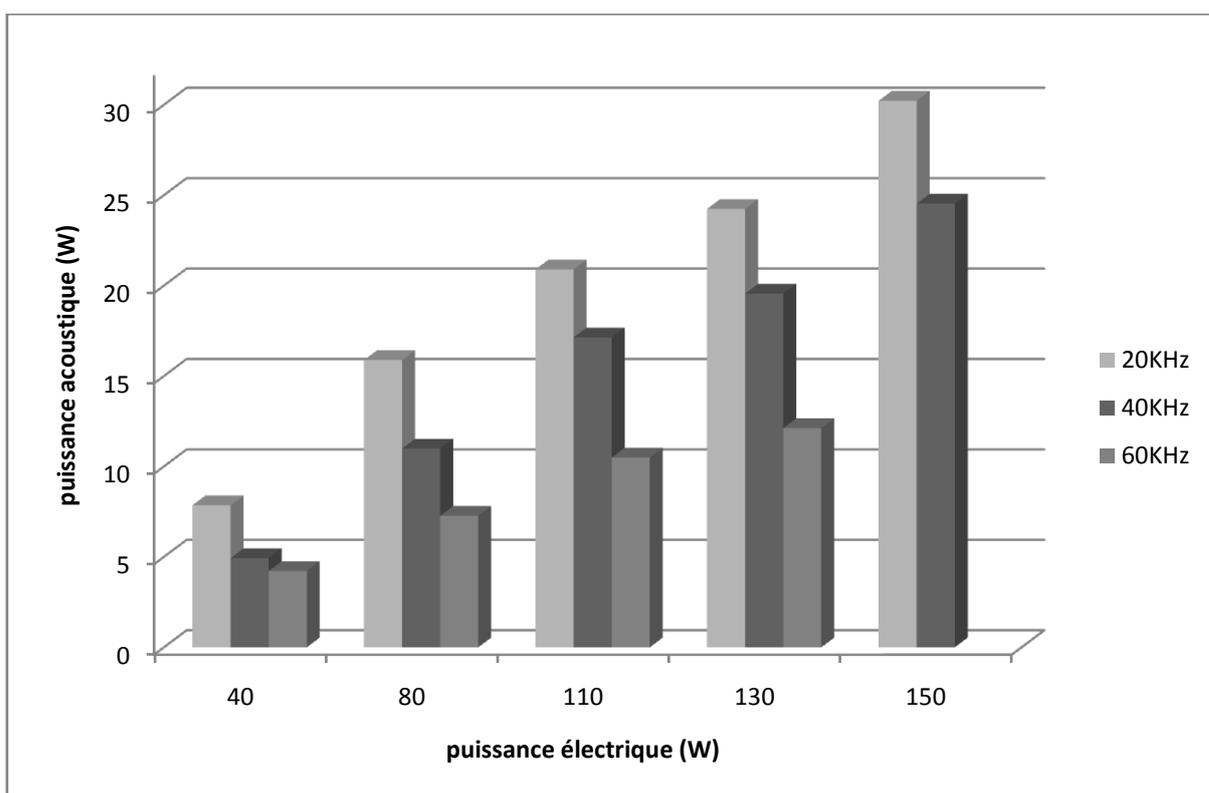


**Figure II.2.** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions : V = 300 mL ; f = 40 kHz).



**Figure II.3.** Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions : V = 300 mL ; f = 60 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. Il ressort de la Figure II.4 que la puissance acoustique délivrée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur et inversement proportionnelle à la fréquence.



**Figure II.4.** Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur (conditions : V = 300 mL ; f = 20, 40 et 60 kHz).

### II.1.2.2. Dosimétrie KI

La dosimétrie KI est l'une des méthodes utilisées pour quantifier la production du sonoréacteur en espèce oxydantes nécessaires pour la dégradation des polluants. Dans cette dosimétrie, 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 [9, 15]. La formation des ions  $\text{I}_3^-$  au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivante [25] :





Toutes les expériences réalisées dans cette partie ont montré que la concentration de  $\text{I}_3^-$  évolue de manière linéaire avec le temps durant 30 minutes de sonolyse. Dans cette étude, seules les vitesses de production de  $\text{I}_3^-$  sont utilisées pour exprimer les résultats obtenus par les différentes expériences. La température de la solution de KI maintenue constante à 25°C par circulation d'eau dans la double enveloppe.

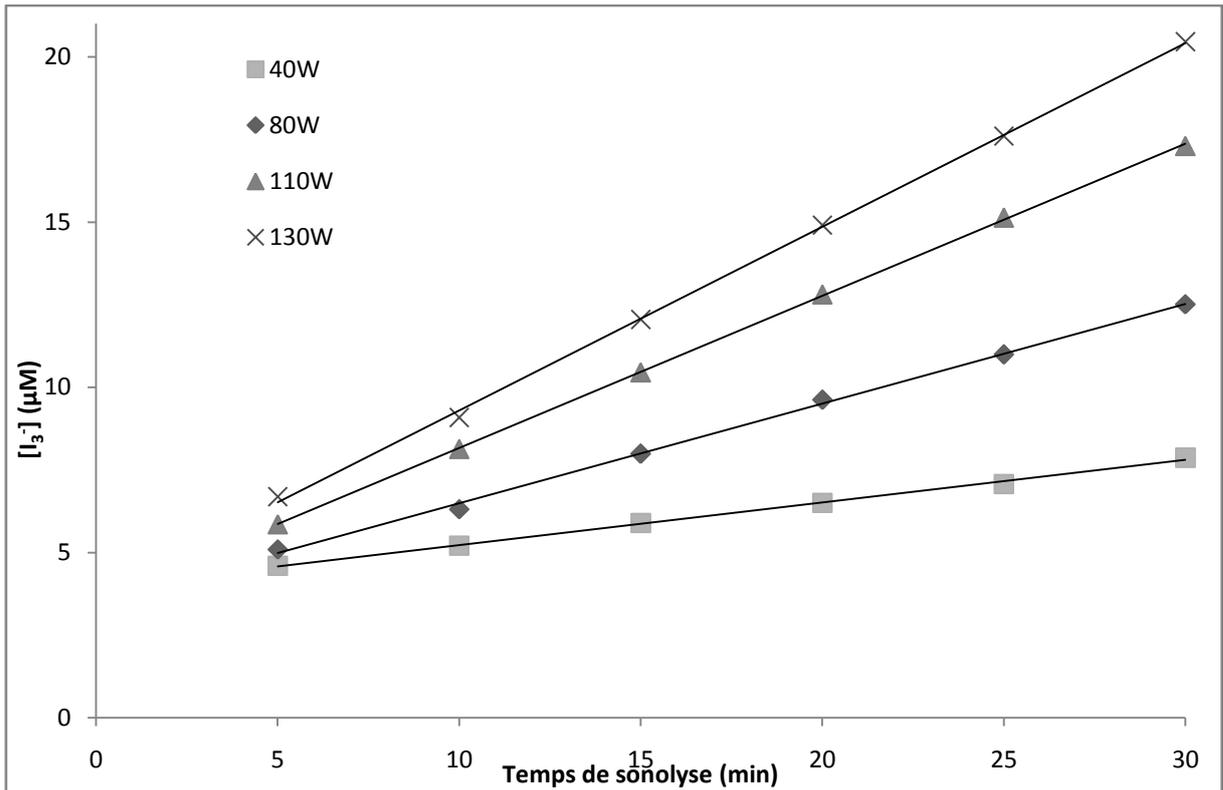
### II.1.2.2.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie KI

L'effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie KI est examiné. Un volume de 300 mL d'une solution de KI (0,1 M) à une température de 25 °C est irradié par ultrasons pendant 30 minutes en utilisant trois fréquences (20, 40 et 60 kHz) et quatre puissances électriques (40, 80, 110 et 130 W).

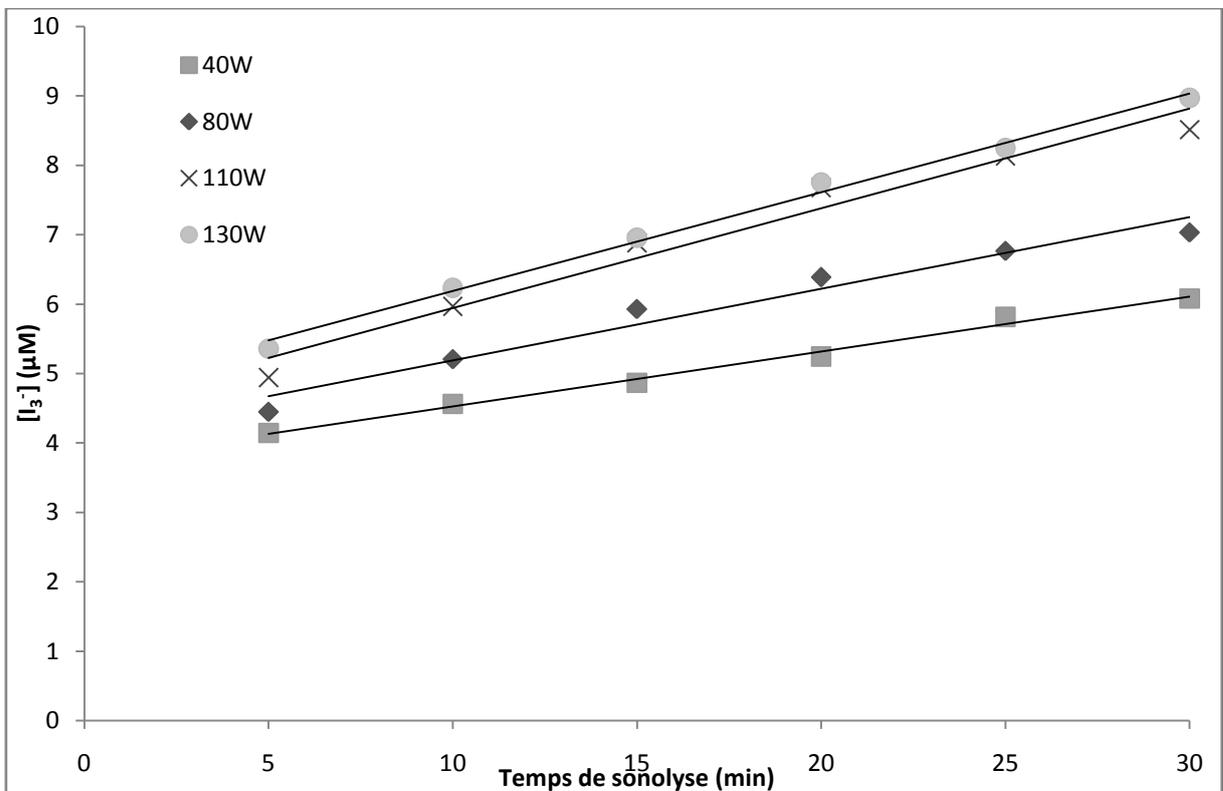
Les résultats obtenus, pour une fréquence de 20 kHz à diverses puissances électriques, présentés sur la Figure II.5, montrent que la production de triiodure augmente avec l'augmentation de la puissance électrique imposée par le générateur. Conformément aux résultats de la littérature [9, 16, 17], la vitesse de production de  $\text{I}_3^-$  augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de production de  $\text{I}_3^-$  augmente par un facteur de 4,2 (de 0,13 à 0,55  $\mu\text{M}/\text{min}$ ) lorsque la puissance acoustique passe de 7,85 à 24,2 W. L'augmentation de la vitesse de formation de  $\text{I}_3^-$  avec la puissance acoustique peut être expliquée par l'augmentation du nombre de bulles de cavitation [9, 13]. Lorsque la puissance acoustique augmente, l'énergie acoustique transmise au réacteur augmente [9, 18]. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles de cavitation s'effectuent rapidement, et une concentration élevée des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est engendrée dans la solution de KI permettant ainsi l'amélioration de la vitesse d'oxydation des ions  $\text{I}^-$  pour former les ions  $\text{I}_3^-$  [9, 18,19]. Mais cette concentration des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  reste faible dans le domaine d'ultrasons à base fréquence par rapport à la haute fréquence.

Les Figures II.6 et II.7 présentent la quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation à divers puissances électriques imposée par le générateur à une fréquence égale à 40 kHz et 60 kHz respectivement. Les résultats obtenus montrent que la quantité de triiodure produite est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur.

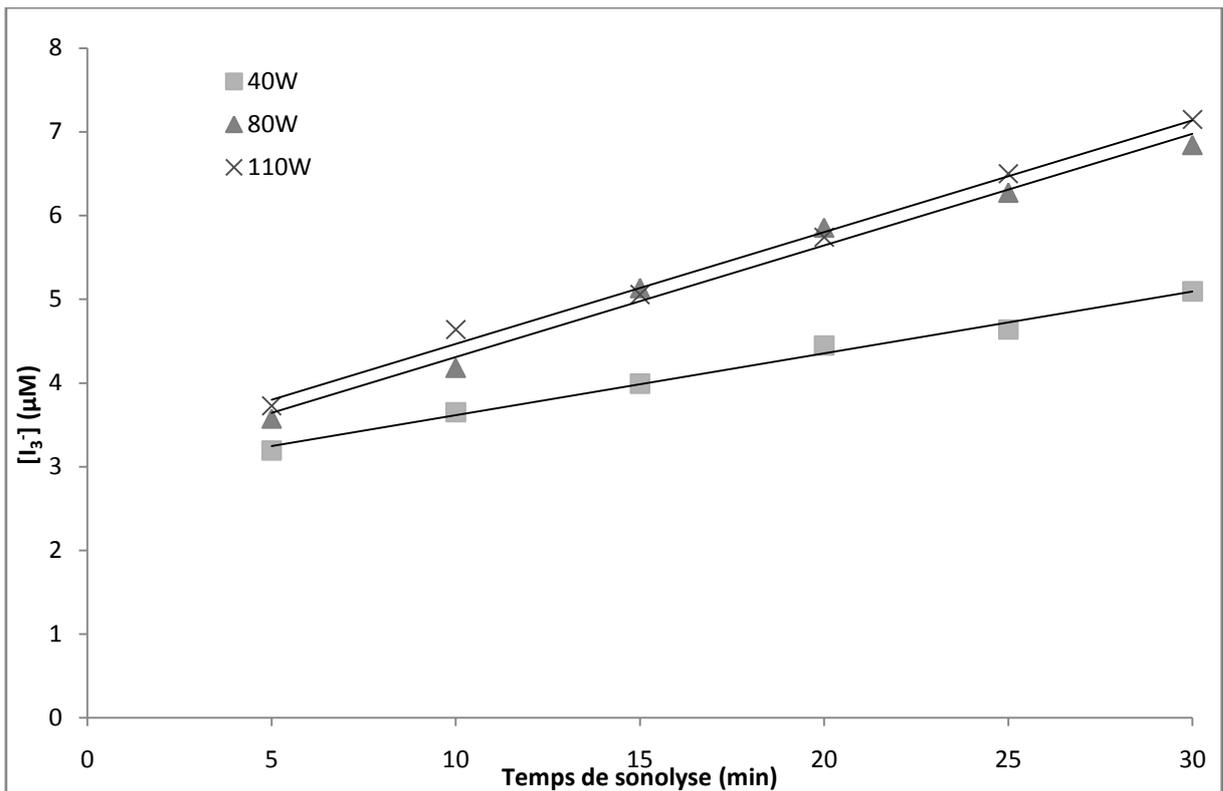
En comparant les résultats des Figures II.5, II.6 et II.7, on peut constater que la quantité de triiodure produite à 20 kHz est supérieure à celles produites à 40 et 60 kHz.



**Figure II.5.** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (Conditions :  $[KI] = 0,1 M$  ; volume = 300 mL ; fréquence = 20 kHz ;  $T = 25 \pm 2$  °C).



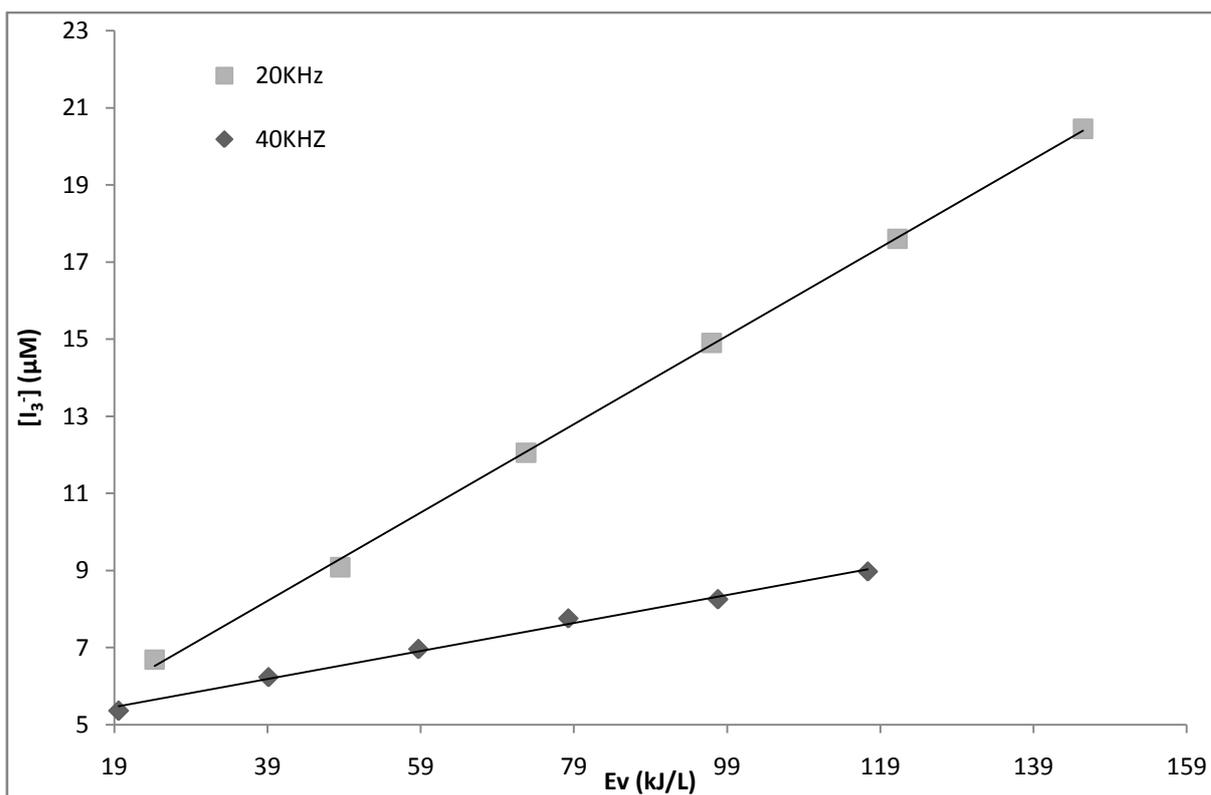
**Figure II.6.** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (Conditions :  $[KI] = 0,1 M$  ; volume = 300 mL ; fréquence = 40 kHz ;  $T = 25 \pm 2$  °C).



**Figure II.7.** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (Conditions :  $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$  ; volume = 300 mL ; fréquence = 60 kHz ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### II.1.2.2.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI

L'effet de la fréquence sur la dosimétrie KI est examiné. Un volume de 300 mL d'une solution de KI (0,1 M) à une température de 25 °C, est irradié par ultrasons pendant 30 minutes en utilisant trois fréquences : 20, 40 et 60 kHz. Les résultats obtenus sont présentés en terme de quantité de triiodure produite en fonction de l'énergie volumique. La Figure II.8 montre qu'à 20 kHz la quantité de triiodure formée est meilleure que celle obtenue à 40 kHz. Pour une énergie volumique donnée, la quantité de triiodure formé à 20 kHz est plus importante que celle formée à 40 kHz. Pour une énergie volumique de 119 kJ/L, l'augmentation de la fréquence de 20 kHz à 40 kHz engendre une diminution de la quantité de  $I_3^-$  formé de 17 à 8  $\mu\text{M}$ . Ces résultats peuvent être une conséquence de deux principaux facteurs qui sont affectés par la variation de la fréquence ultrasonore : le rendement d'une bulle unique et le nombre des bulles actives.



**Figure II.8.** Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI (conditions :  $V = 300$  mL ;  $[KI] = 0,1$  M ;  $P_{\text{elec}} = 130$  W ;  $T = 25 \pm 2$  °C).

## II.2. Elimination du bleu de crésyle brillant par sonochimie et sonosorption

### II.2.1. Matériels et méthodes

#### II.2.1.1. Réactifs

La préparation de toutes les solutions est réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés sont utilisés sans purification préalable.

- ✓ Bleu de crésyle brillant (abréviation : BBC ; formule moléculaire :  $C_{17}H_{20}N_3O.Cl$  ; poids moléculaire : 317,81 g/mol) : produit de Sigma.
- ✓ iodate de potassium (pureté 99 % ; formule moléculaire :  $KIO_3$  ; poids moléculaire : 214 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.

#### II.2.1.2. Sorbants

- ✓ Les noyaux des nêfles du Japon.
- ✓ Les feuilles d'olivier.
- ✓ Sable.
- ✓ Un aluminosilicate.

Les noyaux des nèfles du Japon et les feuilles d'olivier ont été broyés puis tamisés, ensuite ils ont été lavés et séchés dans une étuve à une température de 50 °C.

L'aluminosilicate est lavé avec l'eau distillée jusqu'à cette eau reste cristalline, puis séchés dans une étuve à une température de 50 °C.

### **II.2.1.3. Appareillage**

Toutes les expériences de la dégradation sonochimique de BBC sont réalisées dans le réacteur ultrasonore multifréquence. Les puissances acoustiques dissipées dans la solution ont été évaluées par la méthode calorimétrique.

### **II.2.1.4. Méthodes**

Les expériences de la dégradation de BBC sont réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution est maintenue constante à 25 °C par circulation d'eau dans la double enveloppe. La concentration de BBC au cours de la sonolyse est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 628 nm, une cuve en verre de 1 cm de trajet optique est utilisée.

## **II.2.2. Résultats et discussion**

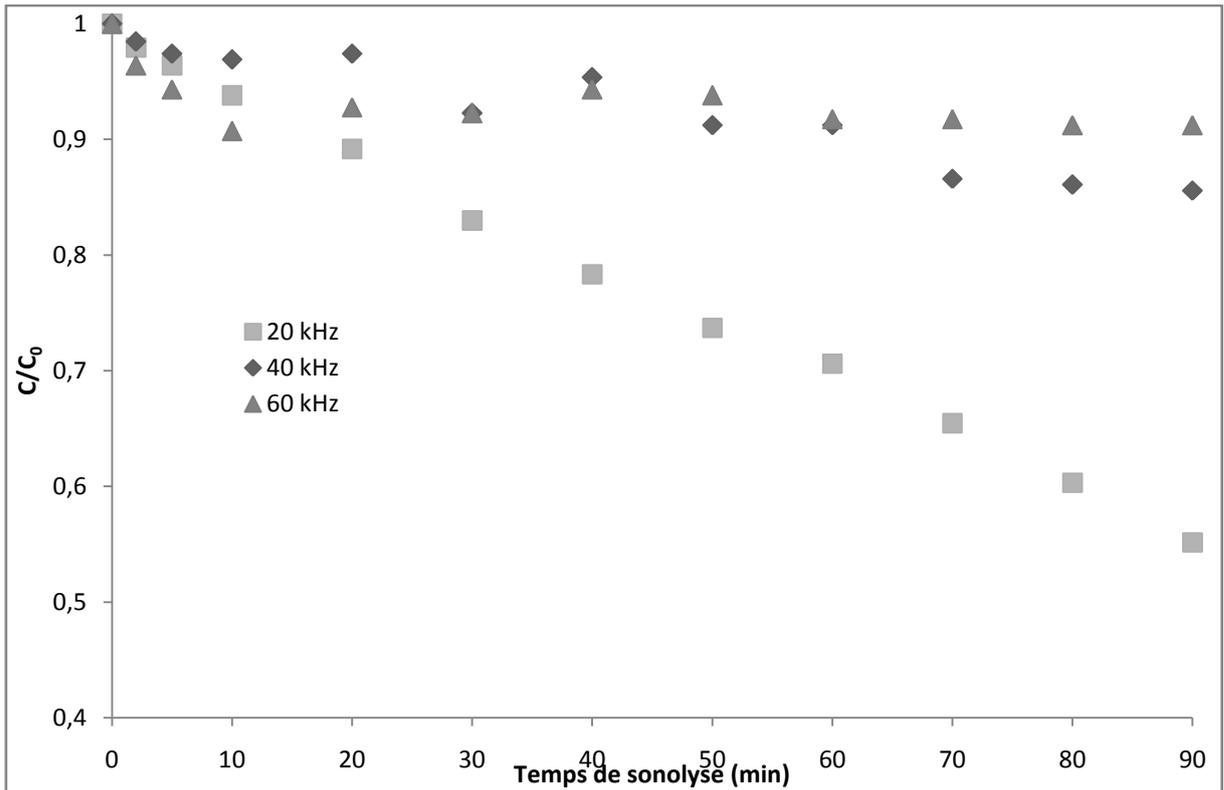
### **II.2.2.1. Dégradation sonochimique du bleu de crésyle brillant**

#### **II.2.2.1.1. Effet de la fréquence**

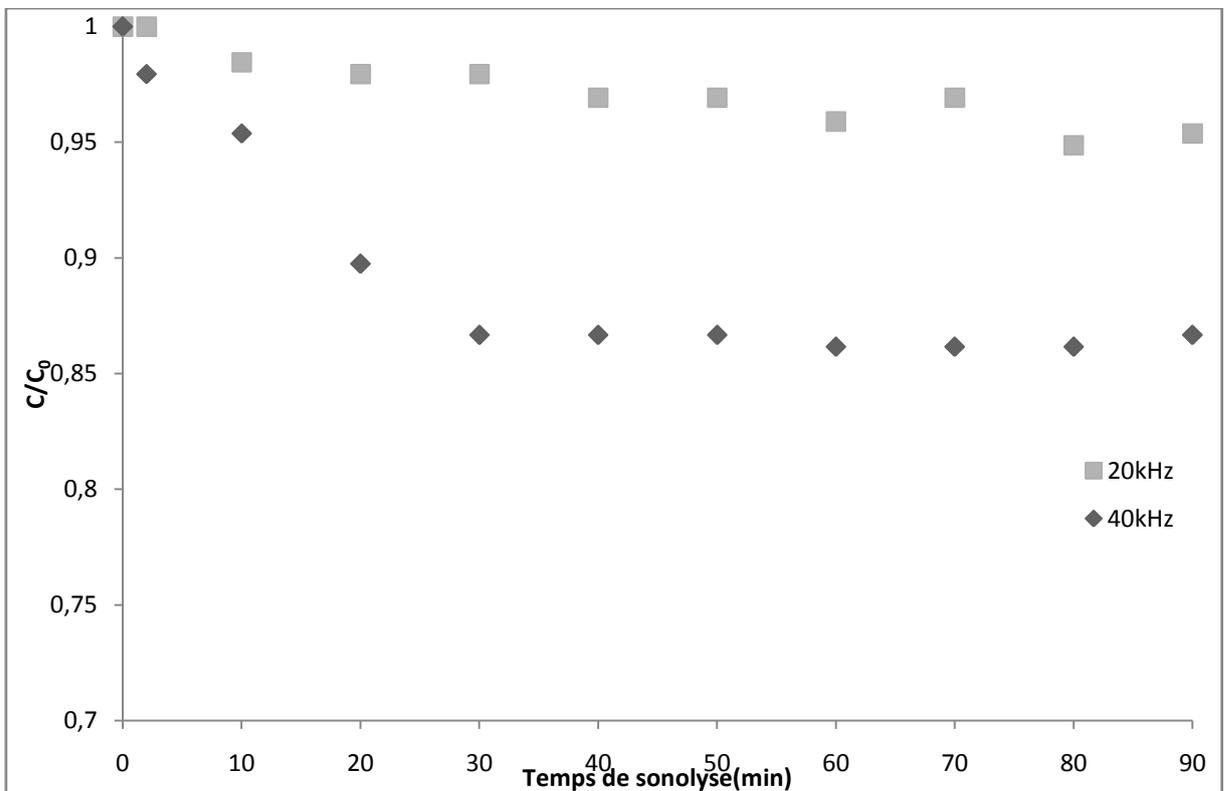
L'influence de la fréquence des irradiations ultrasonores sur la dégradation de la BBC est examinée. Un volume de 300 mL de BBC à 2, 10 et 20 mg/L est irradié pendant 90 minutes en utilisant trois fréquences (20, 40 et 60 kHz) et deux puissances électriques (130 et 60 W).

La Figure II.9 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de 2 mg/L de BBC avec une puissance électrique imposée par le générateur de 130 W. Les résultats obtenus montrent que la dégradation sonochimique de BBC à 20 kHz est meilleure que celles obtenues à 40 et 60 kHz. C'est-à-dire le procédé de dégradation est moins efficace lors de l'augmentation de la fréquence.

La Figure II.10 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de 2 mg/L de BBC avec une puissance électrique imposée par le générateur fixée à 60 W. Les résultats obtenus montrent que la dégradation sonochimique de BBC à 40 kHz est meilleure que celle obtenue à 20 kHz.



**Figure II.9.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 2$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $P_{\text{elec}} = 130$  W).



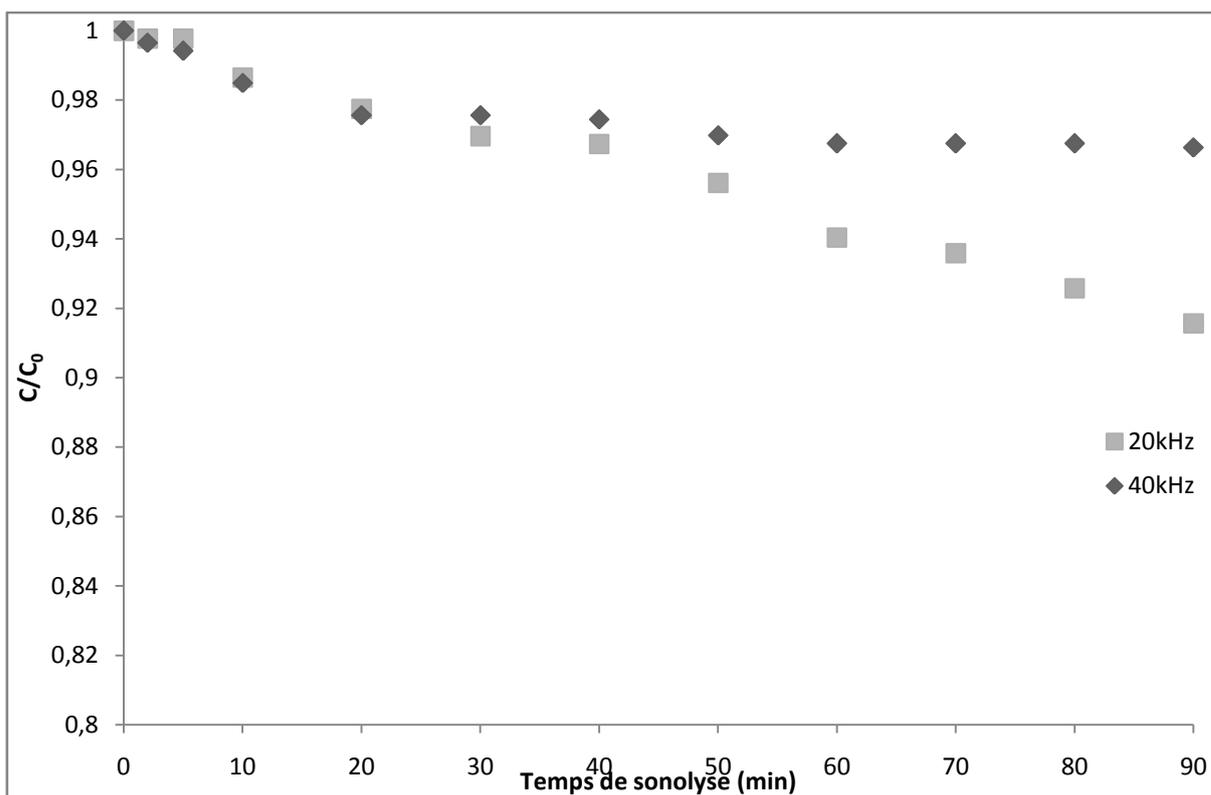
**Figure II.10.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 2$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $P_{\text{elec}} = 60$  W).

La Figure II.11 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de 10 mg/L de BBC pour une puissance électrique imposée par le générateur de 60 W. Les résultats obtenus montrent que le procédé de dégradation est moins efficace pour la fréquence la plus élevée.

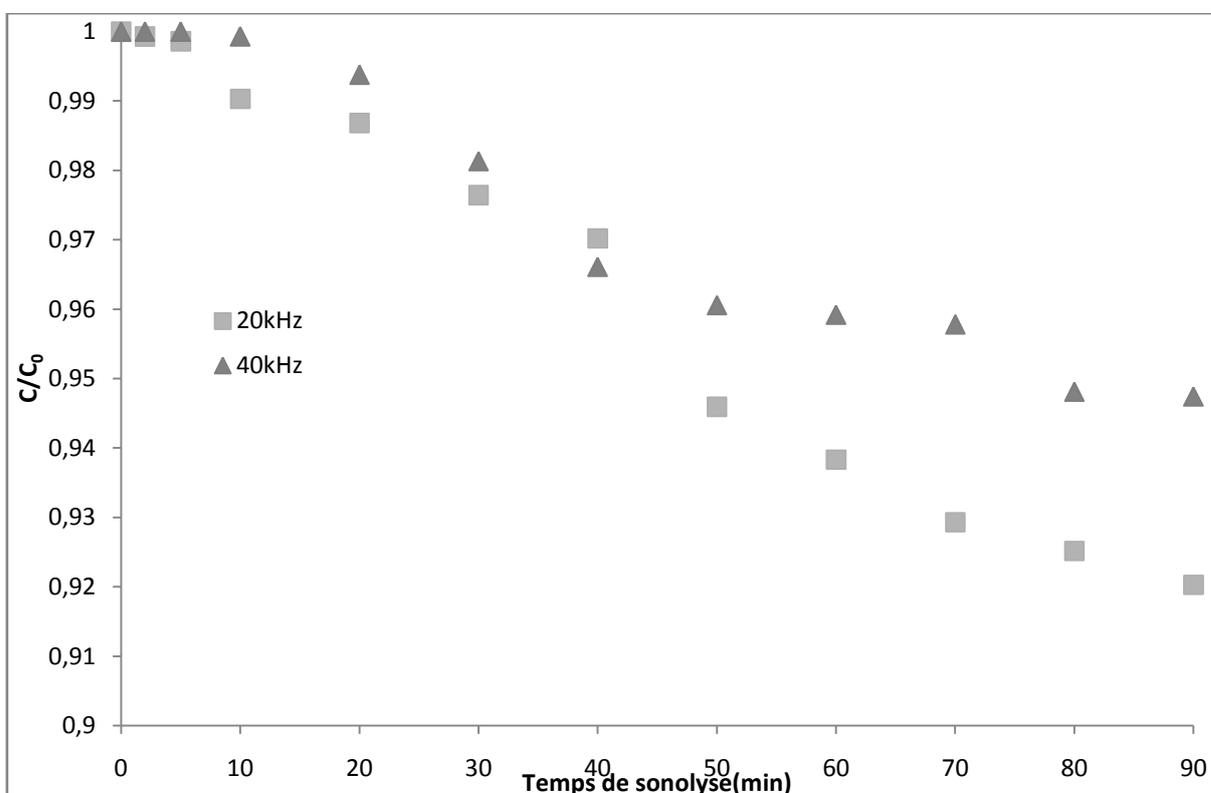
La Figure II.12 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de 20 mg/L de BBC pour une puissance électrique imposée par le générateur fixée à 60 W. Les résultats obtenus montrent que le procédé de dégradation est plus efficace à 20 kHz.

La Figure II.13 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de 2 mg/L de BBC à une puissance électrique imposée par le générateur de 130W. Les résultats obtenus montrent que la dégradation sonochimique de BBC à 20 kHz est meilleure que celles obtenues à 40 et 60 kHz.

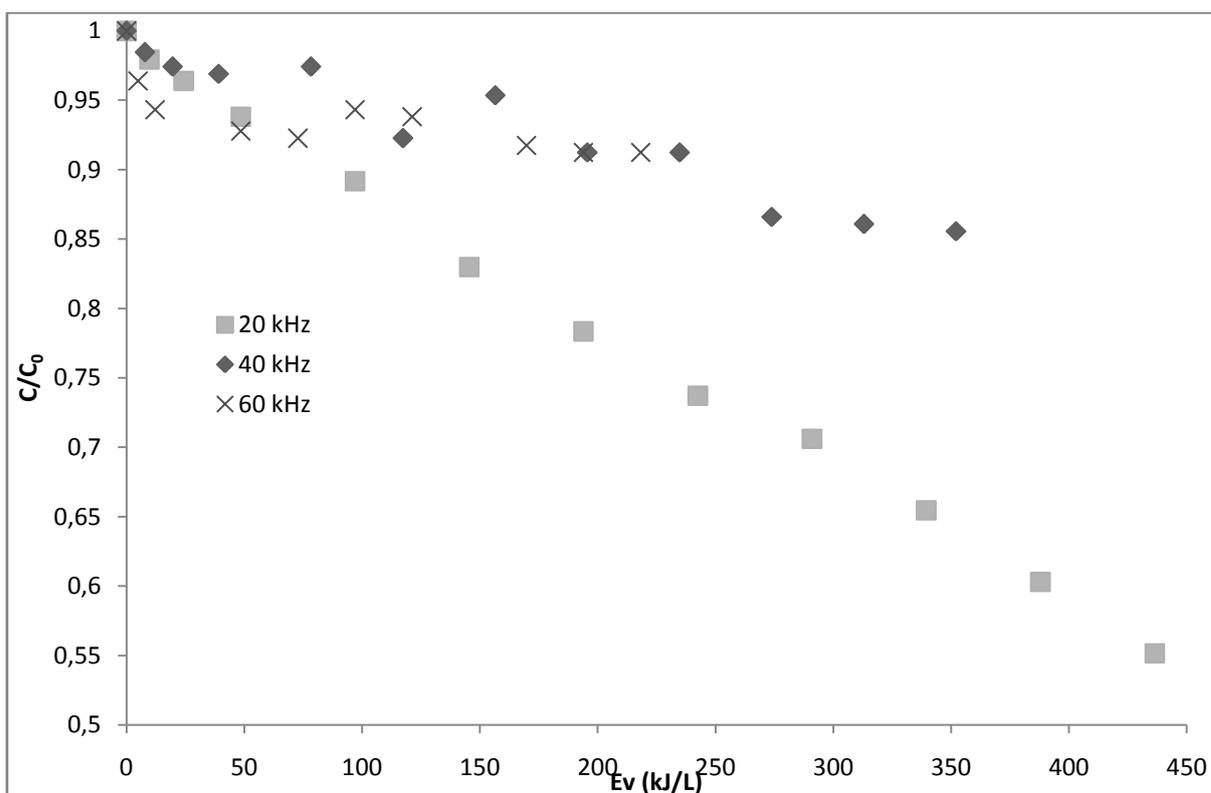
Les résultats obtenus peuvent être une conséquence de deux principaux facteurs qui sont affectés par la variation de la fréquence ultrasonore : le rendement d'une bulle unique et le nombre de bulles actives. Par conséquent, l'implosion sera plus forte et génère des températures plus élevées, ce qui accélère la dissociation des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène en radicaux libres et atomes. De plus, à des fréquences plus élevées, le temps d'effondrement des bulles est plus court. Dans cette situation, le système de réactions dans une bulle n'a pas assez de temps pour évoluer et par la suite convertir les molécules de réactif en radicaux libres et atomes. Par conséquent, la diminution de la température à l'intérieur de la bulle et du temps d'effondrement avec l'augmentation de la fréquence entraîne une dissociation plus faible des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène, ce qui diminue la vitesse de production des radicaux hydroxyles dans la bulle. Cependant, l'augmentation du nombre de bulles ne peut pas compenser le faible rendement de production des espèces oxydantes d'une bulle unique à des fréquences plus élevées, ce qui se traduit par des vitesses de formation de peroxyde d'hydrogène plus faibles aux fréquences élevées [9, 20].



**Figure II.11.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 10$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $P_{\text{élec}} = 60$  W).



**Figure II.12.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 20$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $P_{\text{élec}} = 60$  W).

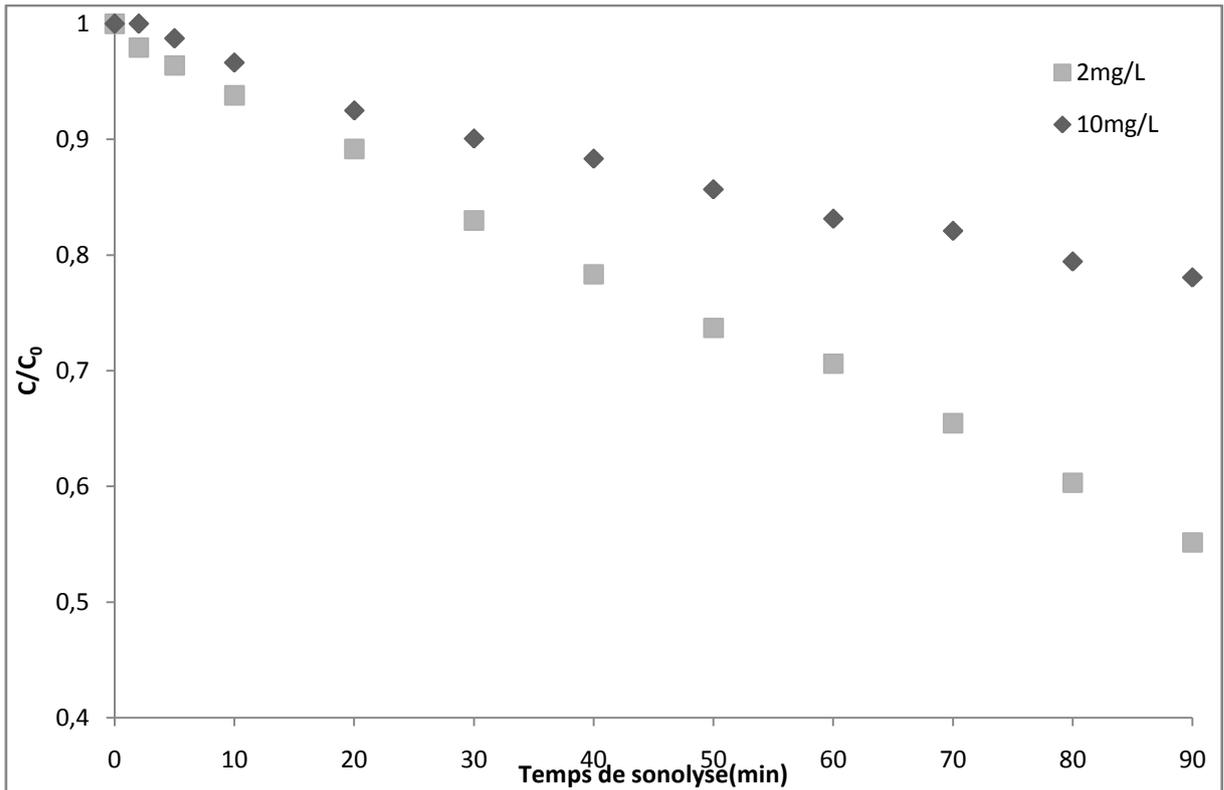


**Figure II.13.** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation sonochimique de BBC (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 2$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $P_{\text{elec}} = 130$  W).

#### II.2.2.1.2. Effet de la concentration initiale de BBC

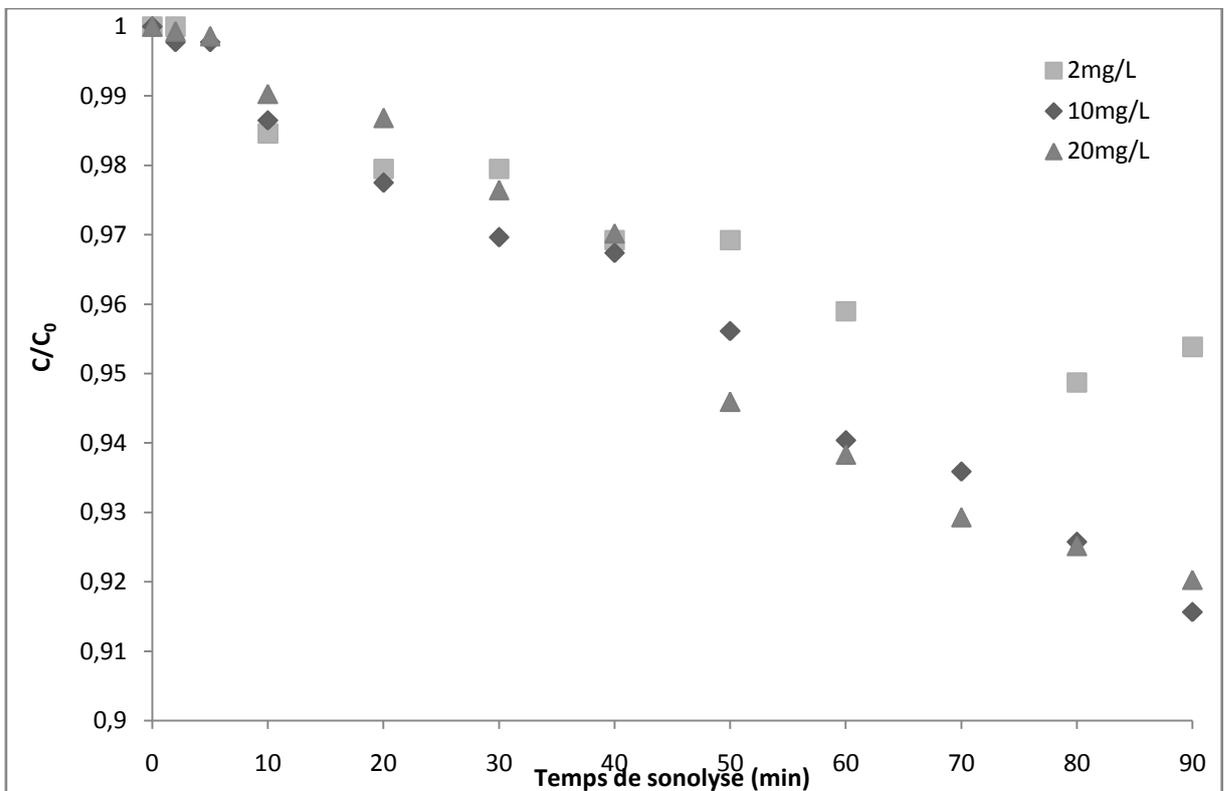
Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore, 300 mL de solution de BBC ont été irradiés pendant 90 minutes à une fréquence égale à 20 kHz et une puissance électrique imposée par le générateur égale à 130 W. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure II.14, montrent que le pourcentage d'enlèvement de BBC diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

La Figure II.15 présente l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore à 20 kHz et 60 W. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'enlèvement de BBC est moins remarquable lors de l'augmentation de la concentration initiale du colorant.



**Figure II.14.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de dégradation

(conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 130 \text{ W}$ ).

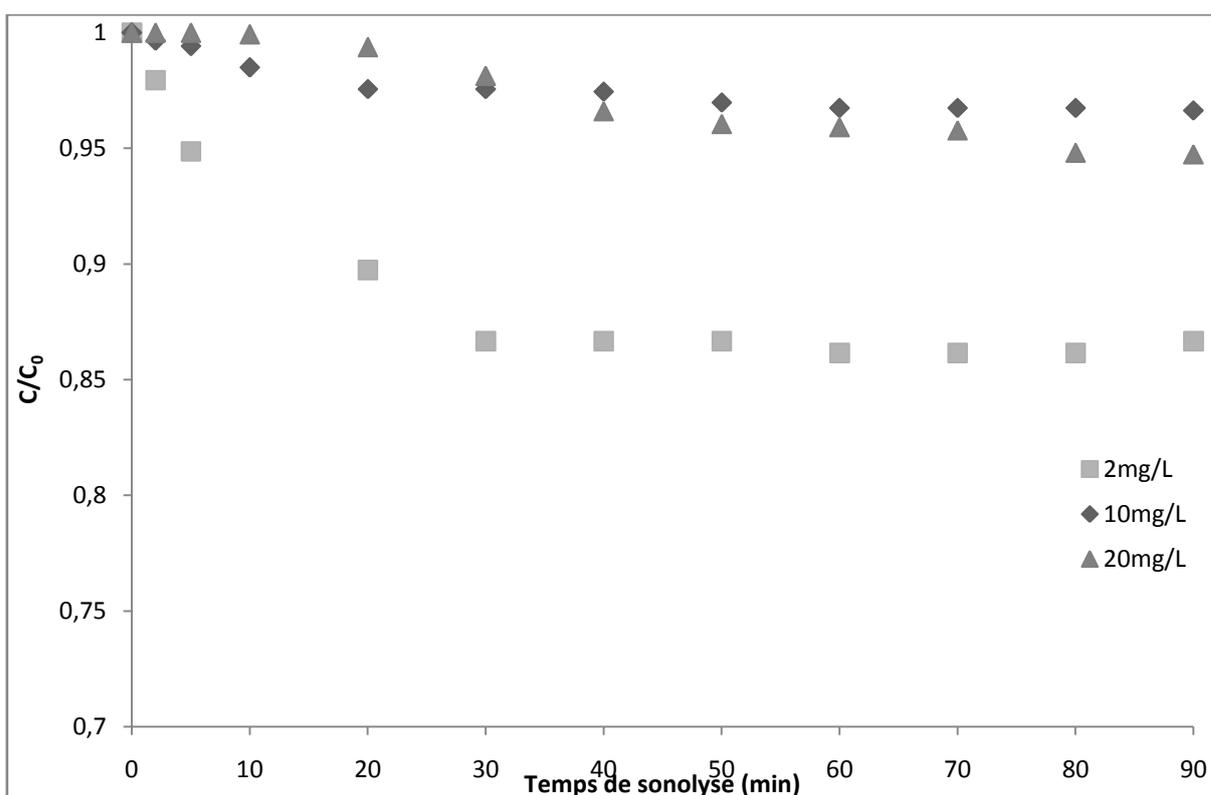


**Figure II.15.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de dégradation

(conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

La Figure II.16 présente l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore à 40 kHz et 60 W. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'enlèvement de BBC diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

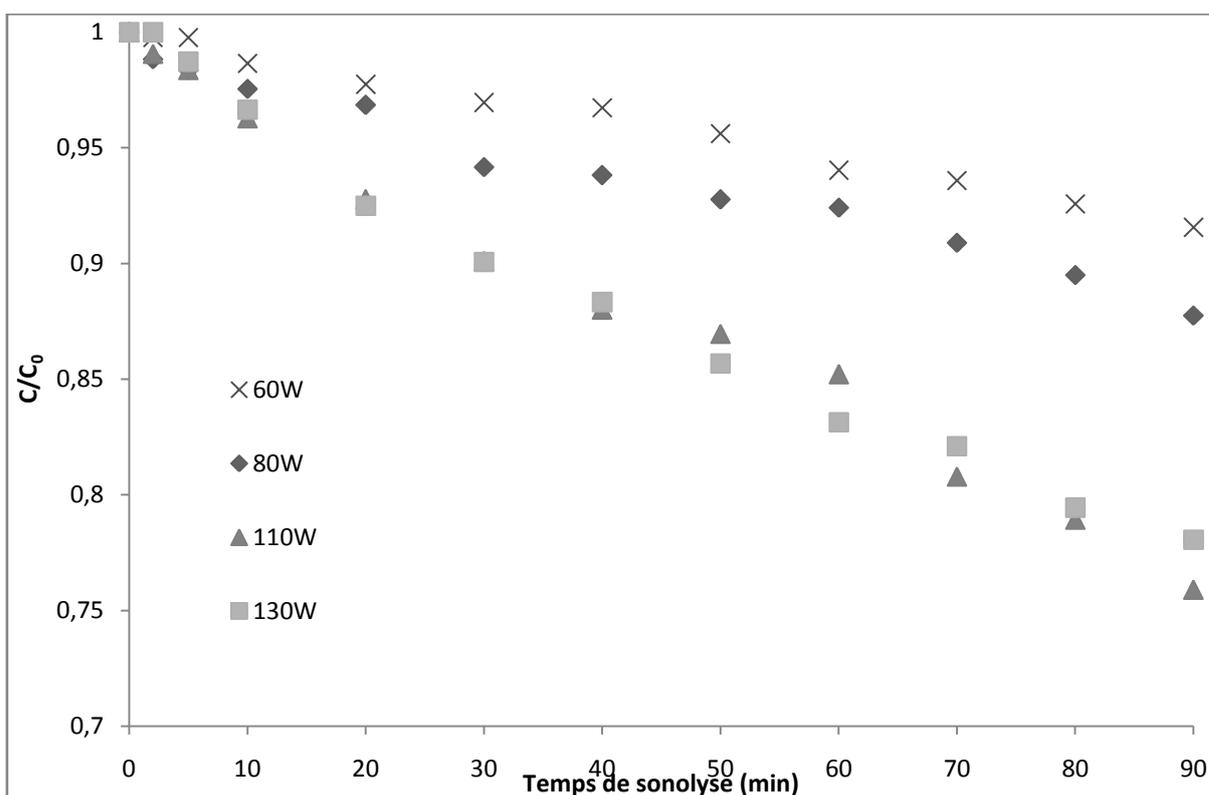
Le faible pourcentage d'enlèvement de BBC aux concentrations élevées est attribué à la compétition entre les molécules de BBC et/ou les produits intermédiaires formés durant le traitement ultrasonore. Le BBC et ses produits de dégradation vont entrer en compétition pour réagir avec les radicaux hydroxyles générés dans la bulle de cavitation. La quantité de produits intermédiaires de dégradation formés est proportionnelle à la concentration initiale du colorant [9]. Ainsi, la diminution de l'efficacité de dégradation est probablement la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec la concentration initiale de BBC.



**Figure II.16.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de dégradation (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 40 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

### II.2.2.1.3. Effet de la puissance acoustique sur la dégradation de BBC

La puissance ultrasonore est un paramètre important qui influence l'activité de la cavitation et donc la vitesse de la dégradation. L'oxydation sonolytique de BBC à 10 mg/L a été effectuée à différentes puissances électriques (60 à 130 W) à 20 kHz. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.17.



**Figure II.17.** Effet de la puissance électrique sur la cinétique de dégradation de BBC

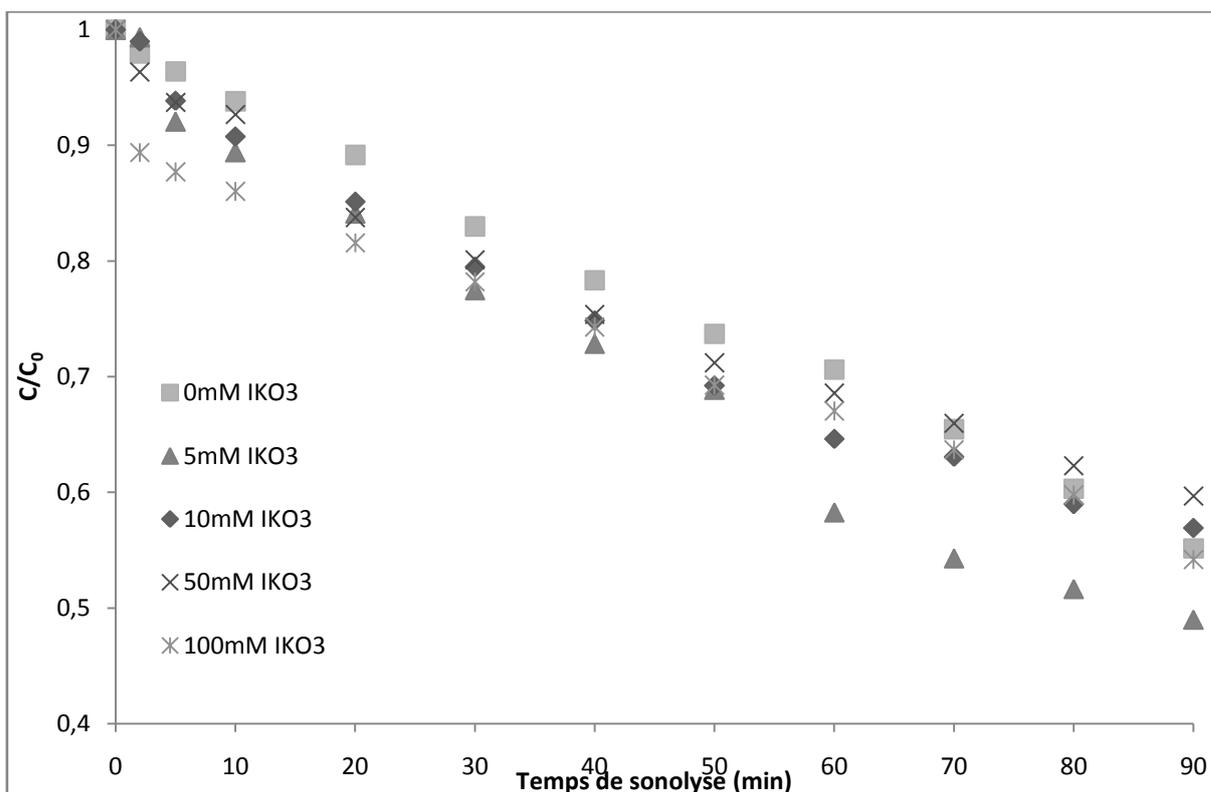
(conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$ ).

Les résultats de la Figure II.17 montrent que le pourcentage d'enlèvement de BBC augmente avec l'augmentation de la puissance électrique imposée par le générateur. L'accélération de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la puissance acoustique peut s'expliquer par l'intensité ultrasonore. L'intensité ultrasonore est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante. Lorsque la puissance augmente, l'intensité augmente aussi. L'augmentation de l'intensité permet d'augmenter l'amplitude acoustique. La durée de l'implosion, la température et la pression générées augmentent avec l'amplitude, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée. Il en

résulte une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion lorsque l'intensité augmente. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées. Lorsque la puissance augmente, une importante énergie acoustique est transmise à la solution. En raison de cette énergie, le nombre de bulles de cavitation augmente entraînant une production importante des radicaux hydroxyles. Ces radicaux vont réagir avec les molécules du colorant, et la vitesse de cette réaction se trouve accélérée lorsque la puissance acoustique augmente. Aussi, l'abaissement du seuil de cavitation avec l'augmentation de la puissance acoustique est un autre facteur qui facilite la cavitation et améliore la qualité de l'effondrement des bulles de cavitation [21, 22].

#### II.2.2.1.4. Effet de l'addition de iodate de potassium

L'effet des ions iodate sur la cinétique de dégradation de BBC est examiné. Les résultats obtenus, illustrés sur la Figure II.18, montrent que l'iodate de potassium n'a aucune influence notable sur la dégradation de BBC.

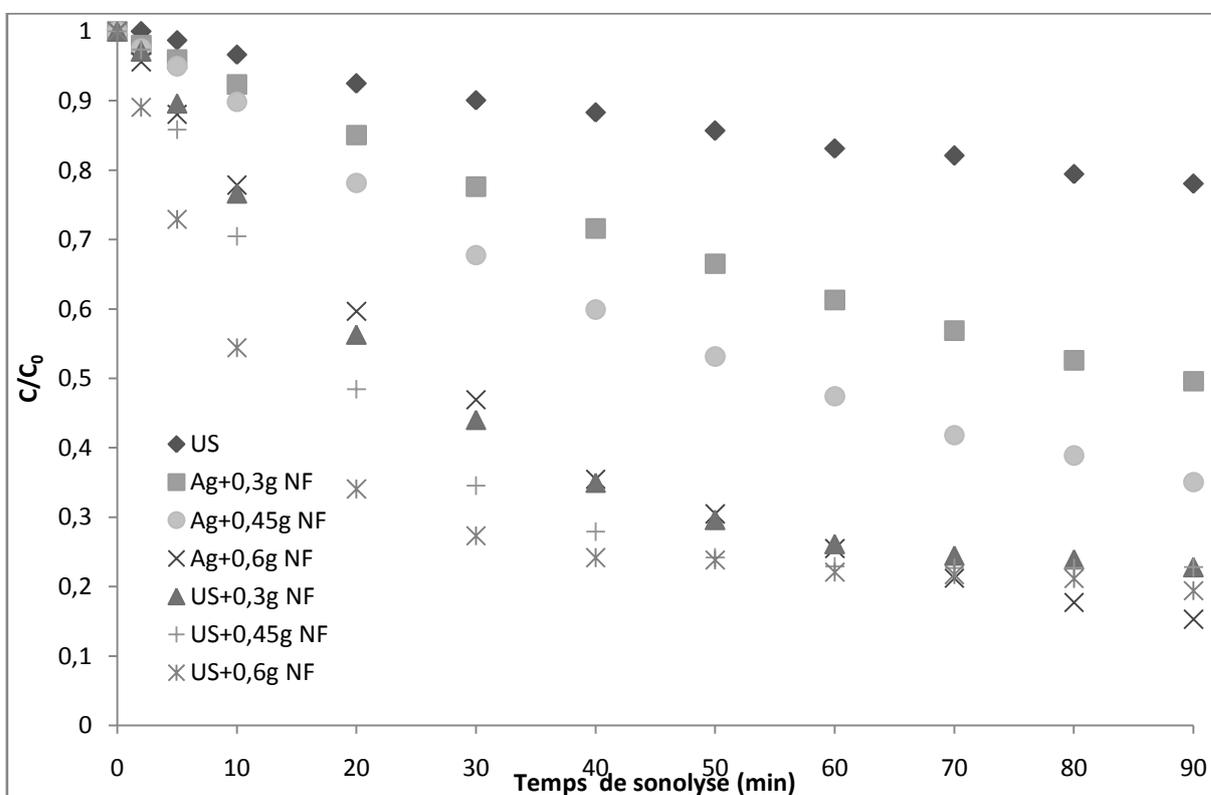


**Figure II.18.** Effet de l'ajout d'iodate de potassium sur la cinétique de dégradation de BBC (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 20 \text{ kHz}$  ;  $C_0 = 2 \text{ mg/L BBC}$  ;  $P_{\text{élec}} = 130 \text{ W}$ ).

## II.2.2.2. Sorption et sonosorption du bleu de crésyle brillant

### II.2.2.2.1. Effet de masse des noyaux des nêfles du Japon

L'influence de la dose du sorbant sur la sorption et la sonosorption de bleu de crésyle brillant par les noyaux des nêfles du Japon a été étudiée pour une concentration initiale de 10 mg/L en variant la dose de sorbant de 0,3 à 0,6 g/300 mL. La Figure II.19 présente les cinétiques de sorption et sonosorption de BBC à une fréquence égale à 20 kHz et une puissance électrique égale à 130 W. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'enlèvement de BBC par sorption et par sonosorption augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse des noyaux des nêfles du Japon. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique et la disponibilité des sites de sorption [23].



**Figure II.19.** Cinétique de sorption et sonosorption de BBC par les noyaux des nêfles du Japon (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 10$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $f = 20$  kHz ;  $P_{\text{elec}} = 130$  W ; agitation magnétique 350 tr/min).

Pour les doses élevées de sorbant, il y a une sorption superficielle qui engendre une faible concentration de soluté dans la solution. C'est parce qu'une certaine masse de sorbant ne peut sorber qu'une quantité fixe de colorant. Par conséquent, plus le dosage du sorbant est élevé, plus le volume d'effluent qu'une certaine dose de sorbant peut épurer est grand [23].

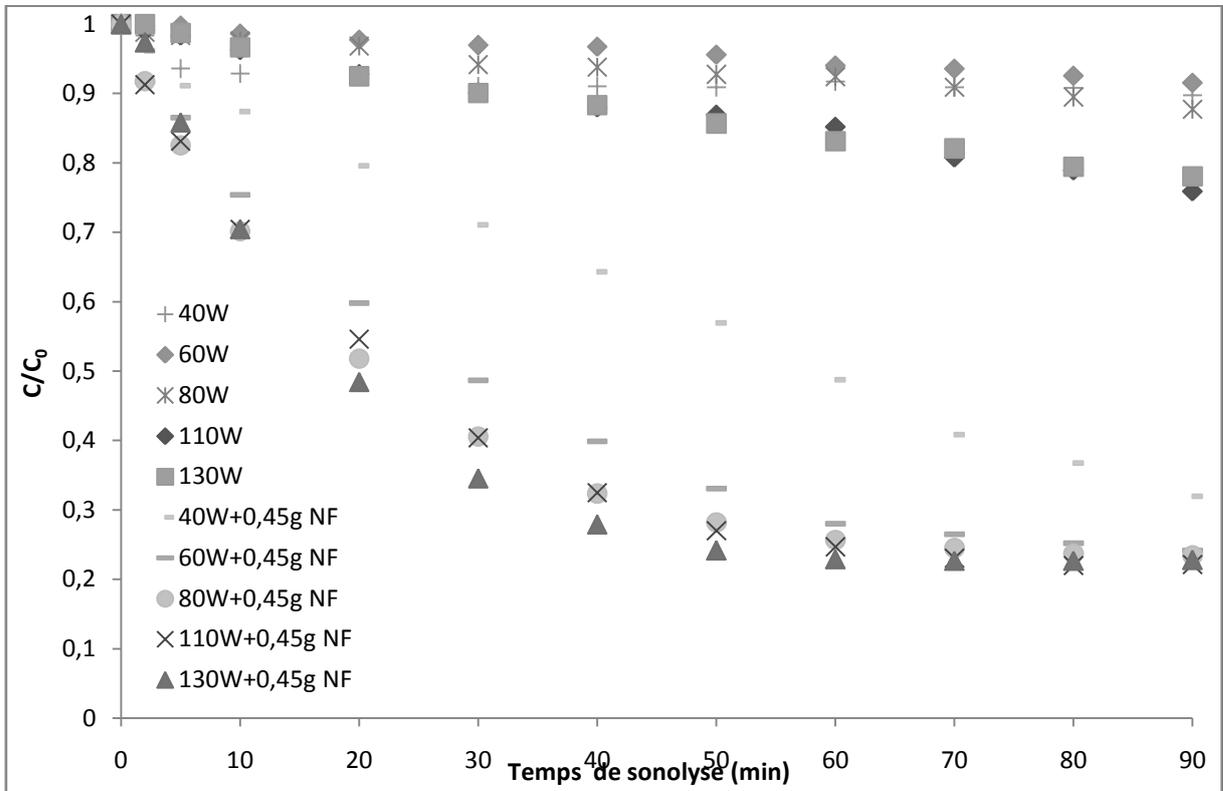
Les bulles de cavitation, agissant comme des transformateurs d'énergie, générées par les ultrasons croissent pendant plusieurs cycles acoustiques jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique. Alors, elles implosent durant une fraction de cycle et une importante énergie est libérée. Lorsqu'une bulle implose près d'une surface solide, dont la taille est beaucoup plus importante que celle de la bulle, la cavitation symétrique est gênée et l'implosion se produit asymétriquement. Au moment de l'implosion de la bulle, des secteurs localisés de températures et de pressions très élevées sont générés, ce qui provoque une légère élévation de la température du système et engendre la formation de microjets de grande vitesse. De plus, des ondes de chocs sont également produites au moment de l'implosion, ce qui offre des possibilités de créer une turbulence microscopique dans la couche limite entourant les particules du sorbant, augmentant ainsi la vitesse de transfert de matière à proximité de la surface du matériau sorbant. Aussi, les événements de cavitation engendrent une microagitation acoustique (microstraming) ou la formation de micro-tourbillons qui augmentent le transfert de matière et de chaleur à l'interface solide-liquide et dans les pores. Par conséquent, les ondes ultrasonores pourraient produire non seulement des microjets de grande vitesse mais également des ondes de choc de haute pression et une microagitation par la formation de tourbillons acoustiques. Ces actions mènent à une amélioration de la sorption suite à l'intensification des phénomènes de transfert de matière à travers la couche limite aussi bien que dans les pores. D'autre part, l'agitation acoustique, qui est le mouvement du liquide induit par l'onde ultrasonore, augmente et améliore le transfert de matière dans la solution et dans la couche limite [24].

Les vitesses de sorption ainsi que les quantités sorbées à l'équilibre en présence d'ultrasons sont plus élevées que celles obtenues par la méthode classique, quelle que soit la dose du sorbant. Ceci peut être attribué à l'amélioration du transfert de matière en présence des irradiations ultrasonores due aux effets hydrodynamique et thermique des ultrasons. De plus, les microjets et les ondes de choc produits par la cavitation acoustique peuvent perturber ou modifier la structure du sorbant, ce qui mène à une capacité de sorption plus élevée [23].

#### **II.2.2.2.2. Effet de la puissance acoustique**

La puissance ultrasonore est un paramètre important qui influence l'activité de la cavitation et donc la vitesse de sonosorption. La sonosorption de BBC à 10 mg/L par les noyaux des nêfles du Japon, à une masse de 0,45 g, a été effectuée à différentes puissances électriques des ultrasons imposées par le générateur de 40 à 130 W. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.20. Les résultats obtenus montrent que la sonosorption de BBC est

proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur. C'est-à-dire le pourcentage d'enlèvement de BBC augmente avec l'augmentation de la puissance.



**Figure II.20.** Effet de la puissance électrique sur la sonosorption de BBC (conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 10$  mg/L ; 0,45 g de noyaux des nêfles du Japon ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $f = 20$  kHz).

### II.2.2.2.3. Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sonosorption

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur la sonosorption de BBC par les noyaux de nêfles du Japon, la concentration du BBC est variée de 2 à 20 mg/L en présence de 0,45 g de sorbant dans 300 mL de solution. La solution est irradiée à une fréquence de 20 kHz et à une puissance électrique imposée par le générateur de 60 W.

La Figure II.21 présente l'effet de la concentration initiale de BBC sur les cinétiques de sorption et de sonosorption. Les résultats obtenus montrent que pour la sorption et la sonosorption de BBC, la capacité de sorption et sonosorption par les noyaux des nêfles du Japon pour une concentration initiale de 10 mg/L est supérieure à celles de 2 et 20 mg/L. Alors, la capacité de sorption et de sonosorption par les noyaux de nêfles du Japon augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale de sorbat. La vitesse initiale de sorption et de sonosorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BBC du fait de l'augmentation de la force motrice du transfert de matière [23].

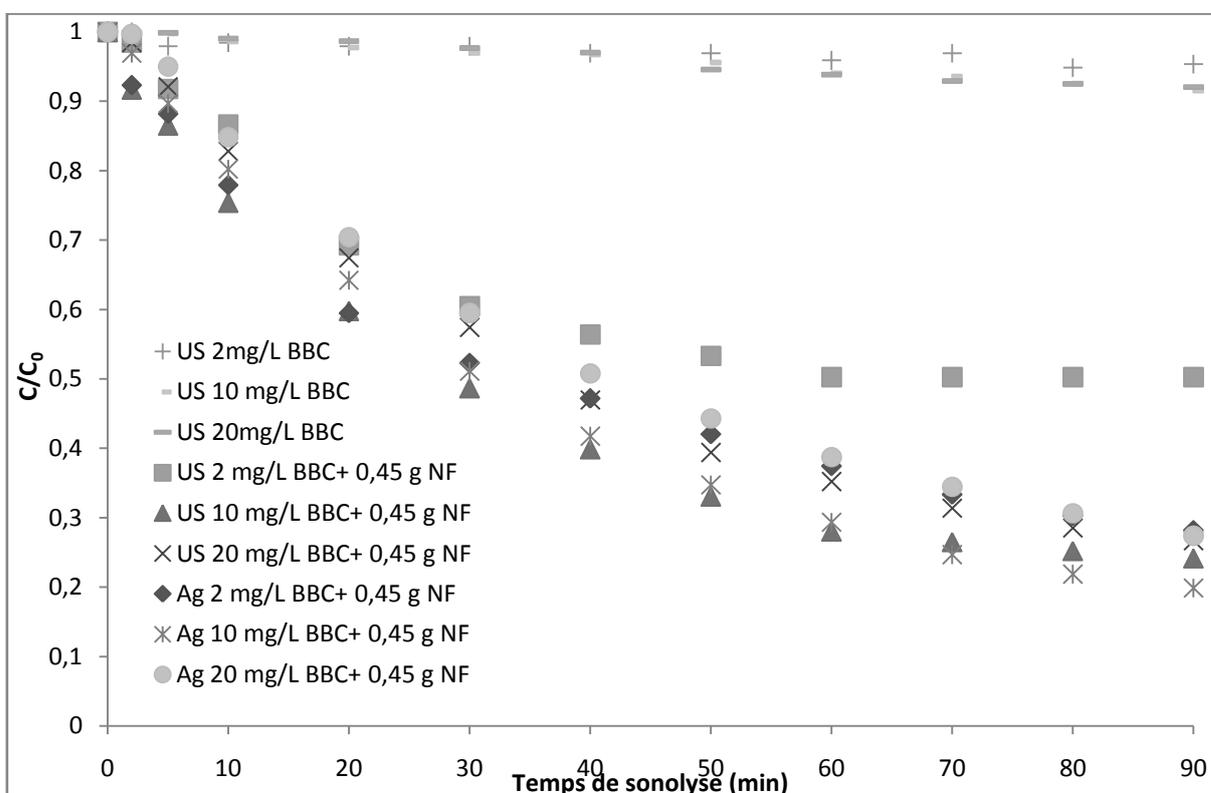
Il apparait clairement que l'enlèvement du colorant augmente progressivement avec le temps de sonolyse jusqu'à atteindre une valeur constante, Ceci peut être dû à la friction du solide.

Pour toutes les concentrations initiales en colorant, une sonosorption est beaucoup plus impotante que la sorption seule.

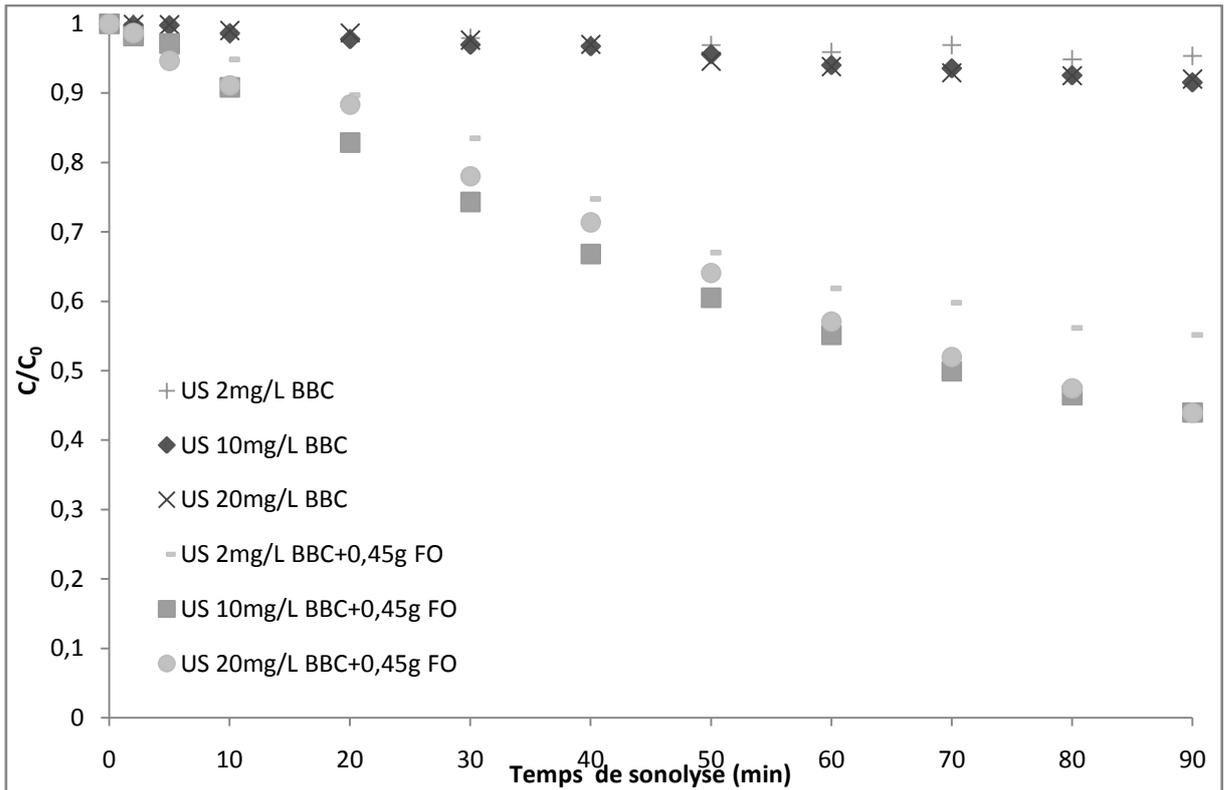
Cette amélioration peut être expliquée par l'intensification des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de choc, les microjets et les effets thermiques des ultrasons [23].

Les résultats de la Figure II.22 montrent que la capacité de sorption des feuilles d'olivier augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

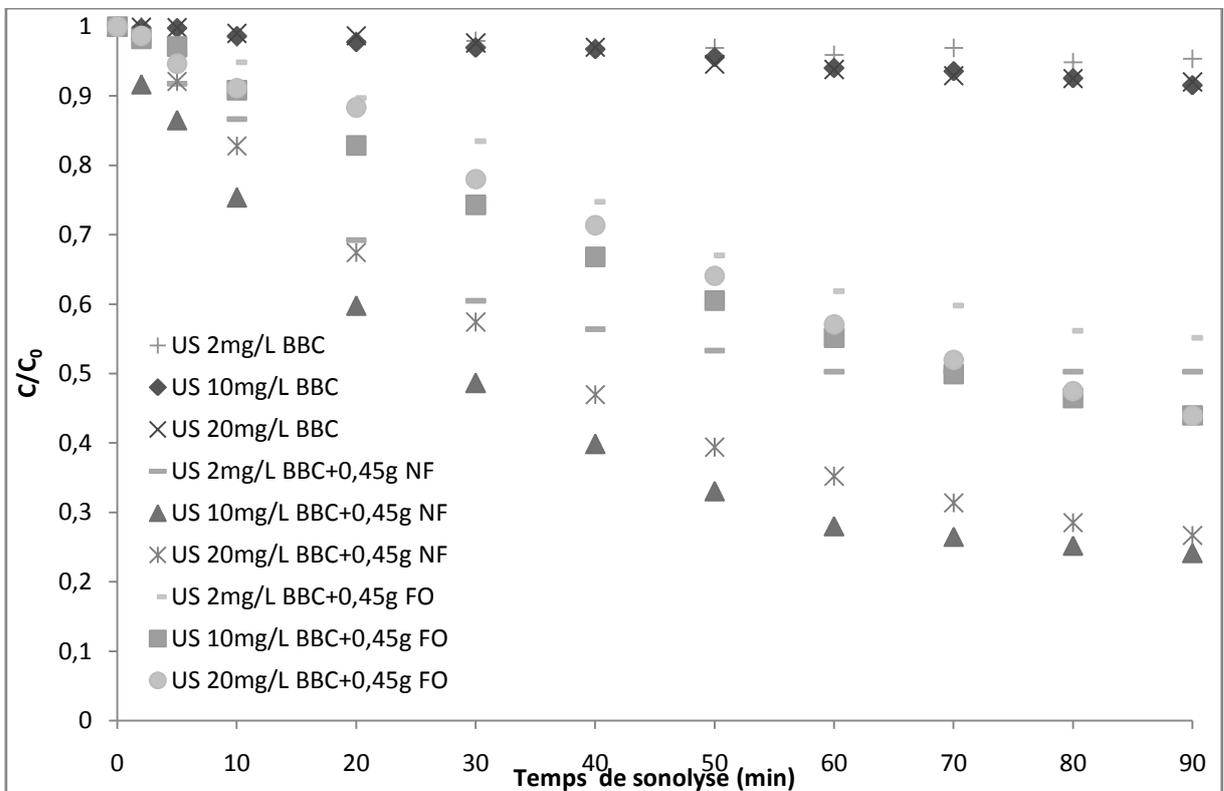
Une comparaison entre la présence des noyaux des nêfles du Japon et des feuilles d'olivier est illustrée sur la Figure II.23 montre que le pourcentage d'enlèvement de BBC en présence de noyaux de nêfles du Japon est meilleur que celle en présence des feuilles d'olivier, et montre aussi la sonosorption de BBC à 10 et 20 mg/L est la meilleure par rapport les autres concentrations.



**Figure II.21.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sorption et sonosorption (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C ; 0,45 g de noyaux des nêfles du Japon ;  $f = 20$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 60$  W ; agitation mécanique 350 tr/min).



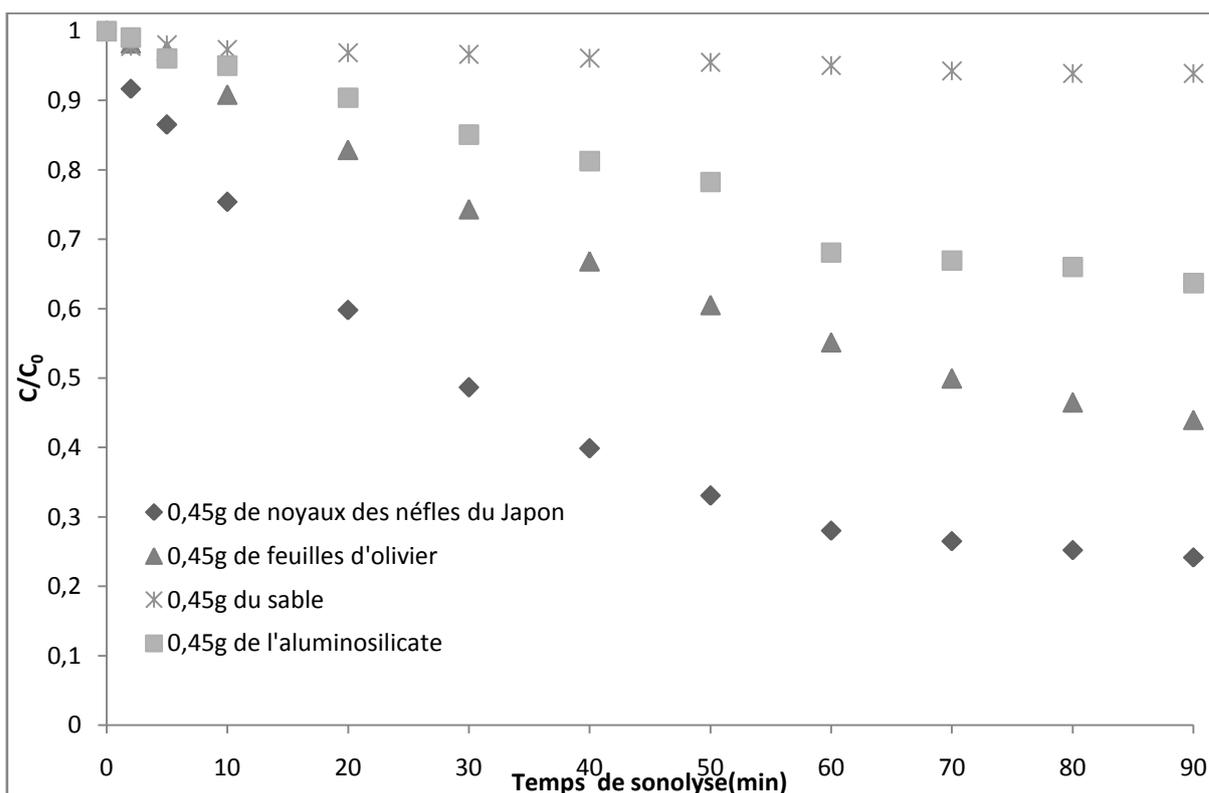
**Figure II.22.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sonosorption (conditions :  $V=300$  mL ;  $T=25\pm 2$  °C ; 0,45 g de feuilles d'olivier ;  $f=20$  kHz ;  $P_{\text{élec}}=60$  W).



**Figure II.23.** Effet de la concentration initiale de BBC sur la cinétique de sonosorption pour différents sorbants (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25\pm 2$  °C ;  $f = 20$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 60$  W).

#### II.2.2.2.4. Comparaison de la sonosorption sur divers sorbants

La Figure II.24 présente une comparaison des cinétiques de sonosorption de BBC à 10 mg/L par divers sorbants en utilisant une fréquence égale à 20 kHz et une puissance électrique imposée par le générateur égale à 60 W. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage d'enlèvement de BBC en présence de 0,45 g des noyaux des nêfles du Japon est meilleur que ceux obtenus en présence des feuilles d'olivier, de l'aluminosilicate et du sable.



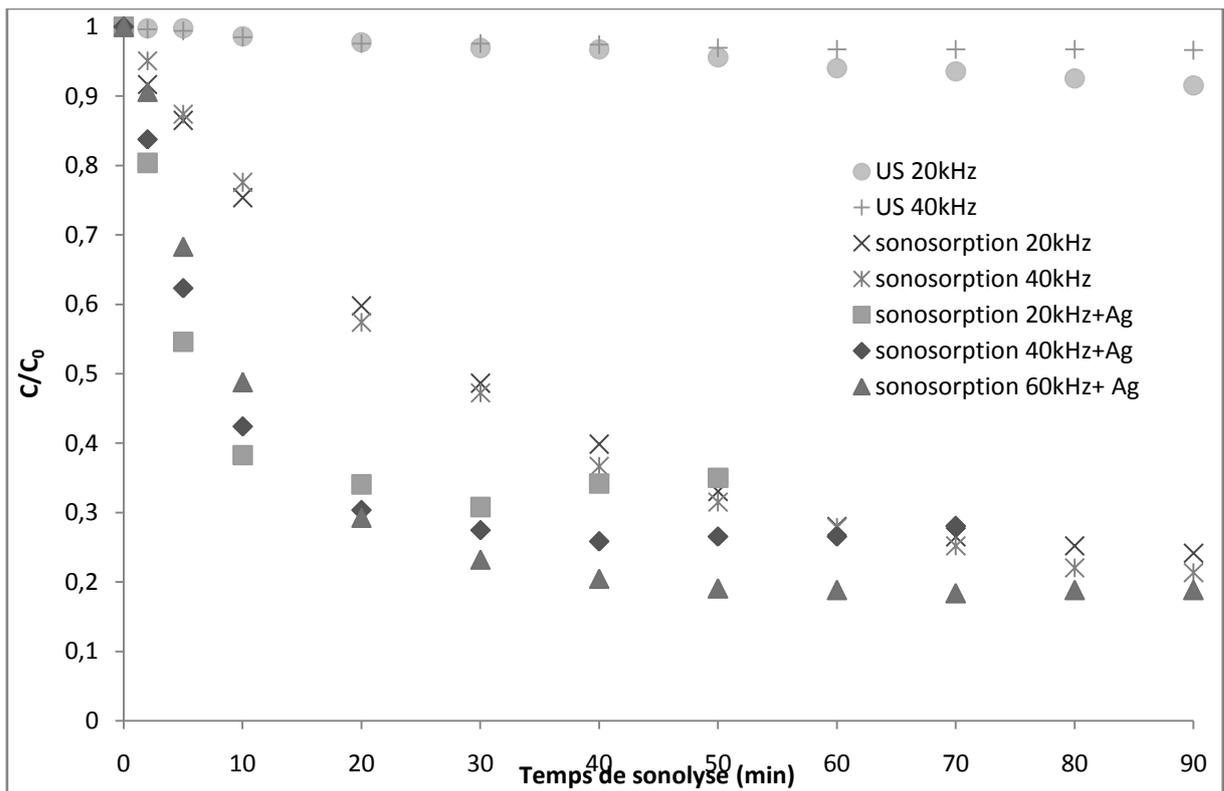
**Figure II.24.** Comparaison des cinétiques de sonosorption du colorant par divers sorbants (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  de BBC ;  $f = 20 \text{ KHz}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$ ).

#### II.2.2.3. Combinaison de la sonosorption avec l'agitation mécanique

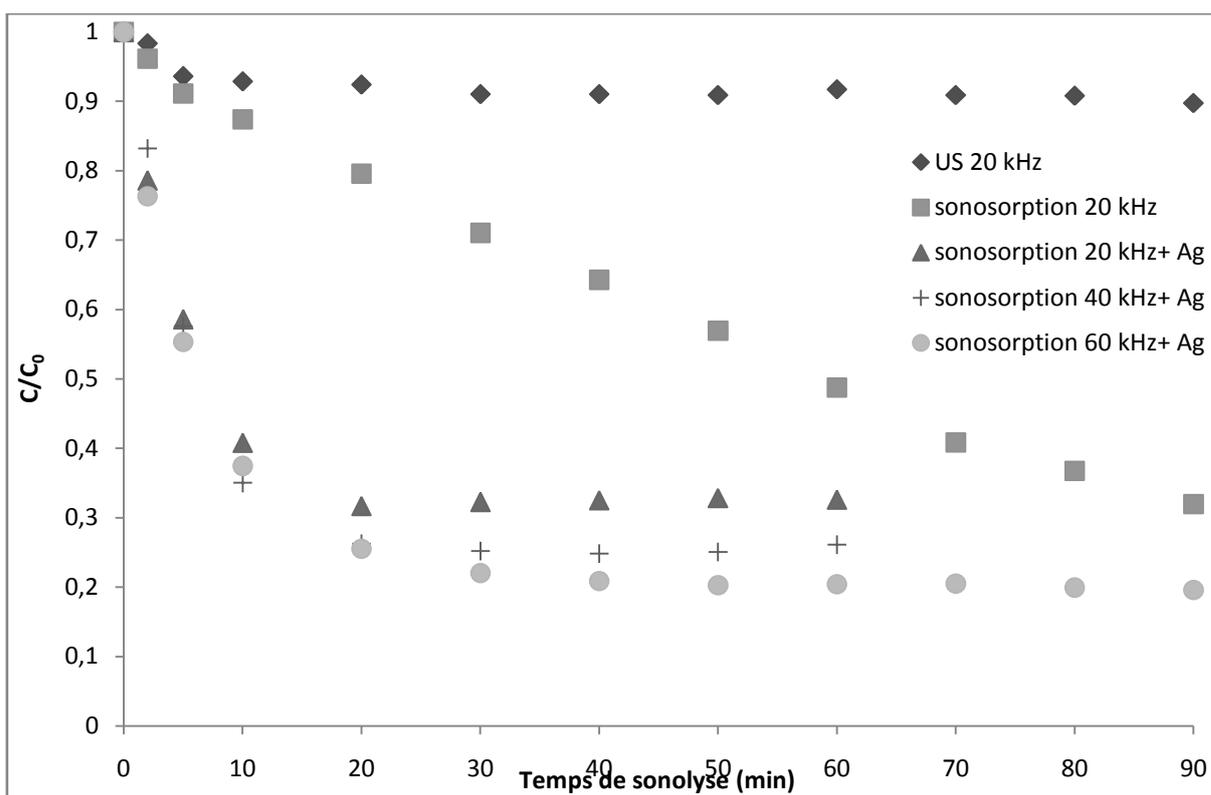
Pour étudier l'effet de la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique sur l'efficacité du traitement, un volume de 300 mL de BBC à une concentration égale à 10 mg/L est irradié pendant 90 minutes et en même temps la solution est agitée mécaniquement à 350 tr/min. Le rendement de sonosorption pour deux sorbants, les noyaux de nêfles du Japon et les feuilles d'olivier et pour une masse égale à 0,45 g est examiné pour divers fréquences et puissances électriques.

### II.2.2.3.1. Effet de la fréquence

Les Figures II.25 et II.26 présente l'effet de la fréquence sur la cinétique d'élimination du colorant pour deux puissances (40 et 60 W) et à divers fréquences. Les résultats obtenus montrent que la combinaison de la sonosorption et l'agitation mécanique est plus efficace que la sonosorption seule et montrent aussi que le pourcentage d'enlèvement de BBC augment proportionnellement avec l'augmentation de la fréquence. Il apparait clairement que l'enlèvement du colorant augmente progressivement avec le temps de sonolyse jusqu'à atteindre une valeur constante. En associant la sonosorption et l'agitation mécanique, la perfection de l'enlèvement du colorant est due au mélange parfait produit dans le réacteur. Ce comportement peut être attribué à la turbulence induite et aux courants convectifs additionnels à l'intérieur des pores et sur la surface du sorbant provoqués par les microjets de grande vitesse et les ondes chocs de haute pression ainsi que par la microagitation (microstreaming) [23].



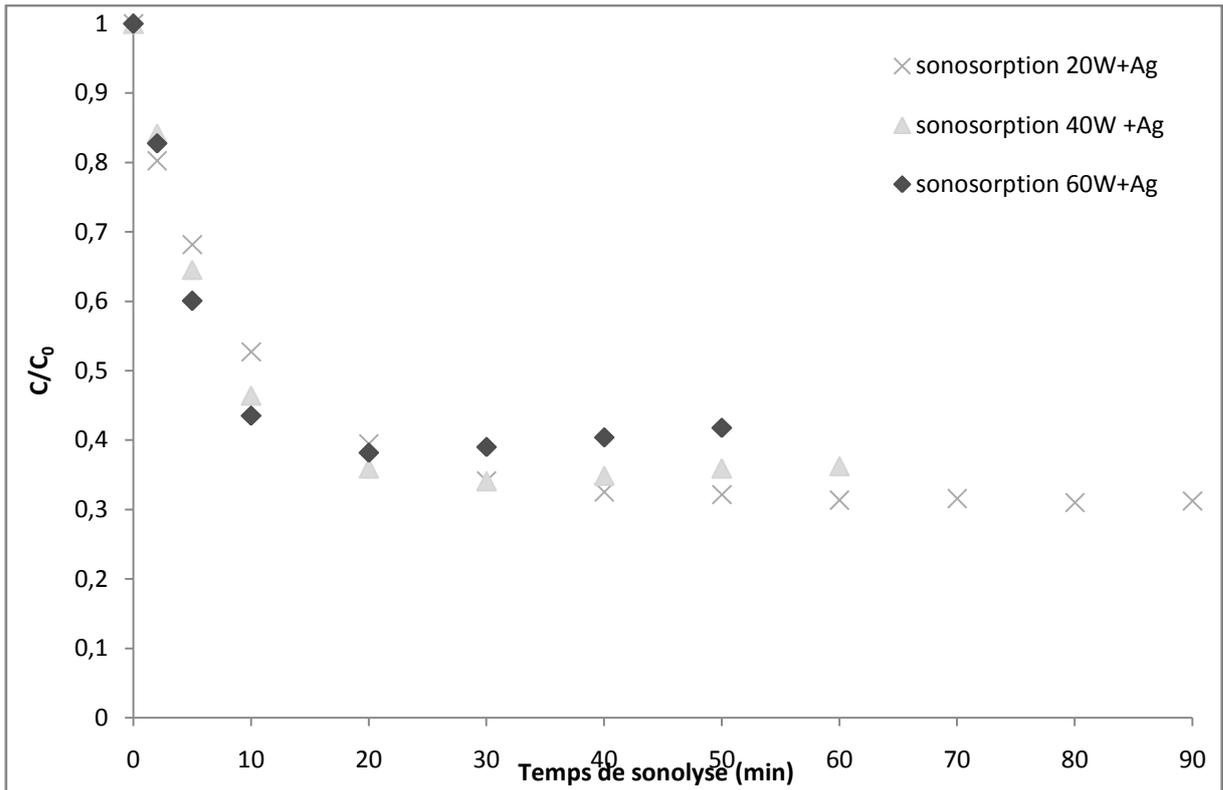
**Figure II.25.** Effet de la fréquence sur la cinétique d'élimination du colorant par combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  de BBC ;  $0,45 \text{ g}$  de noyaux des nèfles du Japon ; agitation mécanique  $350 \text{ tr/min}$ ).



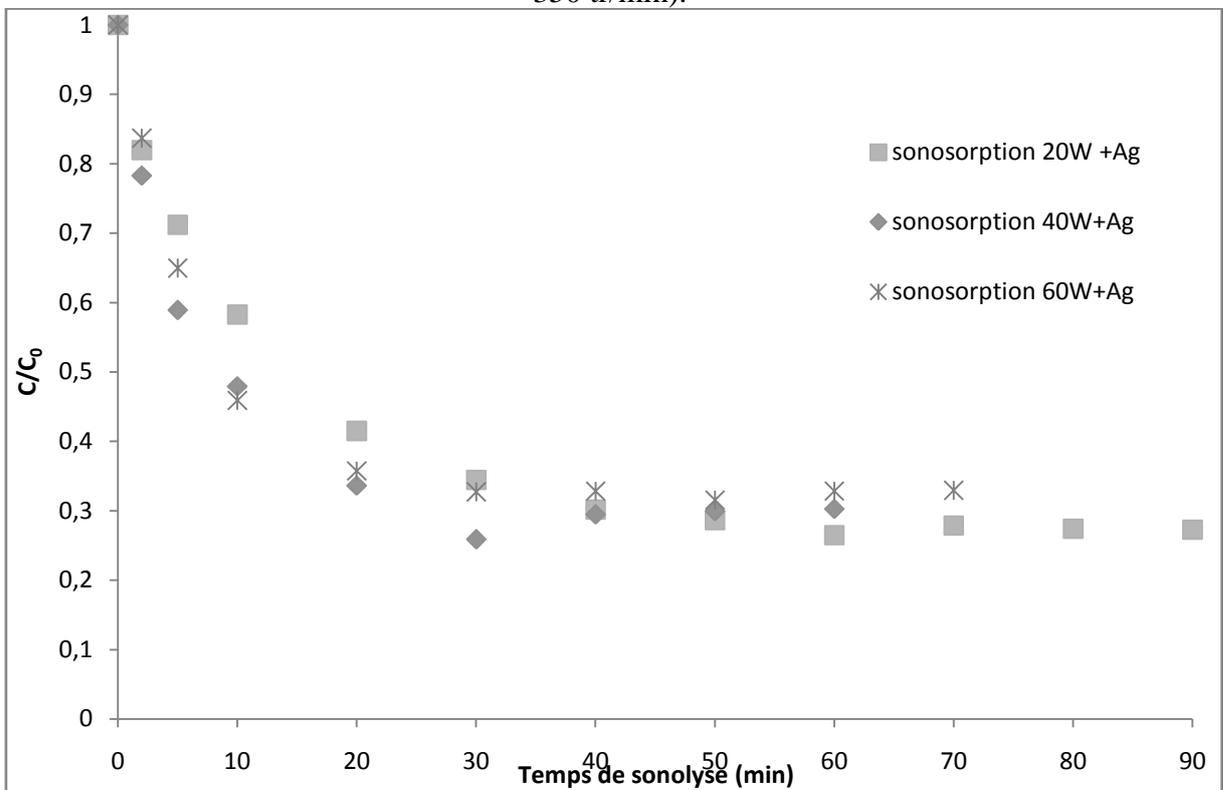
**Figure II.26.** Effet de la fréquence sur la cinétique d'élimination du colorant par combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $P_{\text{elec}} = 40 \text{ W}$  ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  de BBC ;  $0,45 \text{ g}$  de noyaux des nêfles du Japon ; agitation mécanique  $350 \text{ tr/min}$ ).

### II.2.2.3.2. Effet de la puissance acoustique

Les Figures II.27 et II.28 présentent l'effet de la puissance acoustique sur les cinétiques d'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique à  $350 \text{ tr/min}$  pour  $10 \text{ mg/L}$  de BBC en présence de  $0,45 \text{ g}$  de feuilles d'olivier et aux deux fréquences  $20$  et  $40 \text{ kHz}$ . Pour les 10 premières minutes, l'élimination du colorant est proportionnelle à la puissance des ultrasons. Ensuite, le pourcentage d'enlèvement de BBC à  $20 \text{ W}$  est meilleur que ceux obtenus à  $40$  et  $60 \text{ W}$ . Ceci est dû à la fracturation des sorbants aux puissances élevées qui entraîne l'apparition de fine particules de solide dans la solution et augmente l'absorbance de la solution.



**Figure II.27.** Effet de la puissance électrique sur les cinétiques d'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $f = 20$  kHz ;  $C_0 = 10$  mg/L de BBC ; 0,45 g de feuilles d'olivier ; agitation mécanique 350 tr/min).



**Figure II.28.** Effet de la puissance électrique sur les cinétiques d'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C ;  $f = 40$  kHz ;  $C_0 = 10$  mg/L de BBC ; 0,45 g de feuilles d'olivier ; agitation mécanique 350 tr/min).

## Conclusion

Dans cette partie, la méthode calorimétrique et la dosimétrie KI ont été utilisées pour caractériser le sonoréacteur multifréquence opérant à 20, 40 et 60 kHz. L'influence des paramètres opératoires sur la méthode calorimétrique et la dosimétrie KI a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent que :

- ✓ Pour un volume de 300 mL d'eau distillée et pour des fréquences de 20, 40 et 60 kHz, la puissance acoustique délivrée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur et inversement proportionnelle à la fréquence.
- ✓ La fréquence et la puissance affectent la dosimétrie de KI. La quantité de  $I_3^-$  formée augmente graduellement avec la puissance acoustique mais diminue avec la fréquence dans l'intervalle 20-60 kHz.

Les paramètres opératoires influençant l'élimination sonolytique du colorant bleu de crésyle brillant tels que la concentration initiale du colorant et la puissance acoustique ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ Pour 2 mg/L de BBC et à 130 W, la dégradation sonochimique de BBC à 20 kHz est meilleure que celles obtenues à 40 et 60 kHz. C'est-à-dire le procédé de dégradation est moins efficace lors de l'augmentation de la fréquence. Par contre, pour une puissance de 60 W, la dégradation sonochimique de BBC à 40 kHz est meilleure que celle obtenue à 20 kHz. Pour 10 et 20 mg/L de BBC et à 60 W, le procédé de dégradation est moins efficace pour la fréquence la plus élevée.
- ✓ Le pourcentage d'enlèvement de BBC diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant pour (20 kHz, 130 W) et pour (40 kHz, 60 W). Par contre, à 20 kHz et 60 W, le pourcentage d'enlèvement de BBC est moins remarquable lorsque la concentration initiale du colorant augmente.
- ✓ Le rendement d'élimination de BBC augmente avec l'augmentation de la puissance électrique imposée par le générateur.
- ✓ L'iodate de potassium n'a aucune influence notable sur la dégradation de BBC.

Concernant la sonosorption de BBC, les résultats obtenus exhibent :

- ✓ Le pourcentage d'enlèvement de BBC par sorption et par sonosorption augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse des noyaux des nêfles du Japon.
- ✓ La sonosorption de BBC est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur, c'est-à-dire le pourcentage d'enlèvement de BBC augmente avec l'augmentation de la puissance.

- ✓ La capacité de sorption et sonosorption par les noyaux des nèfles du Japon pour une concentration initiale de 10 mg/L est supérieure à celles obtenues à 2 et 20 mg/L pour 20 kHz et 60 W. Par conséquent, la capacité de sorption et de sonosorption par les noyaux de nèfles du Japon augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale de sorbat.
- ✓ La vitesse initiale de sorption et de sonosorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BBC.
- ✓ La capacité de sorption des feuilles d'olivier augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Le pourcentage d'enlèvement de BBC en présence de 0,45 g de noyaux des nèfles du Japon est meilleur que ceux obtenus en présence des feuilles d'olivier, de l'aluminosilicate et du sable.
- ✓ La sonosorption de BBC à 2 mg/L pour une fréquence égale à 40 kHz est meilleure que celles obtenues à 20 kHz en présence des noyaux des nèfles du Japon.
- ✓ La sonosorption de BBC à 10 et 20 mg/L donne une bonne élimination de BBC.
- ✓ La combinaison de la sonosorption et l'agitation mécanique est plus efficace que la sonosorption seule et le pourcentage d'enlèvement de BBC augmente proportionnellement avec l'augmentation de la fréquence.
- ✓ A diverses fréquences et pour les 10 premières minutes, l'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique en présence de 0,45 g de feuilles d'olivier est proportionnelle à la puissance des ultrasons. Ensuite, le pourcentage d'enlèvement de BBC à 20 W est meilleur que ceux obtenus à 40 et 60 W.
- ✓ La perfection de l'enlèvement du colorant est due au mélange parfait produit dans le réacteur par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique et le contrôle de la fréquence et la puissance pour améliorer l'efficacité de traitement.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] P. Patnaik, A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 2e Ed., New York : Wiley, 1999, 835-865.
- [2] L'Industrie textile : Prévention de la pollution dans la région méditerranéenne, Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), septembre (2002) 29-31.
- [3] G.M. Walker, L.R. Weatherley, COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, *Chemical Engineering Journal* 84 (2001) 125-131.
- [4] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179-196.
- [5] E.Z. Guivacrch. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, France.
- [6] 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 A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [7] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl<sub>4</sub>, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 253-258.
- [8] G. Crini, P.M. Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [9] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants : environmental and industrial applications, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [10] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (2001) 81-87.
- [11] H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [12] Classification des colorants. Consulté le 3 juin 2017 de <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/5-classification-des-colorants/>.
- [13] J.J. Donzé, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.
- [14] Z. Carmen, S. Daniela, textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation elimination procedures from industrial effluents-A critical overview, organic pollutants ten years after the Stockholm convention -environmental and analytical update, Edition Dr. Tomasz puzyn, (2012) 55-87.

- [15] R. Khan, P. Bhawana, M.H. Fulekar, Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes : a review , *Review of Environmental Science Biotechnology*, 12(2013)75–97.
- [16] Q. Husain, Peroxidase mediated decolorization and remediation of waste water containing dyes : a review, *Review of Environmental Science and Biotechnology*, 9 (2010) 117-140.
- [17] R.C. Kuhad, R. Gupta, Y. Pal Khasa, Microbial Decolorization of Colored Industrial Effluents, Chapter 35. *Microorganisms in Environmental Management: Microbes and environment*, Springer Science Business Media B.V. (2012) 787-813.
- [18] N. Koprivanac, H. Kusic; Hazardous organic pollutants in colored wastewaters; Nova Science Publishers, New York, (2009)1-4.
- [19] J.P. Brown, R.J. Brown, Mutagenesis by 9,10-anthraquinone derivatives and related compounds in *Salmonella typhimurium*, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 40(1976)203-224.
- [20] A.R. Lang, *Dyes and pigments: New Research*, Nova Science Publishers, New York (2009)177.
- [21] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review, *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 4141–4166.
- [22] L. Singh, V.P. Singh, *Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants*, *Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters*, Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland (2015) 187-204.
- [23] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2014) 557–572.
- [24] A. Gaid, *Traitement des eaux usées résiduaires*, Techniques de l'Ingénieur, C 5 220v2, 2008.
- [25] S. Merouani (2010). *Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solution aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes*. Mémoire de magester, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [26] K. Kestioglu, T. Yonar, N. AZBAR, Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill effluent (OME), *Process Biochemistry* 40 (2005) 2409-2416.

- [27] Edelahi, M.C. (2004). Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France.
- [28] L.L. Moisee, Oxidation methods in the technology for water and air cleaning (based on the materials of the First international Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, Russian Chemical Bulletin, 44 (3) (1995)560-572.
- [29] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, Procédés d'oxydation avancés dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau, 22 (2009) 535-564.
- [30] W.Z. Tang, Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press, New York, 2005.
- [31] Rodríguez, M. (2003). Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Thèse de doctorat, Université de Barcelone.
- [32] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 455-461.
- [33] H. Ferkous (2016). Elimination du colorant Azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Thèse de doctorat, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [34] J. J Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water treatment, 23 (1974) 234-243.
- [35] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, (Ed.) IWA, London, 2004.
- [36] F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube, Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes, Water Science & Technology, 35 (1997) 287-292.
- [37] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, Wet air oxidation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34 (1995) 2-48.
- [38] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, Ultrasonics, 25 (1987) 6-16.
- [39] (janvier2011). Brilliant cresyl blue de <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/51010.htm>.

- [40] E. J Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Transactions of the Faraday Society*, 63 (1967) 1181-1190.
- [41] A. B Ross, A. Farhataziz, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radicalions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser, USA Natl. Bur. Stand*, 59 (1977) 1-22.
- [42] A. Et Taouil (2011). Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères. Thèse de doctorat, L'U.F.R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, France.
- [43] DRAYE. Micheline, ESTAGER. Julien. (10 mai 2009). Sonochimie organique. K1250 v1.
- [44] T.J. Mason, J.P Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [45] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Industrial & Engineering chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.
- [46] Z. Guoa, R. Feng, J.Li , Z. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 164-169.
- [47] T.G. Leighton, What is ultrasound?, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 93 (2007) 3-83.
- [48] 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
- [49] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo (10 janv. 2008). ultrasons et sonochimie : Techniques de l'Ingénieur. AF6310 v1.
- [50] 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.
- [51] K.S. Suslick, *Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [52] L.A. Crum, Acoustic cavitation series: part five rectified diffusion. *Ultrasonics*, 22 (1984) 215-223.
- [53] W. Lauterborn, Vogel A. Modern optical techniques in fluid mechanistic. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 16 (1984) 223-244.
- [54] S.J. Putterman, Sonoluminescence: sound into light. *Scientific American*, (1995) 32-37.

- [55] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial Applications, Marcel Dekker, New York , 2003.
- [56] J. Liang, S. Komarov, N. Hayashi, E. Kasai, Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9 (2007) 47-55.
- [57] K.S. Suslick, Sonoluminescence and Sonochemistry, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3<sup>rd</sup> Ed, Academic Press, Inc : San Diego, 2001.
- [58] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
- [59] N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen, P.G. Apikyan, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Cataysis B: Environmental* 29 (2001) 167-176.
- [60] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation 2: heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 8557-8570.
- [61] M. Dükkancı, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [62] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonchemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 7(2000) 115-120.
- [63] M.H. Lim S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khim, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [64] I. Gultekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A : the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [65] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and naturel waters, *Journal of Hazardous Matrials* 146 (2007) 546-551.
- [66] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19-24.
- [67] M.H. Entezari, C. Pétrier, P. Devidal, Sonochemical degradation of phenol in water : a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 103-108.

- [68] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [69] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1453-1457.
- [70] M. Chouvellon. (1999). etude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Etienne.
- [71] J.L. Luche, *Synthetic organic sonochemistry*. Plenum Press, New-York et Londres, Chapter 1, 1998.
- [72] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution :effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics sonochemistry* 13 (2006) 415-422.
- [73] C. Pétrie, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [74] K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, Schubert P.F., Wang H.H. Alkane sonochemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983), 2299-2301.
- [75] W. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasound oxidation of potassiumiodide solution by carbon tetrachloride. *The Journal of American Chemical Society*, 72 (1950) 1769-1775.
- [76] C. Pétrier, M. F. Lamy, A. Francony, A. Benhacene, B. david, V. Renaudin, N. Gondrexon , Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reactionrates at 20 and 487 kHz. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 10514-10520.
- [77] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, Cline R.E. Site of sonochemical reactions. *IEEE Transaction on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, 3 (1986) 143-147.
- [78] O. Hamdaoui, Desorption of metal ions from activated carbon in the presence of ultrasound, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 4737-4744.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] S. Merouani (2010). Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solution aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes. Mémoire de magister, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [2] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Fracony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 10514-10520.
- [3] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry*, 6 (2001) 91-109.
- [4] C. Pétrier, Y. Jiang, M.F. Lamy, Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 1316-1318.
- [5] T. J. Mason, *Practical Sonochemistry*, Chapter 1 (1999) 20–28.
- [6] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996) S163-S172.
- [7] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal*, 80 (2005) 159-164.
- [8] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 149-156.
- [9] H. Ferkous (2016). Elimination du colorant Azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Thèse de doctorat, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [10] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 593-598.
- [11] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 455-461.
- [12] T.J. Mason, J.P. Lorimer, M.D. Bates, Quantifying sonochemistry: casting some light on a black art. *Ultrasonics*, 30 (1992) 40-42.
- [13] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2 (1994) S81-S85.

- [14] G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag. Formation of peroxyxynitrite by sonication of aerated water. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 3781-3782.
- [15] M. Dükkanci, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 517-522.
- [16] T. Kimura, T. Sakamoto, J.M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Ikeda, T. Ando, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996) S157-S161.
- [17] Ratoarinoro, F. Contamine, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas, Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2 (1995) S43-S47.
- [18] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 981-987.
- [19] M. Gutierrez, A.J. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 3625-3628.
- [20] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2014) 41-50.
- [21] A. Taamallah (2013). Dégradation sonochimique de la Fuchsine basique dans l'eau. Mémoire de master, UNIVERSITE badji mokhtar, ANNABA.
- [22] M. Dukkaci, G. Gunduz, Direct sonication of oxalic acid in aqueous solution, *ultrasonics sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [23] S. Necibi, H. Saka (2008-2009). Assistance des ultrasons à la sorption de la Rhodamine B en milieu aqueux par les noyaux des nêfles du japon (ERIOBATRYA JAPONICA). Mémoire d'ingénieur d'état, UNIVERSITE badji mokhtar, ANNABA.
- [24] H. Bennacer, I. Mosbah (2010). Sorption assistée par ultrasons d'un colorant anionique par les noyaux des nêfles du japon (ERIOBATRYA JAPONICA). Mémoire de master, UNIVERSITE badji mokhtar, ANNABA.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. Ferkous (2016). Elimination du colorant Azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Thèse de doctorat, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [2] N. Boucherit (2016). Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme. Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri, tizi ousou.
- [3] S. Merouani (2010). Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solution aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes. Mémoire de magister, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [4] 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 A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [5] T.J. Mason, C. Périer, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004.
- [6] C. Périer, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [7] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.
- [8] C. Périer, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic Frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [9] Y. G Adewuyi, Sonochemistry : environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681-4715.

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'une part de caractériser un sonoréacteur multifréquence en quantifiant la production des espèces oxydantes dans le réacteur et, d'autre part, d'examiner l'élimination d'un colorant modèle, le Bleu brillant de crésyle (BBC), en solution aqueuse par sonochimie et sonosorption à différentes bases fréquences ultrasonores.

La caractérisation du réacteur multifréquence, utilisé pour l'élimination du bleu brillant de crésyle, a été réalisée par la méthode calorimétrique et la dosimétrie KI. La dosimétrie prouve la production des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles à faible quantité par les bases fréquences. Pour un volume de 300 mL, les puissances acoustiques dissipées dans le sonoréacteur ont été déterminées pour trois fréquences (20, 40 et 60 kHz). Les puissances acoustiques déterminées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux puissances électriques imposées par le générateur et inversement proportionnelle à la fréquence. La fréquence et la puissance sont les principaux paramètres qui affectent la dosimétrie. La concentration de  $I_3^-$  augmente graduellement avec la puissance acoustique. Aussi, l'accroissement de la fréquence de 20 à 40 et 60 kHz engendre une diminution de la concentration des espèces oxydantes produites.

Ce travail a permis d'examiner l'élimination de BBC par sonochimie. Les résultats obtenus montrent que l'élimination de BBC se déroule dans la solution et/ou à l'interface bulle-solution par la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles.

L'étude de la dégradation de le bleu brillant de crèsyle et les paramètres opératoires influençant l'élimination sonolytique du colorant tel que la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique, l'ajout de sorbant...etc. Les résultats obtenus indiquent que :

- ✓ Pour 2 mg/L de BBC et à 130 W, la dégradation sonochimique de BBC à 20 kHz est meilleure que celles obtenues à 40 et 60 kHz. C'est-à-dire le procédé de dégradation est moins efficace lors de l'augmentation de la fréquence. Par contre, pour une puissance de 60 W, la dégradation sonochimique de BBC à 40 kHz est meilleure que celle obtenue à 20 kHz. Pour 10 et 20 mg/L de BBC et à 60 W, le procédé de dégradation est moins efficace pour la fréquence la plus élevée.
- ✓ Le pourcentage d'enlèvement de BBC diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant pour (20 kHz, 130 W) et pour (40 kHz, 60 W). Par contre, à 20 kHz et 60 W, le pourcentage d'enlèvement de BBC est moins remarquable lorsque la concentration initiale du colorant augmente.
- ✓ Le rendement d'élimination de BBC augmente avec l'augmentation de la puissance électrique imposée par le générateur.

- ✓ L'iodate de potassium n'a aucune influence notable sur la dégradation de BBC.
- Concernant la sonosorption de BBC, les résultats obtenus exhibent :
- ✓ Le pourcentage d'enlèvement de BBC par sorption et par sonosorption augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse des noyaux des nèfles du Japon.
  - ✓ La sonosorption de BBC est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur, c'est-à-dire le pourcentage d'enlèvement de BBC augmente avec l'augmentation de la puissance.
  - ✓ La capacité de sorption et sonosorption par les noyaux des nèfles du Japon pour une concentration initiale de 10 mg/L est supérieure à celles obtenues à 2 et 20 mg/L pour 20 kHz et 60 W. Par conséquent, la capacité de sorption et de sonosorption par les noyaux de nèfles du Japon augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale de sorbat.
  - ✓ La vitesse initiale de sorption et de sonosorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BBC.
  - ✓ La capacité de sorption des feuilles d'olivier augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Le pourcentage d'enlèvement de BBC en présence de 0,45 g de noyaux des nèfles du Japon est meilleur que ceux obtenus en présence des feuilles d'olivier, de l'aluminosilicate et du sable.
  - ✓ La sonosorption de BBC à 2 mg/L pour une fréquence égale à 40 kHz est meilleure que celles obtenues à 20 kHz en présence des noyaux des nèfles du Japon.
  - ✓ La sonosorption de BBC à 10 et 20 mg/L donne une bonne élimination de BBC.
  - ✓ La combinaison de la sonosorption et l'agitation mécanique est plus efficace que la sonosorption seule et le pourcentage d'enlèvement de BBC augmente proportionnellement avec l'augmentation de la fréquence.
  - ✓ A diverses fréquences et pour les 10 premières minutes, l'élimination du colorant par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique en présence de 0,45 g de feuilles d'olivier est proportionnelle à la puissance des ultrasons. Ensuite, le pourcentage d'enlèvement de BBC à 20 W est meilleur que ceux obtenus à 40 et 60 W.
  - ✓ La perfection de l'enlèvement du colorant est due au mélange parfait produit dans le réacteur par la combinaison entre la sonosorption et l'agitation mécanique et le contrôle de la fréquence et la puissance pour améliorer l'efficacité de traitement.