

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2011

Département de Génie des Procédés

## THESE

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

**Destruction Sonochimique de Perturbateurs Endocriniens du Type  
Alkylphénol dans l'Eau :  
Influence des Matrices Minérale et Organique et Modélisation**

*Option :*

**Génie Chimique**

Par

**CHIHA Mahdi**

*Ingénieur d'État en Génie Chimique*

*Magister en Génie Chimique*

DIRECTEUR DE THESE : **HAMDAOUI Oualid**

**Professeur**

**Université BM - Annaba**

### DEVANT LE JURY

<b>PRESIDENT :</b>	ZERDAOUI Mostefa	Professeur	Université BM - Annaba
<b>EXAMINATEURS :</b>	LANEZ Touhami	Professeur	C.U. d'El-Oued
	GUEMINI Miloud	Professeur	Université d'Oum El-Bouaghi
	BENOUNIS Messaoud	MCA	C.U. de Khenchela
<b>INVITE :</b>	PETRIER Christian	Professeur	Université JF – Grenoble

### **Remerciements**

*Ces travaux de recherche sont le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'Université de Annaba et le Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de l'Institut National Polytechnique (INP) de Grenoble.*

*Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction de Monsieur Oualid HAMDAOUI, Professeur à l'Université de Annaba et responsable de l'équipe Procédés de Séparation et d'Oxydation Avancés (PSOA). Je le remercie vivement pour toutes les qualités humaines et scientifiques dont il a fait preuve : ses précieux conseils issus d'un savoir inépuisable, sa constante disponibilité et ses encouragements permanents m'ont été d'un grand secours et m'ont permis, je l'espère, de rendre fructueuses ces années passées sous sa tutelle.*

*Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Christian PÉTRIER, Professeur au LEPMI de l'INP de Grenoble, qui m'a assuré des conditions très favorables à la réalisation de ce travail. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir guidé sur le chemin des ultrasons ainsi que pour m'avoir transmis son comportement passionné envers la recherche.*

*Monsieur Mostefa ZERDAOUI, Professeur à l'Université de Annaba, m'a fait un grand honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Touhami LANEZ, Professeur au Centre Universitaire d'El-Oued, Monsieur Miloud GUEMINI, Professeur à l'Université d'Oum El-Bouaghi et Monsieur Messaoud BENOUNIS, Maître de Conférences classe A au Centre Universitaire de Khenchela, pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.*

*Je remercie toute l'équipe GP2E du LEPMI de Grenoble, en particulier, Messieurs Nicolas GONDREXON, Stéphane BAUP et Jean-Pierre MAGNIN pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard.*

*Je voudrais également remercier tous les membres du l'équipe PSOA du Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'université de Annaba.*

*À la mémoire de ma mère*  
*À la mémoire de mon père*  
*À mes frères et sœurs*  
*À ma femme*  
*À mes deux fils Louaï & Rachad*  
*À tous ceux qui me sont chers*

---

## Résumé

L'utilisation des ondes ultrasonores constitue une nouvelle voie pour le traitement des eaux chargées en composés toxiques et peu biodégradables. Les effets induits par les ultrasons résultent du phénomène de cavitation, c'est-à-dire la création, l'évolution et l'implosion de bulles au sein du liquide. L'implosion de ces bulles conduit à la décomposition des molécules vaporisées et à la formation de radicaux libres dans le milieu.

Le premier objectif de cette thèse a été d'envisager la possibilité d'appliquer les ultrasons pour l'élimination d'une molécule modèle d'alkylphénol (le 4-cumylphénol (4-CyP)). Pour cela, l'efficacité du procédé ultrasonore pour l'élimination de cet alkylphénol a été évaluée en utilisant des solutions synthétiques. L'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que la puissance, la fréquence, la concentration initiale du polluant, le pH, la température, la nature du gaz dissous sur le processus de dégradation sonochimique a été étudié et discuté. La cinétique de dégradation du 4-CyP est influencée par la fréquence des ultrasons. La vitesse de décomposition augmente proportionnellement avec la puissance des ultrasons et la température du milieu. La réaction de dégradation est plus favorable à pH acide. La destruction du 4-CyP en présence des gaz testés est dans l'ordre suivant : argon > air > azote. La dégradation sonochimique du 4-CyP est clairement intensifiée en présence des ions bromures et cet effet est plus prononcé lorsque la concentration en bromure est élevée. A faibles concentrations en 4-CyP, les ions hydrogénéocarbonates améliorent de façon notable la vitesse de dégradation du polluant. Les expériences menées en utilisant une eau naturelle montrent une nette amélioration de la dégradation du 4-CyP par rapport à celle obtenue dans l'eau distillée.

L'influence des matrices minérale et organique sur la dégradation sonochimique du perturbateur endocrinien 4-isopropylphénol (4-IPP) dans l'eau a été évaluée. Les ions hydrogénéocarbonates comme matrice minérale et le saccharose en tant que compétiteur organique sont testés afin d'étudier leur effet sur la cinétique de dégradation sonochimique du 4-IPP. A faible concentration en 4-IPP, la dégradation sonochimique est clairement intensifiée en présence des ions hydrogénéocarbonates. Cette intensification est due à la production du radical carbonate formé via la réaction du radical hydroxyle avec l'ion hydrogénéocarbonate. La dégradation sonochimique du 4-IPP à faible concentration n'est pas affectée en présence d'un large excès de saccharose. En revanche, en présence des ions hydrogénéocarbonates, le saccharose peut réduire la vitesse de dégradation sonochimique du 4-IPP par une réaction de compétition avec les radicaux carbonates formés dans la solution.

Nous nous sommes également intéressés à la dégradation sonochimique du phénol (Ph), du 4-IPP et de la Rhodamine B (RhB) en solutions aqueuses pour une large gamme de concentrations initiales dans l'objectif d'analyser la cinétique de la réaction de destruction. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat jusqu'à atteindre un plateau, et que la destruction sonolytique est principalement réalisée par une réaction avec les radicaux hydroxyles dans la région interfaciale des bulles de cavitation. La vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration du substrat. Pour des concentrations élevées en 4-IPP, la production du peroxyde d'hydrogène est presque constante. Les données de la dégradation sonochimique sont analysées par les modèles d'Okitsu *et al.* et de Serpone *et al.* développés en se basant sur un mécanisme du type Langmuir. Les cinq formes linéaires de l'équation d'Okitsu *et al.* ainsi que l'analyse par la méthode de régression non-linéaire sont discutées. Les résultats indiquent qu'il n'est pas adéquat d'utiliser le coefficient de détermination de la méthode de régression linéaire pour comparer l'ajustement des courbes. Parmi les cinq expressions linéaires du modèle cinétique d'Okitsu *et al.*, la forme-2 décrit convenablement les données de la dégradation du Ph et du 4-IPP. La méthode non-linéaire d'ajustement des courbes est la plus appropriée pour déterminer les paramètres du modèle. Une excellente représentation des résultats expérimentaux de la destruction de la RhB est obtenue en utilisant le modèle de Serpone *et al.* L'équation de Serpone *et al.* donne un mauvais ajustement des données de la dégradation sonolytique du Ph et du 4-IPP. Ces résultats montrent que le Ph et le 4-IPP subissent essentiellement une dégradation à l'interface bulle-solution, alors que la RhB est dégradée à l'interface bulle-solution et dans la solution.

---

**Abstract**

In recent years, ultrasound has been extensively used as an advanced oxidation process for wastewater treatment. The passage of ultrasound through a liquid induces physical and chemical processes, largely through acoustic cavitation. The chemical reactions ensuing from the ultrasonic irradiation of a solution are produced through the phenomenon of cavitation. Acoustic cavitation is defined as the cyclical formation, growth and collapse of bubbles. The rapid collapse of the bubbles adiabatically compresses gas and entrapped vapor, producing small local hot spots. During the heating of the cavity, homolysis/pyrolysis reactions of the gaseous contents occur, resulting in radical formation.

The sonolytic degradation of endocrine disrupting compound 4-cumylphenol (4-CyP) in aqueous solution was investigated. The influence of operating parameters for sonication process such as 4-CyP initial concentration, frequency, power, pH, temperature and saturating gas was examined. The extent of degradation was inversely proportional to the initial substrate concentration. The rate of 4-CyP degradation was frequency dependent. The degradation rate increased proportionally with increasing ultrasonic power from 20 to 100W and temperature in the range of 20–50 °C. The most favorable degradation pH was acidic media. Destruction in the presence of saturating gas follows the order: argon > air > nitrogen. The 4-CyP degradation was inhibited in the presence of nitrogen gas owing to the free radical scavenging effect in vapor phase within the bubbles of cavitation. The ultrasonic degradation of 4-CyP was clearly promoted in the presence of bromide anions and the promoting effect on degradation increased with increasing bromide concentration. At low 4-CyP concentration, bicarbonate ion drastically enhanced the rate of 4-CyP degradation. Experiments conducted using pure and natural water demonstrated that the sonolytic treatment was more efficient in the natural water compared to pure water.

The influence of mineral and organic matrices on the sonochemical degradation of 4-isopropylphenol (4-IPP), an endocrine disrupting chemical found in water was examined. Bicarbonate ions as mineral matrix and sucrose as organic competitor were evaluated with respect to their effect on sonochemical degradation rates. At low 4-IPP concentration, the sonolytic degradation was clearly improved in the presence of bicarbonate involving the formation of the carbonate radical resulting from the reaction of bicarbonate with hydroxyl radical. In the presence of large excess of sucrose, the sonochemical degradation of 4-IPP at low concentration was not affected.

Sonochemical degradation of phenol (Ph), 4-isopropylphenol (4-IPP) and Rhodamine B (RhB) in aqueous solutions was investigated for a large range of initial concentrations in order to analyze the reaction kinetics. The initial rates of substrate degradation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation as a function of initial concentrations were determined. The obtained results show that the degradation rate increases with increasing initial substrate concentration up to a plateau and that the sonolytic destruction occurs mainly through reactions with hydroxyl radicals in the interfacial region of cavitation bubbles. The rate of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation decreases with increasing substrate concentration and reaches a minimum, followed by almost constant production rate for higher substrate concentrations. Sonolytic degradation data were analyzed by the models of Okitsu et al. and Serpone et al. developed on the basis of a Langmuir-type mechanism. The five linearized forms of the Okitsu et al.'s equation as well as the non-linear curve fitting analysis method were discussed. Results show that it is not appropriate to use the coefficient of determination of the linear regression method for comparing the best-fitting. Among the five linear expressions of the Okitsu et al.'s kinetic model, form-2 expression very well represent the degradation data for Ph and 4-IPP. Non-linear curve fitting analysis method was found to be the more appropriate method to determine the model parameters. An excellent representation of the experimental results of sonolytic destruction of RhB was obtained using the Serpone et al.'s model. The Serpone et al.'s model gives a worse fit for the sonolytic degradation data of Ph and 4-IPP. These results indicate that Ph and 4-IPP undergo degradation predominantly at the bubble/solution interface, whereas RhB undergoes degradation at both bubble/solution interface and in the bulk solution.

## ملخص

إن استعمال الموجات فوق الصوتية يمثل وسيلة جديدة لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات السامة و قليلة التفكك بيولوجيا. و التأثيرات الناتجة عن هذه الموجات فوق الصوتية يعود سببها لظاهرة التجويف. هذه الظاهرة تتلخص في خلق، تطور ثم انهيار الفقاعات الذي يؤدي إلى تحلل الجزيئات المتطايرة و تكوين جذور الهيدروكسيل التي لديها قدرة أكسدة عالية و غير انتقائية. الهدف الأول من هذه الرسالة هو دراسة إمكانية تطبيق الموجات فوق الصوتية ذات التواتر العالي لتفكك جزيء الألكيل فينول باستعمال محاليل نموذجية. و قد تمت دراسة و مناقشة تأثير الشروط التجريبية كالشدة الصوتية، تواتر الموجات، التركيز الأولي للملوث، ال pH، درجة الحرارة و نوعية الغاز المنحل على تفكك الملوث. أظهرت النتائج أن حركية تفكك 4-CyP تتأثر بتغيير تواتر الموجات. و سرعة التفكك تزداد نسبيا مع الشدة الصوتية و درجة حرارة الوسط. إن تفاعل تفكك الملوث يكون أكثر ملائمة في الوسط الحامضي. أما تفككه في وجود الغازات المنحلة فهو على النحو التالي : الارغون < الهواء < الأزوت. كما أن وجود برومير البوتاسيوم يؤدي إلى زيادة محسوسة في سرعة تفكك 4-CyP. و أن إضافة شوارد الهيدروجينو كربونات تحسن بقدر ملموس سرعة تفكك جزيئات الملوث خاصة إن وجدت هذه الأخيرة بتركيز منخفضة. كما أن التجارب المنجزة باستعمال ماء طبيعي معدني تبين وجود تحسن واضح في سرعة تفكك 4-CyP مقارنة بالسرعة المتحصل عليها باستعمال الماء المقطر.

الجزء الثاني من هذا العمل يهدف إلى تقييم تأثير وجود المواد المعدنية و العضوية في الماء على عملية التفكك الصوتي لمركب 4-isopropylphénol (4-IPP) الذي يسبب اضطرابات في الغدد الصماء. و لهذا الغرض قمنا باستعمال شوارد الهيدروجينوكربونات كمواد معدنية و السكروز كمنافس عضوي. بينت النتائج أنه في حالة وجود تراكيز منخفضة لل 4-IPP، فإن تفككه يزداد بشكل ملفت للانتباه في وجود شوارد الهيدروجينوكربونات. و هذا التحسن الملحوظ يعود أساسا إلى إنتاج جذور الكربونات التي يمكنها أن تتكون بتفاعل جذور الهيدروكسيل، الناتجة عن طريق الموجات فوق الصوتية، مع شوارد الهيدروجينوكربونات. أما في حالة وجود السكروز و شوارد الهيدروجينو كربونات معا، فإن التأثير الايجابي لجذور الكربونات على حركية تفكك 4-IPP ينخفض نسبيا. و هذا التناقص يعود في الأرجح إلى التنافس بين السكروز و 4-IPP للتفاعل مع جذور الكربونات المتكونة في المحلول.

الجزء الأخير من هذه الدراسة يهتم بالتفكك الصوتي للفينول (Ph)، ال 4-IPP و ال Rhodamine B (RhB) في المحاليل المائية باستخدام مجال واسع من التراكيز الأولية بهدف تحليل حركية التفكك. النتائج المتحصل عليها بينت أن سرعة التفكك تزداد بزيادة التركيز الأولي للملوث حتى الوصول إلى أعلى قيمة ثم تستقر بعدها. و أن التفكك يتم بالخصوص بواسطة تفاعل الملوث مع جذور الهيدروكسيل على مستوى المنطقة البيئية للفقاعات. كما أن سرعة إنتاج الماء الاوكسجيني تنخفض مع زيادة تركيز الملوث. أما بالنسبة للتركيز العالية لل 4-IPP، فإن إنتاج الماء الاوكسجيني يكون تقريبا ثابتا. كما أن نتائج التفكك الصوتي للمواد العضوية تم تحليلها باستعمال نموذجي أوكيتسو و معاونيه و سربون و معاونيه اللذين تم استحداثهما بالاعتماد على آلية لونغمير. كما تمت مناقشة الأشكال الخطية الخمسة لمعادلة أوكيتسو و معاونيه وكذلك التحليل باستعمال التوافق الغير خطي. النتائج تشير انه من غير المستحسن استعمال معامل التحديد لطريقة التوافق الخطي لمقارنة تقريب المنحنيات. و أن الشكل الخطي رقم 2 لنموذج أوكيتسو و معاونيه يتوافق بشكل ملائم مع نتائج تفكك ال Ph و ال 4-IPP. كما أن الطريقة الغير الخطية للتوافق هي الأفضل لتعيين ثوابت النموذج. أما النتائج التجريبية لتفكك RhB فتتوافق بطريقة ممتازة مع نموذج سربون و معاونيه. و بخصوص معطيات تفكك ال Ph و ال 4-IPP فإن معادلة سربون و معاونيه تعطي توافقا رديئا. هذه النتائج تثبت ان ال Ph و ال 4-IPP يخضعان أساسا للتفكك على مستوى المنطقة البيئية فقاعة-محلول، أما بالنسبة ل RhB فتتفكك جزيئاته في المنطقة البيئية فقاعة-محلول وفي المحلول أيضا.

## *Table des matières*

Liste des figures	11
Liste des tableaux	15
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>16</b>
 <b>Chapitre I : LES ALKYLPHÉNOLS DANS L'ENVIRONNEMENT ET LA SONOCHIMIE</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	18
<b>I.1. LES ALKYLPHENOLS DANS L'ENVIRONNEMENT</b>	18
<b>I.1.1. Tensioactifs</b>	18
<b>I.1.2. Alkylphénols éthoxylés (APE)</b>	19
<b>I.1.3. Toxicité des alkylphénols</b>	19
<b>I.1.4. Procédés de traitement des eaux polluées par les alkylphénols</b>	21
<b>I.2. ULTRASONS ET SONOCHIMIE</b>	22
<b>I.2.1. Onde ultrasonore</b>	22
<i>I.2.1.1. Définition et classification des ultrasons</i>	22
<i>I.2.1.2. Origine et développement des ultrasons</i>	23
<i>I.2.1.3. Propagation de l'onde ultrasonore</i>	24
<i>I.2.1.4. Atténuation du son dans un milieu liquide</i>	25
<b>I.2.2. Phénomène de cavitation</b>	25
<b>I.2.2.1. Dynamique d'une bulle de cavitation</b>	25
<i>I.2.2.1.1. Naissance</i>	25
<i>I.2.2.1.2. Croissance</i>	25
<i>I.2.2.1.3. Effondrement et sonoluminescence</i>	25
<b>I.2.3. Cavités transitoires et cavités stables</b>	28
<b>I.2.4. Génération des ultrasons</b>	29
<b>I.2.4.1. Convertisseurs électromécaniques</b>	29
<i>I.2.4.1.1. Convertisseurs magnétostrictifs</i>	29
<i>I.2.4.1.2. Convertisseurs piézoélectriques</i>	29
<b>I.2.4.2. Réacteurs sonochimiques</b>	29
<b>I.2.4.3. Effets physiques des ultrasons</b>	30
<b>I.2.4.4. Effets thermiques</b>	30
<b>I.2.4.5. Ondes de choc et jets de liquide</b>	30
<b>I.2.4.6. Courants acoustiques</b>	31
<b>I.2.4.7. Force de radiation et geyser acoustique</b>	31
<b>I.2.4.8. Courant de microagitation</b>	32
<b>I.2.4.9. Modèles théoriques</b>	33
<i>I.2.4.9.1. Théorie du point chaud</i>	33
<i>I.2.4.9.2. Théorie électrique</i>	33

<b>I.2.5. Sonochimie et formation d'espèces oxydantes</b>	34
<i>I.2.5.1. Sonolyse</i>	34
<i>I.2.5.2. Localisation des réactions sonochimiques</i>	36
<i>I.2.5.3. Paramètres influençant les réactions sonochimiques</i>	39
<i>I.2.5.3.1. Nature du liquide</i>	39
A. <i>Viscosité</i>	39
B. <i>Tension superficielle du liquide</i>	39
C. <i>Pression de vapeur du liquide</i>	39
<i>I.2.5.3.2. Puissance et intensité acoustique</i>	39
<i>I.2.5.3.3. Température du liquide</i>	39
<i>I.2.5.3.4. Pression statique</i>	40
<i>I.2.5.3.5. Fréquence ultrasonore</i>	40
<i>I.2.5.3.6. Hauteur du liquide et géométrie du réacteur</i>	41
<i>I.2.5.3.7. Temps d'irradiation</i>	43
<b>I.2.6. Dégradation des composés organiques en solution aqueuse</b>	43
<i>I.2.6.1. Dégradation d'un polluant modèle</i>	43
<i>I.2.6.2. Phénol</i>	45
<i>I.2.6.3. Dégradation d'un mélange de polluants</i>	47
<b>CONCLUSION</b>	47
<b>Références bibliographiques</b>	49

## **CHAPITRE II : PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES**

<b>INTRODUCTION</b>	58
<b>II.1. PRODUITS CHIMIQUES</b>	58
<b>II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS D'ALKYLPHENOLS</b>	58
<b>II.3. REACTEUR SONOCHIMIQUE</b>	59
<b>II.3.1. Emetteur à haute fréquence</b>	59
<b>II.3.2. Caractérisation du système générateur d'ultrasons</b>	61
<i>II.3.2.1. Puissance acoustique</i>	61
<i>II.3.2.2. Mesure calorimétrique</i>	62
<i>II.3.2.3. Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	63
<i>II.3.2.4. Oxydation de l'ion iodure (dosimétrie KI)</i>	65
<b>II.4. TECHNIQUES ANALAYTIQUES</b>	65
<b>II.4.1. Analyse par CLHP</b>	65
<b>II.4.2. Analyse des alkylphénols</b>	65
<b>II.4.3. Mesure de la conductivité</b>	66
<b>II.4.4. Mesure du pH</b>	67
<b>Références bibliographiques</b>	68



---

### CHAPITRE III : DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU PERTURBATEUR ENDOCRINIEN 4-CUMYLPHENOL DANS L'EAU

<b>Résumé</b>	69
<b>Abstract</b>	70
<b>1. Introduction</b>	70
<b>2. Materials and methods</b>	71
2.1. Chemicals	71
2.2. Ultraonic reactor	71
2.3. Analyses	71
<b>3. Results and discussion</b>	71
3.1. Effect of ultrasound frequency	71
3.2. Effect of initial 4-CyP concentration	71
3.3. Effect of ultrasonic power	73
3.4. Effect of initial Ph	73
3.5. Effect of temperature	73
3.6. Effect of saturating gas	74
3.7. Effect of KBr and tert-butyl alcohol	74
3.8. Effect of bicarbonate	75
3.9. 4-CyP treatment in natural water	76
<b>4. Conclusion</b>	76
<b>References</b>	76

### CHAPITRE IV : EFFET DES MATRICES MINERALE ET ORGANIQUE SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU 4-ISOPROPYLPHENOL A FAIBLES CONCENTRATIONS

<b>Résumé</b>	78
<b>Abstract</b>	79
<b>Introduction</b>	79
<b>Experimental</b>	80
<b>Chemicals</b>	80
<b>Reactor</b>	80
<b>Analyses</b>	80
<b>Results and discussion</b>	80
<b>4-IPP degradation and hydrogen peroxide formation</b>	80
<b>Effect of bicarbonate concentration on 4-IPP degradation</b>	82
<b>4-IPP degradation in sucrose solution</b>	84
<b>Conclusion</b>	84
<b>References</b>	85

---

**CHAPITRE V : MODELISATION DE LA DEGRADATION  
SONOCHIMIQUE DE COMPOSES ORGANIQUES NON-VOLATILS PAR  
DES EQUATIONS CINETIQUES DU TYPE LANGMUIR**

<b>Résumé</b>	87
<b>Abstract</b>	88
<b>1.Introduction</b>	88
<b>2. Materials and methods</b>	89
<i>2.1. Chemicals</i>	89
<i>2.2. Reactor</i>	89
<i>2.3. Analyses</i>	89
<b>3. Theoretical background</b>	89
<i>3.1. Model of Okitsu et al.</i>	89
<i>3.2. Model of Serpone et al.</i>	90
<b>4. Results and discussion</b>	90
<i>4.1. Ultrasonic degradation of non-volatile organic pollutants</i>	90
<i>4.2. Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic pollutants</i>	92
<b>5. Conclusion</b>	96
<b>References</b>	97
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	 98

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I

**Tableau 1:** *Concentration des APs et leurs ethoxylates dans les effluents des stations d'épuration.*

**Tableau 2:** *Facteurs d'équivalence toxique pour les NP et NPEOs*

**Tableau 3:** *Impédance acoustique des milieux usuels en sonochimie*

**Tableau 4:** *Dégradation sonochimique de quelques composés organiques donnant lieu à des réactions du type radicalaire*

**Tableau 5:** *Dégradation sonolytique de quelques composés organiques dans la bulle de cavitation donnant lieu à des réactions du type pyrolytique*

### Chapitre II

**Tableau 1:** *Propriétés physicochimiques des alkylphénols*

**Tableau 2:** *Paramètres utilisés pour l'analyse chromatographique des alkylphénols*

### Chapitre V

**Tableau 1:** *Physicochemical properties of the tested solutes.*

**Tableau 2:** *Linear forms of the Okitsu et al.'s model*

**Tableau 3:** *Parameters of the Okitsu et al.'s model obtained using the linear regression method*

**Tableau 4:** *Parameters of the models of Okitsu et al. and Serpone et al. obtained using the non-linear regression method*

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

**Figure 1.** *Domaine ultrasonore et ses applications*

**Figure 2.** *Dispersion du faisceau ultrasonore*

**Figure 3.** *Evolution du diamètre d'une bulle de cavitation transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz)*

**Figure 4.** *(a) Evolution d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide, (b) Asymétrie d'une bulle implosant à la proximité d'une paroi : pénétration d'un micro-jet de liquide à l'intérieur de la bulle*

**Figure 5.** *Distribution des vecteurs vitesses dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore (500 kHz, 60W)*

**Figure 6.** *Photographie du geyser acoustique à 500 kHz*

**Figure 7.** *Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle*

**Figure 8.** *Polarisation et fragmentation de la bulle selon Margulis*

**Figure 9.** *Méthode de visualisation de zones réactionnelles par chimiluminescence du luminol induite par la cavitation acoustique*

**Figure 10.** *Evolution de  $C_{1/2}$  en fonction de l'hydrophobicité  $R_h$*

**Figure 11.** *Les trois zones réactionnelles dans le processus de cavitation selon Adewuyi*

**Figure 12.** *Evolution du seuil de cavitation en fonction de la fréquence, (a) Eau aérée, (b) Eau désaérée*

**Figure 13.** *Variation de la concentration de  $I_2$  en fonction de la hauteur du liquide dans une solution aqueuse de KI ( $10^{-1}M$  KI,  $10^{-3} M$   $CCl_4$ , Amidon) à 40 kHz*

### Chapitre II

**Figure 1.** *Dispositif expérimental du procédé ultrasonore. (1) générateur, (2) adaptateur, (3) oscilloscope, (4) réacteur en pyrex, (5) thermocouple.*

**Figure 2.** *Système émetteur à haute fréquence*

**Figure 3.** *Réacteur sonochimique opérant à haute fréquence*

**Figure 4.** *Evolution de la température en fonction du temps pour différentes puissances lors de la sonolyse de l'eau (Conditions opératoires : 278 kHz, Eau désionisée, 300 mL).*

**Figure 5.** *Etalonnage calorimétrique du réacteur à ultrasons (Condition opératoires : 278 kHz, Eau désionisée, 300 mL).*

**Figure 6.** *Formation de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) pendant l'irradiation de l'eau désionisée par ultrasons (Conditions opératoires : 278 kHz, 80 W, 300 mL,  $[KI]_0 = 0,1 M$ , pH 5,8 (naturel),  $T = 20 \pm 1 ^\circ C$ ).*

**Figure 7.** *Evolution de la concentration de  $\Gamma_3$  en fonction du temps de sonolyse. (Conditions opératoires : 278 kHz, 80 W, 300 mL,  $[KI]_0 = 0,1 M$ , pH 5,8 (naturel),  $T = 20 \pm 1 ^\circ C$ ).*

### Chapitre III

**Figure 1.** *Structure moléculaire du 4-cumylphénol.*

**Figure 2.** *Effet de la fréquence des ultrasons sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (puissance: 80 W; volume: 300 mL; concentration initiale 4-CyP:  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1^\circ C$ )*

**Figure 3.** *Dégradation sonochimique du 4-CyP à différentes concentrations initiales (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1^\circ C$ )*

**Figure 4.** *Evolution des vitesses initiales expérimentales et prédites de dégradation en fonction de la concentration initiale de 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1^\circ C$ )*

**Figure 5.** *Formation de peroxyde d'hydrogène pour différentes concentrations initiales de 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1^\circ C$ )*

**Figure 6.** *Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP :  $5 \text{ mg/L}$  ; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1^\circ C$ )*

**Figure 7.** *Effet du pH sur la dégradation sonochimique du 4-CyP ((fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP :  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ; température:  $20 \pm 1^\circ C$ )*

**Figure 8.** *Effet de la température sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; concentration initiale de 4-CyP:  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5))*

- Figure 9.** *Effet du gaz saturant sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*
- Figure 10.** *Effet de l'ajout des ions bromures sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*
- Figure 11.** *Effet de l'ajout de tert-butanol sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*
- Figure 12.** *Effet des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*
- Figure 13.** *Dégradation sonochimique du 4-CyP dans l'eau pure et dans l'eau naturelle (fréquence: 300 kHz; puissance: 80 W; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*

#### Chapitre IV

- Figure 1.** *Evolution de ln C/C<sub>0</sub> en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du 4-IPP (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*
- Figure 2.** *Evolution de la vitesse initiale de dégradation du 4-IPP et de formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale du substrat (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*
- Figure 3.** *Comparison entre les vitesses initiales expérimentales et théorique de dégradation du 4-IPP pour différentes concentrations initiales en substrat.*
- Figure 4.** *Effet de la concentration des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique du 4-IPP pour différentes concentrations initiales (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: 8,3; température: 20 ±1°C)*
- Figure 5.** *Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique du 4-IPP à 10 µg L<sup>-1</sup> (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température: 20 ±1°C)*

**Figure 6.** *Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique du 4-IPP à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en présence de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$  (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ )*

## Chapitre V

**Figure 1a.** *Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du Ph (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel; température:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ )*

**Figure 1b.** *Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du 4-IPP (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel; température:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ )*

**Figure 1c.** *Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du 4-CyP (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel; température:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ )*

**Figure 2.** *Evolution de la vitesse initiale de dégradation et de la formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale du polluant (conditions— fréquence: 278 kHz; puissance: 80 W; volume: 300 mL; pH: naturel; température:  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ )*

**Figure 3a.** *Comparison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale du Ph*

**Figure 3a1.** *Comparison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique à faible concentration initiale du Ph*

**Figure 3b.** *Comparison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale du 4-IPP*

**Figure 3b1.** *Comparison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique à faible concentration initiale du 4-IPP*

**Figure 3c.** *Comparison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale de la RhB*

**Figure 3c1.** *Comparison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique à faible concentration initiale de la RhB*

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



## INTRODUCTION GENERALE

**A** l'heure où la demande industrielle est grandissante, suite à l'accroissement rapide de la population mondiale, il y a une prise de conscience générale des effets nocifs et toxiques qu'induisent certains effluents industriels sur l'environnement. Les pressions tant législatives que sociales et environnementales sont de plus en plus importantes pour l'utilisation de "procédés à pollution zéro". Les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets, mais la mise en place de normes toujours plus sévères entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années. Parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) sont très intéressants pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. Ces procédés sont complémentaires aux méthodes habituelles de coagulation-floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. Les POA ont pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO<sub>2</sub> et autres composés minéraux.

La sonochimie (chimie induite par des ultrasons) est un procédé avancé d'oxydation basé sur le phénomène de cavitation acoustique. Elle permet entre autre la dégradation de molécules récalcitrantes en phase aqueuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides et les colorants.

L'objectif de nos travaux de recherche présentés dans ce mémoire est d'évaluer le potentiel d'application de la sonochimie pour la dégradation de deux molécules modèles du type alkylphénol : le 4-isopropylphénol et le 4-cumylphénol. Ces alkylphénols sont introduits dans le cycle de l'eau par l'activité humaine. Ce sont des composés aromatiques qui entrent dans la composition de différents matériaux polymères, les détergents et la formulation des pesticides. Ce type de composés fait l'objet de nombreuses études que ce soit dans l'évaluation de son impact environnemental, de sa toxicité et de son élimination, car à très faibles doses il pourrait apporter des perturbations sur les systèmes endocriniens des animaux et des hommes.

La présentation de ce travail de thèse est organisée en 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie sur les alkylphénols, les ultrasons, le phénomène de cavitation et les effets physiques et chimiques associés aux ondes ultrasonores. Il traite également quelques applications des ultrasons dans

le traitement des eaux usées. Nous avons largement détaillé cette revue bibliographique dans la mesure où il n'existe que peu de travaux antérieurs sur ce sujet.

Le deuxième chapitre présente le matériel utilisé dans cette étude. Les protocoles des analyses entreprises afin d'évaluer l'efficacité des traitements sont décrits. La méthode calorimétrique et deux méthodes dosimétriques sont utilisées pour quantifier l'efficacité sonochimique des réacteurs utilisés.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la dégradation sonochimique du perturbateur endocrinien 4-cumylphénol (4-CyP) dans l'eau. L'effet de différents paramètres opératoires tels que la concentration initiale du 4-CyP, la fréquence, la puissance, la température et le gaz dissous sur la destruction du substrat est examiné.

Le but du quatrième chapitre est d'évaluer l'influence des matrices minérale et organique sur la dégradation sonochimique du perturbateur endocrinien 4-isopropylphénol (4-IPP) dans l'eau. Les ions hydrogénocarbonates comme matrice minérale et le saccharose en tant que compétiteur organique sont testés afin d'étudier leur effet sur la cinétique de dégradation sonochimique du 4-IPP.

Dans le cinquième chapitre, nous nous sommes intéressés à la dégradation sonochimique du phénol (Ph), du 4-IPP et de la Rhodamine B (RhB) en solutions aqueuses pour une large gamme de concentrations initiales dans l'objectif d'analyser la cinétique de la réaction de destruction. Les vitesses initiales de dégradation des substrats et la formation de peroxyde d'hydrogène sont déterminées.

**CHAPITRE I**  
**LES ALKYLPHENOLS**  
**DANS**  
**L'ENVIRONNEMENT**  
**ET**  
**LA SONOCHIMIE**

## **INTRODUCTION**

Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie sur les alkylphénols, les ultrasons, le phénomène de cavitation et les effets physiques et chimiques associés aux ondes ultrasonores. Il traite également quelques applications des ultrasons dans le traitement des eaux usées. Nous avons largement détaillé cette revue bibliographique dans la mesure où il n'existe que peu de travaux antérieurs sur ce sujet.

### **I.1. LES ALKYLPHENOLS DANS L'ENVIRONNEMENT**

Les activités humaines produisent de nombreux déchets qui sont traités systématiquement par des technologies en constante évolution. Le traitement de l'eau occupe une place importante dans les soucis environnementaux, car les rejets d'eaux résiduaire ont fortement évolué en quantité et en qualité depuis quelques décennies. L'épuration des eaux résiduaire urbaine est réalisée au niveau des stations d'épuration où leurs différents polluants sont séparés ou dégradés par des procédés physiques, chimiques ou biologiques.

Notre objectif est d'exposer l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés en alkylphénols et plus particulièrement en 4-isopropylphénol et en 4-cumylphénol. Cette étude est menée en utilisant ces molécules modèles, car elles présentent des caractéristiques d'études intéressantes : d'une part, elles constituent environ 90% du marché des alkylphénols utilisées dans l'industrie du plastique et des détergents et, d'autre part, les traitements classiques sont inopérants sur ce type de composés (polluants récalcitrants) reconnus comme des perturbateurs endocriniens. Dans cette partie, nous présenterons brièvement ces composés organiques.

#### **I.1.1. Tensioactifs**

Il s'agit du type de substances émergentes le plus rencontré dans les rejets. On les trouve encore sous le nom de surfactants, agents de surface, détergents, surfactifs... Leur utilisation est basée sur leur caractère amphiphile. Une substance amphiphile possède une double affinité que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire-apolaire. La molécule typique d'un amphiphile comprend deux parties : d'une part un groupe polaire qui contient des hétéro-atomes comme O, S, P ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc., d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarboné du type alkyle ou alkylbenzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène. La partie polaire possède une affinité pour les solvants

polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie hydrophile. Le groupement apolaire s'appelle la partie hydrophobe. Les tensioactifs sont largement utilisés dans la vie quotidienne par le biais des détergents commerciaux et des produits cosmétiques. Ils ont aussi de nombreuses applications industrielles. En 1987, il a été estimé que la consommation totale dans les pays industrialisés s'élevait à 6 kg par habitant. Les anioniques et les nonioniques sont les plus utilisés.

Deux familles de tensioactifs ont plus particulièrement soulevé des interrogations quant à leur comportement dans l'environnement et leur toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques, les alkylphénols éthoxylés et les alkylbenzènesulfonates. Après leur utilisation, les tensioactifs, via les effluents des stations d'épuration, aboutissent dans les eaux naturelles douces ou marines.

### **I.1.2. Alkylphénols éthoxylés (APE)**

Les APE sont des composés non-ioniques synthétisés par addition d'une chaîne éthoxylée hydrophile (polymère d'oxyde d'éthylène) sur une molécule hydrophobe à hydrogène mobile du type alkylphénol. Les APE commerciaux, dont les plus communs en Europe sont du type nonylphénols éthoxylés (NPE), sont sous forme d'un mélange d'homologues et d'isomères. Chaque homologue correspond à plusieurs isomères qui se différencient suivant la structure de la chaîne alkyl hydrophobe.

La présence des alkylphénols dans les milieux aquatiques est donc uniquement anthropogénique. En Europe, la production et l'importation des nonylphénols avoisinaient les 82000 tonnes en 1997 [1]. En Allemagne, cette production est passée de 18500 tonnes en 1984 à 49000 tonnes en 1990 [2]. On estime à plus de 300000 tonnes la production annuelle mondiale d'alkylphénols [3]. Les alkylphénols sont ubiquitaires dans l'environnement de part leur spectre d'utilisation et l'absence de traitement approprié dans les stations d'épuration. En effet, on estime que 65% des alkylphénols et dérivés entrant dans les stations d'épuration sont rejetés dans l'environnement [4].

### **I.1.3. Toxicité des alkylphénols**

Des études récentes ont démontré le potentiel toxicologique des AP principalement en tant que perturbateurs endocriniens chez l'animal, mais aussi chez l'homme [5-11]. Les APs, de part leurs structures chimiques, peuvent se fixer, par compétition avec l'œstrogène, sur les récepteurs œstrogénique [5]. Ceci entraîne notamment une induction de la vitellogénine altérant le métabolisme stéroïdien et la croissance testiculaire [12]. Des effets directs du NP sur la structure et les fonctions de l'ADN dans la larve de bernacle ont été décrits [13]. Ce mécanisme pourrait être responsable des effets de perturbation hormonale observés

dans l'ensemble des organismes vivants [14]. Peu d'information sont disponibles sur la toxicité des octylphénols (OP) et dérivées. Cependant, il a été démontré une toxicité sur l'activité oestrogénique quarante fois plus importante pour les OP par rapport aux NP et aux NP1EO [15]. Le 4-cumylphénol est douze fois plus active que le bisphénol A [16].

Une bioconcentration des AP a été constatée chez diverses espèces aquatiques (algues, plantes aquatiques, poissons, moules). Une synthèse bibliographique sur la toxicité aquatique des AP a été publiée par plusieurs chercheurs [14-20].

Des travaux récents ont soulevé des préoccupations relevant directement de la santé humaine. Par exemple, Chitra *et al.* [21] et Adeoya-Osigawa *et al.* [22] décrivent des effets sur les fonctions du sperme chez les mammifères, tandis que de récents documents citent également une détérioration de l'ADN dans les lymphocytes humains [23].

L'évaluation des risques effectuée par l'Union Européenne pour les nonylphénols a conclu une présence de risques significatifs pour l'environnement aquatique, les sols et les organismes supérieurs par empoisonnement secondaire (accumulation des NP dans la chaîne alimentaire). Du fait de cette toxicité démontrée, une volonté de réduction et de régulation des NPE a été mise en place en Europe (Commission Oslo-Paris, OSPAR [24]) et en Amérique du Nord depuis quelques années. Le Tableau 1 regroupe les données concernant les niveaux de concentration des APEs dans les effluents de différentes stations de dépuración [5].

Les alkylphénols, les alkylphénols éthoxylés et leurs acides carboxyliques se retrouvent généralement en mélange dans le milieu aquatique. Leurs effets toxiques pour la faune et la flore aquatique ne peuvent être considérés de façon individuelle, car cela pourrait mener à une sous-évaluation de la toxicité totale du mélange. Pour tenir compte de l'additivité des effets et des différences de toxicité des divers alkylphénols, le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement [25] a proposé une méthode basée sur les équivalents toxiques (Tableau 2). Cette méthode est analogue à celle couramment utilisée pour les dioxines et furanes [26].

Le 4-nonylphénol (4-NP), le 4-octylphénol (4-OP), le 4-isopropylphénol (4-IPP) et le 4-cumylphénol (4-CP) ont été classés dans le cadre de la directive eau de l'Union Européenne comme "substances dangereuses prioritaires". Les alkylphénols (4-NP, 4-OP, 4-IPP et 4-CP) font partie de la liste des 87 substances à rechercher obligatoirement dans l'eau.

**Tableau 1: Concentration des APs et leurs ethoxylates dans les effluents des stations d'épuration.**

Pays	Nombre d'échantillon	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )					Réf.
		NP	NPE1	NPE2	NPE3	OP	
Canada	8	0,8-1,5				0,12-1,7	[27]
Grande Bretagne	16	<0,2-5,4					[9]
Suisse	2	5-11	30-65	47-77			[6]
Espagne	3	6-343					[28]
Japon	10	0,08-1,24	0,21-2,96			0,02-0,48	[29]
Etats-Unis	6	0,18-15,9			8,77-78,8		[7]
	1	16	5,5	0,8		0,15	[30]
	6	0,171-37			<332	<0,673	[31]
Allemagne	16	<0,77				<0,073	[32]
Italie	12	0,7-4			2-27		[33]

**Tableau 2. Facteurs d'équivalence toxique pour les NP et NPEOs [25].**

Composés	Facteur d'équivalence
NP	1
NPnEO ( $1 \leq n \leq 8$ )	0,5
NPnEO ( $n > 8$ )	0,005
NP1EC	0,005
NP2EC	0,005

#### I.1.4. Procédés de traitement des eaux polluées par les alkylphénols

Les eaux contaminées par les alkylphénols peuvent être traitées par des procédés physiques, chimiques ou biologiques. Le traitement de ces effluents toxiques et/ou peu biodégradables par ces techniques classiques trouve rapidement ses limites en matière d'efficacité du fait de la nature même des effluents. L'objectif est de parvenir à amener

l'effluent à un niveau de dépollution satisfaisant tout en conservant un coût de traitement acceptable.

Les procédés classiques tels que l'adsorption, les techniques membranaires, l'extraction par solvant et par membrane liquide émulsionnée ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. C'est pourquoi de nouvelles techniques de traitement se développent actuellement dans de nombreux laboratoires. Ce sont les procédés d'oxydation avancés. Ils fonctionnent sur le principe de l'oxydation radicalaire. Comme dans le cas des ultrasons ou des ultraviolets, ces techniques permettent de générer des radicaux hydroxyles qui réagissent avec les composés organiques et les oxydent.

## **I.2. ULTRASONS ET SONOCHIMIE**

### **I.2.1. Onde ultrasonore**

#### ***I.2.1.1. Définition et classification des ultrasons***

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

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

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



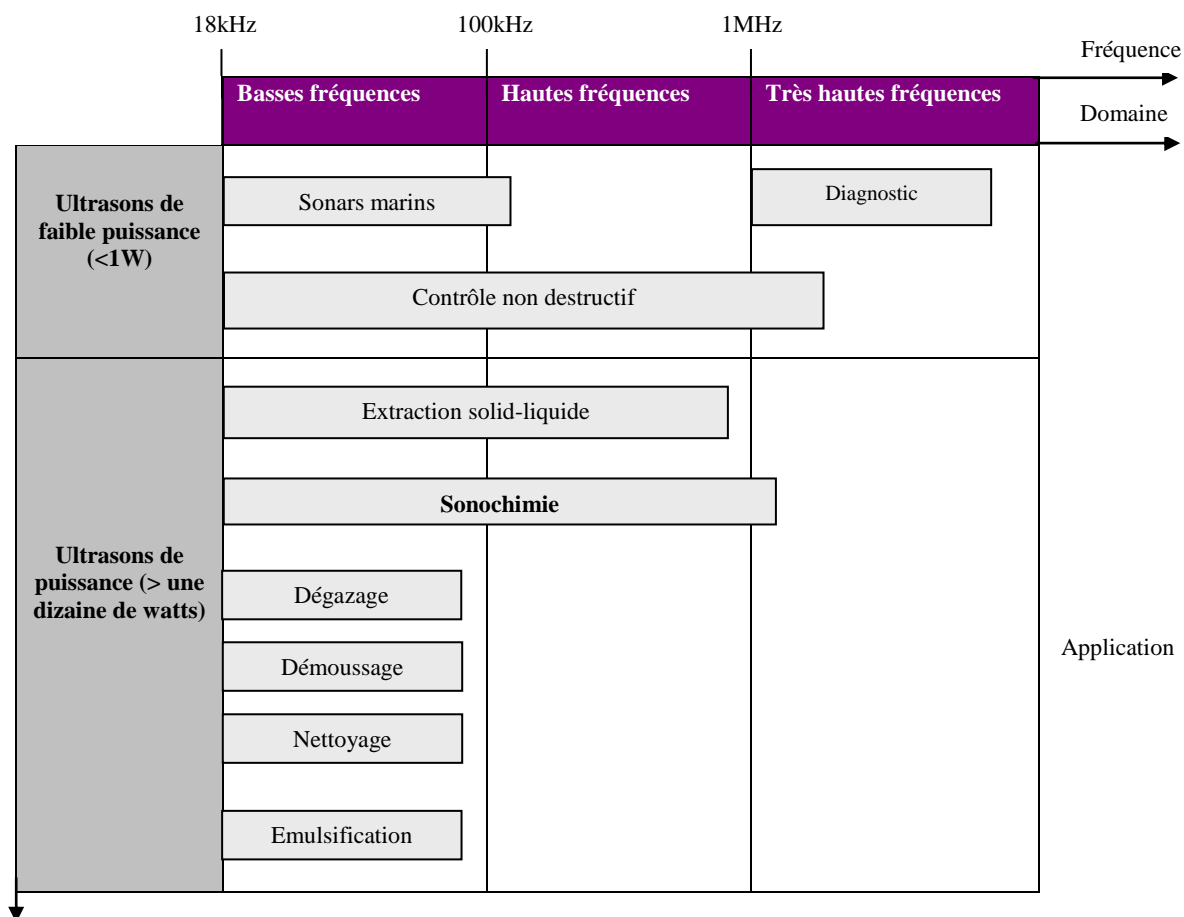


Figure 1. Domaine ultrasonore et ses applications

### 1.2.1.2. Origine et développement des ultrasons

C'est en 1880 que l'effet piézoélectrique, c'est-à-dire la possibilité de transformer une vibration mécanique en énergie électrique, fut découverte par Pierre et Jaque Curie pour le quartz [34]. La plupart des générateurs d'ultrasons actuels comportent des transducteurs qui utilisent l'effet inverse (découvert en 1881 par Lippmann), c'est-à-dire la déformation de certains matériaux sous l'effet d'une différence de potentiel électrique appliqué entre deux faces opposées. Si cette différence de potentiel est alternative et de haute fréquence, le matériau piézoélectrique convertit l'énergie en vibrations mécaniques à haute fréquence. C'est seulement près de 40 ans après la découverte de P. et J. Curie qu'apparaît la première application commerciale des ultrasons : le sonar mis au point par Langevin en 1917 durant la première guerre mondiale pour la détection des sous-marins et des icebergs. Ensuite, d'autres utilisations des ultrasons ont été étudiées.

L'effet chimique des ultrasons (la sonochimie) est abordé pour la première fois en 1927 par Richards et Loomis [35], puis à partir de 1930, Dognon et ses collaborateurs se sont intéressés aux actions biologiques. Le phénomène de sonoluminescence, qui est une

émission de lumière de faible intensité provoqué par la cavitation ultrasonore dans l'eau et dans certains liquides organiques, est décrit pour la première fois en 1934 par Frenz et Schuller. Après 1940, les recherches sur les ultrasons et leurs effets physiques, chimiques et biologiques se sont développées. De nombreux chercheurs s'intéressent aux effets chimiques des ultrasons (la sonochimie) [36-40].

### ***1.2.1.3. Propagation de l'onde ultrasonore***

La propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide provoque un mouvement des molécules qui suivent l'onde acoustique et dont le déplacement peut être représenté par l'équation (1) :

$$x_t = x_0 \sin 2\pi ft \quad (1)$$

où

$x_t$  = déplacement de la particule à l'instant  $t$

$x_0$  = déplacement maximum de la particule

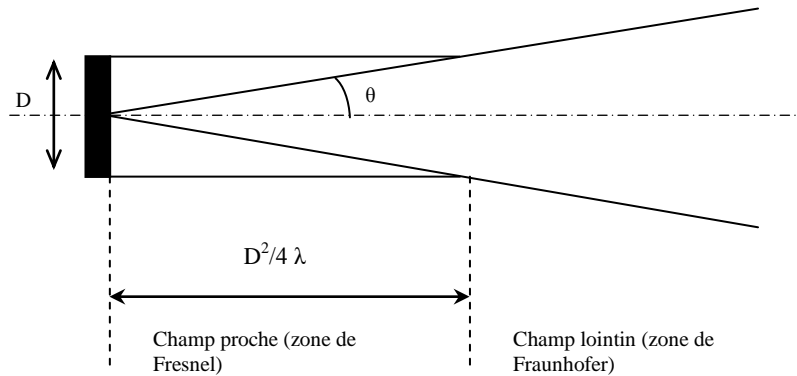
$f$  = fréquence de l'onde ultrasonore

On peut concevoir que le champ ultrasonore produit par un émetteur résulte de l'émission d'un grand nombre de sources élémentaires ponctuelles constituant la face de l'émetteur, de sorte que, dans un plan situé à une certaine distance de ce dernier, le phénomène d'interférence se traduit par différentes caractéristiques d'intensité selon la distance par rapport à l'axe.

Quand on s'éloigne de l'émetteur, il existe une zone (champ proche ou zone d'induction ou encore zone de Fresnel) dans laquelle la dimension globale du faisceau demeure relativement constante bien qu'il existe d'importantes variations dans cette zone, celle-ci est suivie d'une autre où le faisceau diverge fortement et devient plus uniforme (champ lointain ou zone de rayonnement ou encore zone de Fraunhofer). La Figure 2 situe la zone de Fresnel et celle de Fraunhofer dans le cas d'un émetteur d'ondes entretenues. Quand la source est un piston de section circulaire de diamètre  $D$  émettant des ultrasons de longueur d'onde  $\lambda$ , la zone de Fresnel s'étend jusqu'à une distance du transducteur égale à  $D^2/4\lambda$  (en supposant  $D$  grand devant  $\lambda$ ) ; au-delà, commence la zone de Fraunhofer. La directivité du faisceau dans le champ proche est déterminée par la diffraction, de la même façon qu'un faisceau de lumière traverse une petite ouverture ; plus la fréquence des ultrasons émis par un transducteur de dimension donnée est élevée, plus le faisceau est directif. En outre, si on maintient la fréquence constante en diminuant le diamètre, la divergence du faisceau

s'accroît. L'équation (2) permet de calculer l'angle  $\theta$  du faisceau émis en champ proche [41] conformément à la Figure 2.

$$\sin \theta = 1,22\lambda/D \quad (2)$$



**Figure 2. Dispersion du faisceau ultrasonore.**

#### ***1.2.1.4. Atténuation du son dans un milieu liquide***

L'intensité du son est atténuée lors de la propagation de l'onde ultrasonore dans un milieu liquide. Les molécules du liquide qui entrent en vibration sous l'action de l'onde ultrasonore sont soumises à une interaction visqueuse. Ce phénomène dégrade l'intensité acoustique et une partie de l'énergie est perdue sous forme de chaleur. Le chauffage se produit dans les lieux de compression et le refroidissement dans les zones de raréfaction. Un faible chauffage du milieu liquide se produit sous l'action des ultrasons à haute puissance. Ceci est dû à l'absorption de l'énergie ultrasonore dégradée.

#### **1.2.2. Phénomène de cavitation**

La propagation d'une onde ultrasonore de puissance dans un milieu liquide peut provoquer l'apparition de bulles. Ce phénomène est connu sous le nom de cavitation ultrasonore [42]. La cavitation ultrasonore est un processus comprenant trois étapes: la formation de la bulle (nucléation), puis sa croissance et enfin son implosion (effondrement).

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

###### ***1.2.2.1.1. Naissance***

La progression d'une onde sonore dans un milieu liquide provoque une oscillation des molécules du milieu autour de leur position d'équilibre. Lors des phases de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue. En revanche, lors des phases de dilatation, cette distance moyenne augmente. Si la pression acoustique négative, qui accompagne le passage de l'onde, est suffisamment élevée pour que la distance moyenne entre les molécules constitutives du milieu devienne supérieure à la distance moléculaire critique

nécessaire à maintenir la cohésion du liquide, cette dernière est rompue et des vides ou des cavités sont créés : les bulles de cavitation se forment. La pression acoustique ou l'intensité minimale indispensable pour provoquer le phénomène de cavitation est désignée sous le terme de seuil de cavitation. Dans l'eau, il a été estimé à une valeur voisine de 1500 atm. En pratique, la cavitation est produite pour des pressions acoustiques beaucoup plus faibles (inférieures à 20 atm). Ceci est indubitablement dû à l'existence au sein du liquide de "points faibles" qui diminuent les forces de cohésion du liquide. Ces points faibles peuvent être liés à la présence de molécules de gaz dissoutes dans le liquide. En effet, il a été constaté que le dégazage des solutions augmentait la valeur du seuil de cavitation. De même, la présence de particules solides, de poussières, et plus précisément de micro-bulles de gaz ou de vapeurs piégés dans les microcrevasses à la surface de ces particules solides et poussières, abaissent également la valeur du seuil de cavitation et favorisent le phénomène.

#### *1.2.2.1.2. Croissance*

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

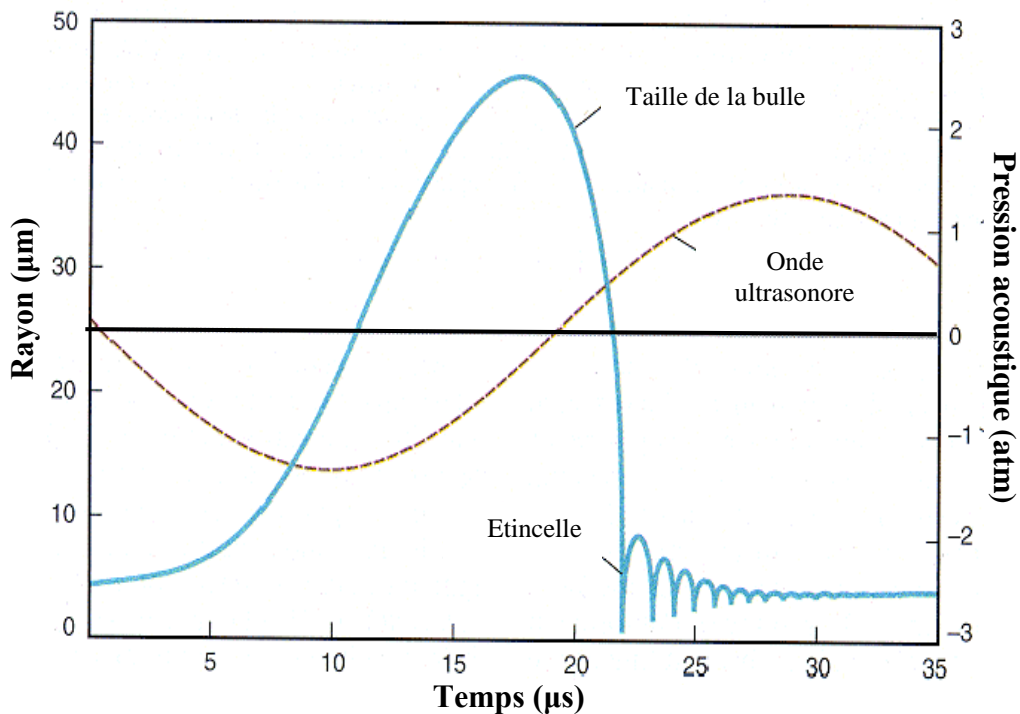
Selon Cum [43], deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille. Lors des phases d'expansion, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que le flux sortant donc globalement, au cours d'un cycle, les bulles croissent, c'est l'effet de surface.

L'effet de coquille accompagne l'effet de surface lors de la croissance de la bulle. Ce modèle suppose l'existence d'une couche sphérique de liquide entourant la bulle de cavitation telle une coquille. Le flux d'un gaz dans un liquide étant proportionnel au gradient de concentration du gaz dissous de part et d'autre de l'interface. Lors des périodes de compression, la couche entourant la cavité s'épaissit et la concentration en gaz au voisinage de la bulle diminue. De ce fait, le flux de diffusion vers l'extérieur augmente. A

l'opposé, lorsque la bulle se dilate, l'épaisseur de la coquille diminue et sa concentration en gaz augmente. Le flux de diffusion augmente donc vers l'intérieur. Ce phénomène favorise le transfert de matière entre la bulle de cavitation et le liquide. Associé à l'effet de surface, il décrit le mécanisme de la diffusion rectifiée qui conduit à la croissance de la bulle de cavitation.

#### 1.2.2.1.3. Effondrement et sonoluminescence

Au début de la phase de compression, les bulles de cavitation s'effondrent brutalement. La bulle de cavitation libère toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Quelques auteurs ont entrepris l'observation de la dynamique d'une bulle de cavitation. Elle nécessite des techniques photographiques et/ou l'utilisation d'un laser. Lauterborn et Vogel [44] ont observé les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. Plus récemment, Putterman [45] a déterminé l'évolution du rayon d'une bulle transitoire isolée dans l'eau en présence d'un champ acoustique d'une fréquence de 25 kHz (Figure 3). Initialement de quelques millimètres, le rayon de la bulle de cavitation croît jusqu'à 45  $\mu\text{m}$  puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle s'effondre sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.



**Figure 3. Evolution du diamètre d'une bulle de cavitation transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz) [45].**

La cavitation acoustique s'accompagne également de l'émission d'un flash lumineux dont le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 190 nm. Selon Hiller *et al* [46] qui ont étudié la cavitation stable d'une bulle d'air dans l'eau, la durée du flash lumineux serait inférieur à 50 ps et aurait lieu quelques nanosecondes avant l'implosion. Si le phénomène de la sonoluminescence n'est pas contestable, son origine reste elle, très controversée.

### **I.2.3. Cavités transitoires et cavités stables**

L'évolution des cavités non détruites à l'issue du premier cycle de compression est classée en deux types :

*a-* Cavités dites transitoires dont la durée de vie est de un à quelques cycles acoustiques. Ces cavités sont généralement vides. Elles voient leur rayon doubler sur un seul cycle et elles implosent alors violemment sous l'effet des contraintes extérieures exercées par le liquide. Lors de l'implosion, des températures et des pressions extrêmement élevées sont générées et sont à l'origine de la création d'espèces très réactives (des radicaux libres ou des atomes). L'implosion s'accompagne également de la libération d'une onde de choc.

*b-* Des cavités stables qui renferment des gaz ou de la vapeur, et qui vont croître et se remplir par diffusion de la matière à travers l'interface gaz/liquide. Lors de la phase d'expansion, du gaz diffuse du liquide vers la bulle, alors que du gaz diffuse de la bulle vers le liquide lors de la phase de compression. La diffusion étant plus importante lors de la phase d'expansion que lors de la phase de compression, la bulle croît sur chaque cycle jusqu'à atteindre une taille dite critique où alors elle implose sous la pression du liquide (forces de cohésion). L'implosion de ces bulles stables est moins violente que celle des bulles transitoires mais toutefois suffisante pour développer des températures et des pressions nécessaires pour créer des espèces radicalaires et/ou atomiques. Une onde de choc est aussi générée dans ce cas. Suite à la cavitation, il apparaît, lors de l'implosion, trois zones de réactivités chimiques distinctes [47] :

1) L'intérieur de la bulle renfermant des gaz et des vapeurs. Dans cette zone règnent des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 500 atm suite à l'implosion des bulles. Il en résulte la formation de radicaux et d'atomes et une chimie radicalaire en phase gazeuse.

2) Une zone à l'interface gaz/liquide d'épaisseur voisine de 250 nm 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 comparée fréquemment à celle initiée par les rayonnements ionisants ainsi que des réactions de décompositions thermiques.

3) Le volume de la solution qui n'est pratiquement pas affecté. Seule une élévation de la 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.

#### **I.2.4. Génération des ultrasons**

L'énergie dissipée dans les réacteurs sonochimiques peut avoir deux origines différentes, mécaniques ou électriques. Un système capable de transformer une forme d'énergie en une autre est appelé convertisseur.

##### ***I.2.4.1. Convertisseurs électromécaniques***

Il existe plusieurs types de générateurs électriques à ultrasons : les magnétostrictifs et les piézoélectriques. Actuellement, la plupart des générateurs utilisent les propriétés piézoélectriques de certaines céramiques. Ces dernières permettent de transformer l'énergie électrique en énergie mécanique de vibration.

###### ***I.2.4.1.1. Convertisseurs magnétostrictifs***

La magnétostriction utilise le changement de dimension de certains matériaux ferromagnétique tels que le nickel ou ses alliages, le cobalt, les ferrites, etc., lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Un convertisseur magnétostrictif est souvent sous forme de barreau entouré d'un solénoïde. L'application d'un courant électrique alternatif à travers le solénoïde entraîne une variation des dimensions du barreau. L'inconvénient majeur de cet équipement est la limitation sur la gamme de fréquence qui ne dépasse pas les 100 kHz.

###### ***I.2.4.1.2. Convertisseurs piézoélectriques (notamment PZT : titanate zirconate de plomb)***

Ce sont les convertisseurs les plus utilisés. Ils sont employés dans la génération et la détection des ultrasons. Les matériaux piézoélectriques sont caractérisés par les deux effets complémentaires : effet direct et effet inverse.

##### ***I.2.4.2. Réacteurs sonochimiques***

La conception du réacteur sonochimique doit tenir compte à la fois des contraintes du procédé (corrosion, mélange,...etc.) et de celles de l'acoustique (transmission des vibrations). Cette conception doit aussi prendre en compte le type de mécanisme réactionnel en favorisant le nombre de sites efficaces et disponibles. La notion de réacteur consiste essentiellement à définir la façon dont le milieu est irradié et notamment si le système est fermé ou ouvert. Les équipements ultrasonores utilisés en sonochimie sont souvent constitués de :

- Un générateur électrique permettant de générer un signal de fréquence et d'amplitude élevé à partir du courant électrique 50 Hz.

- Un convertisseur piézoélectrique qui transforme le signal électrique à haute fréquence en une vibration mécanique de même fréquence.

La vibration des cristaux peut être transmise au milieu irradié de différentes façons. En fonction du procédé dans lequel les ultrasons vont être utilisés, plusieurs systèmes de sonification sont commercialisés. On peut surtout citer : le bac de nettoyage, le convertisseur submersible, le Cup-horn, le transducteur immergé, les sondes et les émetteurs tubulaires.

#### ***1.2.4.3. Effets physiques des ultrasons***

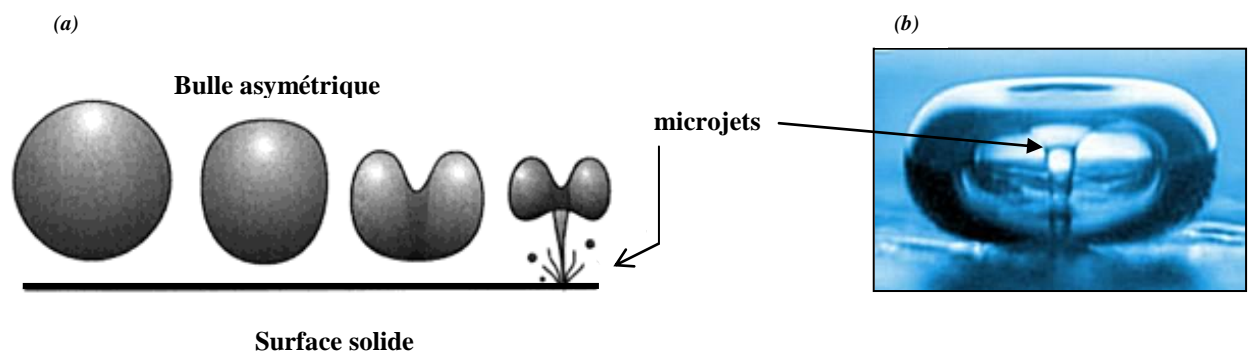
Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques ainsi que la pression de radiation matérialisée par la formation d'un geysier.

#### ***1.2.4.4. Effets thermiques***

Dans un liquide soumis aux irradiations ultrasonores, une partie de l'énergie transportée par l'onde ultrasonore est transformée en chaleur. L'échauffement est dû à la viscosité (forces de frottements) et à la conduction thermique du milieu.

#### ***1.2.4.5. Ondes de choc et jets de liquide***

Une cavité implosant près d'une surface solide restitue son énergie sous forme d'ondes de choc et de jets de liquide. Ceci semble être la conséquence de l'asymétrie de la bulle (Figure 4). Les ondes de choc sont estimées à plusieurs dizaines ou à quelques centaines de mégapascals selon la fréquence [48, 49] et la vitesse des jets de liquide à plus de  $100 \text{ m s}^{-1}$ . Ces phénomènes génèrent une microagitation qui diminue l'épaisseur de la couche limite.

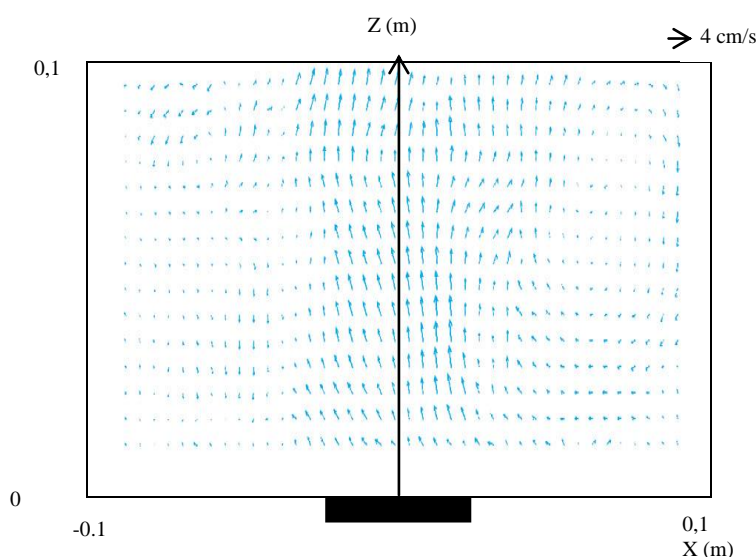


***Figure 4. (a) Evolution d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide [50], (b) Asymétrie d'une bulle implosant à la proximité d'une paroi : pénétration d'un microjet de liquide à l'intérieur de la bulle [48].***



#### ***1.2.4.6. Courants acoustiques***

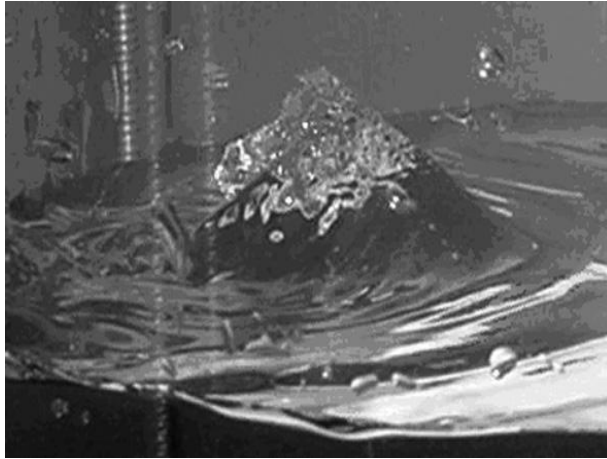
L'importante agitation d'un liquide soumis aux ultrasons résulte des courants acoustiques facilement observables à l'œil nu. A 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par tomographie laser [51]. Dans un réacteur cylindrique remplis d'eau, équipé à sa base d'un transducteur piézo-électrique opérant à la fréquence de 500 kHz, et d'une puissance de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde (Figure 5).



***Figure 5. Distribution des vecteurs vitesses dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore (500 kHz, 60W) [51].***

#### ***1.2.4.7. Force de radiation et 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 [51]. 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 (Figure 6). Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébulisations ultrasonores. Rapporté à l'unité de surface émettrice ou réceptrice, cette force constitue la pression de radiation.

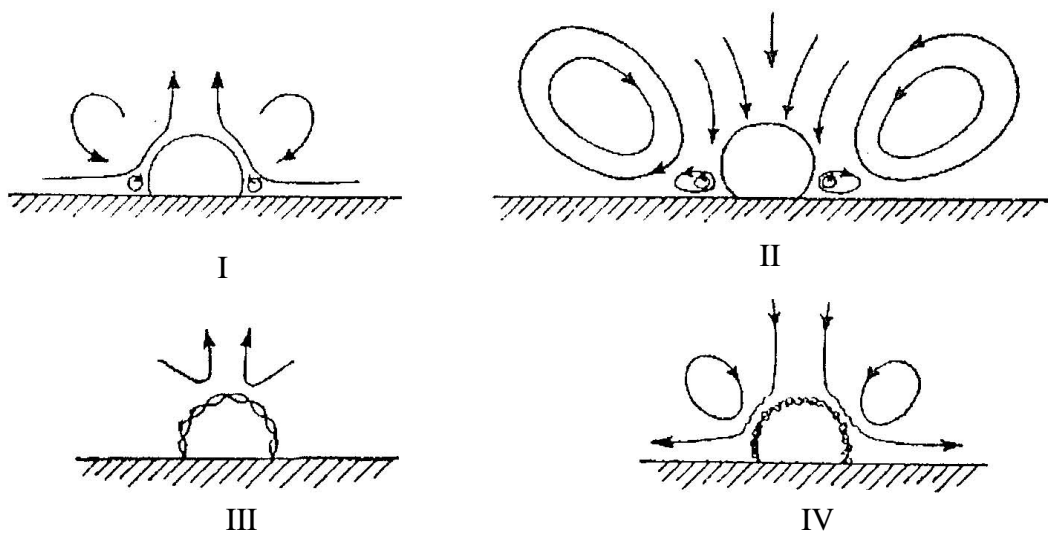


**Figure 6.** Photographie du geyser acoustique à 500 kHz [52].

#### ***1.2.4.8 Courant de microagitation (microstreaming)***

Le courant de microagitation (microstreaming) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de source vibrante. 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 engendrée par les bulles présente un grand intérêt; Luche [53] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques.

Avec l'introduction de particules d'aluminium dans un liquide, Elder [54] a visualisé quatre principaux modes de micro-agitation autour d'une bulle unique de rayon proche de celui de la résonance suivant la viscosité du liquide et l'amplitude de vibration de la bulle (Figure 7).



**Figure 7.** Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle [54].

#### ***1.2.4.9. Modèles théoriques***

Deux grandes théories s'opposent et/ou se complètent pour tenter d'expliquer les phénomènes engendrés par la cavitation ultrasonore et particulièrement la sonoluminescence. Il s'agit de la théorie thermique (la théorie du point chaud) et des théories électriques.

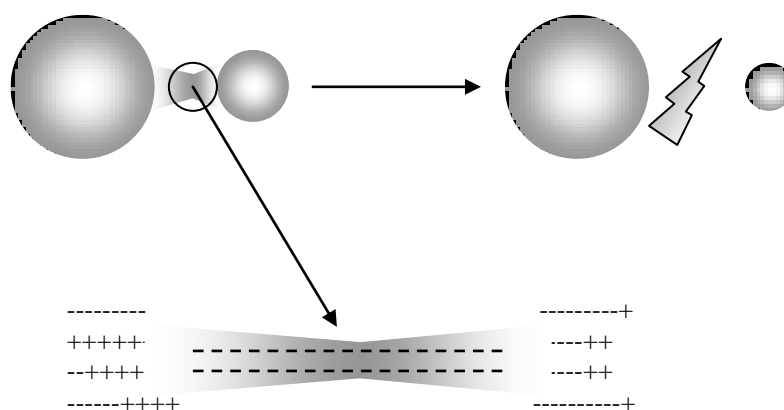
##### *1.2.4.9.1. Théorie du point chaud*

L'effondrement de la bulle de cavitation correspondrait à une brutale compression qui, concentrant l'énergie acoustique, conduirait à des températures et des pressions très élevées à l'intérieur de la bulle. Le modèle établi sur la base de ces hypothèses par Noulting et Nipparas [55] permet d'estimer les pressions et températures maximales à plusieurs dizaines de mégapascals et plusieurs milliers de Kelvins. Le temps d'implosion serait quant à lui de l'ordre de la microseconde. Le modèle établit par Flint et Suslick [56] a pour objectif de démontrer l'origine thermique de la sonoluminescence. En effet, lors de la compression, l'échauffement de la bulle conduit à l'excitation des molécules qui atteignent des niveaux d'énergie supérieurs. Le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons d'une énergie correspondant à la transition électronique atteinte lors de l'échauffement. L'origine de la sonoluminescence est accordée préférentiellement et majoritairement à la combinaison électron-molécule ionisé dont le spectre d'émission se situe dans le visible [55, 57]. Roth et Gloerson [58] montrent aussi que la combinaison de deux atomes de xénon et le retour de la molécule à l'état fondamental est également suivie d'une émission lumineuse. Finkelburg [59] estime qu'il y a une grande probabilité pour que cette recombinaison s'accompagne d'une émission de lumière mais selon Griffing [60], il est peu probable que la sonoluminescence soit due à la recombinaison des radicaux.

##### *1.2.4.9.2. Théories électriques*

Bien que les conditions de température élevée au sein de la bulle au moment de l'implosion soient largement acceptées, les auteurs prônant les théories électriques remettent en cause l'origine thermique de la sonoluminescence. Ainsi, Margulis [61-63] n'adhère pas au modèle établi par Noulting et Nipparas [55]. D'après cet auteur, les lois de la thermodynamique classique ne peuvent être utilisées pour déterminer la température de la bulle au moment de l'effondrement du fait des différents états d'excitation que peuvent prendre les molécules. Par ailleurs, Margulis note que plusieurs phénomènes ne sont pas pris en compte dans la théorie thermique tels que la déformation de la bulle sous l'effet des phases de compression et de dépression, l'inhibition de l'implosion par les gaz contenus dans la bulle, ou la division de la bulle au moment de l'effondrement qui remettent en

cause l'hypothèse de la compression adiabatique. Enfin, selon cet auteur, il est possible d'obtenir des températures très élevées par le calcul mais en fait une température d'environ 1000 K suffit pour que le phénomène de sonoluminescence apparaisse au sein de la bulle. Toutes ces raisons l'ont donc amené à développer une nouvelle théorie pouvant décrire ces phénomènes : il s'agit de la théorie électrique. Cette théorie repose sur l'électrification de la bulle de cavitation. L'interface gaz-liquide de la bulle est due à l'orientation non aléatoire des charges à proximité de l'interface, cette dernière attire préférentiellement les anions. Sous l'effet de la différence de pression, la bulle se déforme et une petite bulle se détache progressivement de la première. La vitesse de déformation de la bulle étant considérée plus élevée que la vitesse de diffusion des charges, la répartition de celles-ci n'est donc pas homogène de part et d'autre de l'étranglement reliant les deux bulles (Figure 8). L'accumulation des charges négatives dans la petite bulle crée un champ électrique très intense ( $10^{11}$  V/m) au moment où la bulle se détache qui donne lieu à une décharge électrique. Ces micro-décharges seraient à l'origine de l'émission de lumière et donc du phénomène de sonoluminescence. Néanmoins, cette théorie ne permet pas d'expliquer l'origine de la sonoluminescence dans les liquides organiques et non polaires tels que les hydrocarbures comme l'ont montré Flint et Suslick [64].



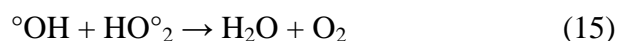
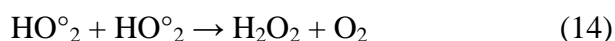
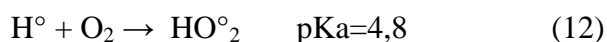
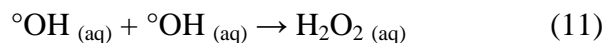
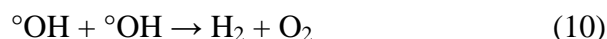
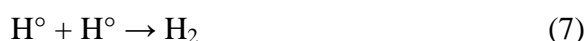
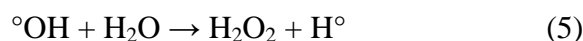
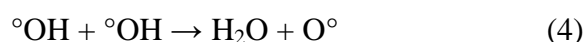
*Figure 8. Polarisation et fragmentation de la bulle selon Margulis*

## **I.2.5. Sonochimie et formation d'espèces oxydantes**

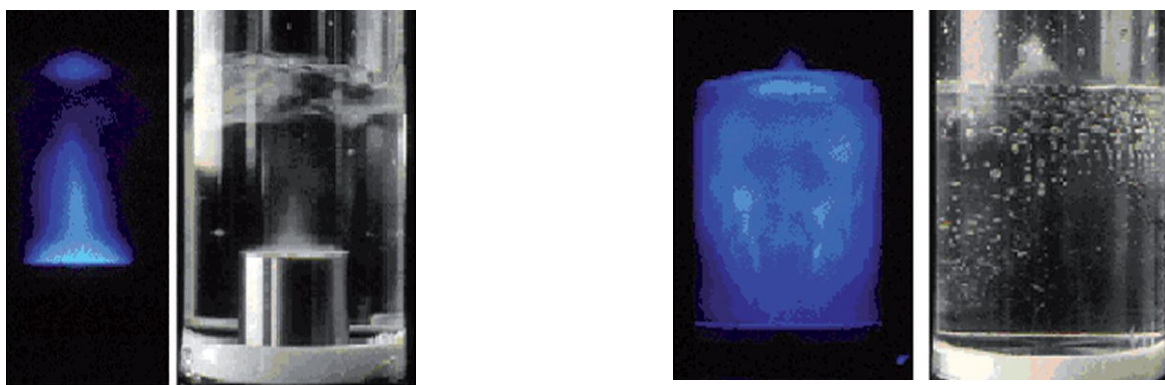
### ***I.2.5.1. Sonolyse***

L'effondrement de la bulle de cavitation génère des réactions chimiques ((3) à (15)): 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 [65] identifie des composés similaires à ceux issus de la pyrolyse, ce qui confirme

donc un mécanisme thermique. Selon les théories électriques, les réactions sonochimiques seraient initiées par le bombardement électronique des molécules présentes dans la phase gazeuse. L'énergie conduisant à l'excitation des molécules serait donc d'origine électrique et non thermique. Même si la nature de l'énergie à l'origine des réactions sonochimiques n'est pas clairement élucidée, une réaction est largement reconnue : celle de la sonolyse de l'eau [66]. Lors de l'effondrement de la bulle de cavitation, la dissociation de la molécule d'eau conduit à la libération de radicaux hydroxyles, espèces très réactives ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ ). La grande majorité de ces radicaux se recombinent suivant des réactions multiples aboutissant, entre autre, à la formation de peroxyde d'hydrogène.



Plusieurs méthodes permettent de quantifier la production des radicaux hydroxyles. Parmi ces techniques, nous pouvons citer la réaction d'oxydation de l'ion iodure [67]. Une autre technique permet de visualiser les sites de production des radicaux par chimiluminescence (Figure 9). Cette méthode utilise les propriétés du luminol, une molécule émettant une lumière bleue à une longueur d'onde d'environ 430 nm, lors de son oxydation par les radicaux hydroxyles. Le luminol, 3-aminophthalhydrazide, peut être oxydé par différents réactifs oxydants, notamment le radical hydroxyle. En solution aqueuse ( $10^{-3}\text{M}$ ) et à pH basique (pH 10), l'oxydation s'accompagne d'une émission lumineuse, chimiluminescence, à 430 nm.



(a) Réacteur 20 kHz

(b) Réacteur 600 kHz

**Figure 9. Méthode de visualisation de zones réactionnelles par chimiluminescence du luminol induite par la cavitation acoustique [52].**

### 1.2.5.2. Localisation des réactions sonochimiques

Dès 1952, Griffing et Selle [60] ont indiqué que les bulles de cavitation sont le siège de toutes les réactions sonochimiques. Les résultats expérimentaux obtenus par la suite ont montré qu'il fallait différencier trois zones au sein d'une solution "homogène" soumise à la cavitation. En se basant sur la théorie du "point chaud", Suslick et Hammerton[68] distinguent :

- L'intérieur de la cavité soumis à une pression et une température très élevées ( $\approx 50$  MPa et 5000 K) ;
- Le film liquide interfacial d'une épaisseur de l'ordre de 250 nm sujet à des conditions intermédiaires ( $\approx 1900$  K) ;
- Le milieu liquide dans les conditions ambiantes.

Afin de localiser les réactions sonochimiques, Suslick *et al.* [68, 69] s'intéressent à la chimie de substitution des métaux carboxyles. En utilisant des mélanges appropriés, ils fixent la pression de vapeur totale du système tout en modifiant celle du métal servant de dosimètre (en jouant sur la température). Ils observent une augmentation linéaire de la vitesse de réaction avec la pression de vapeur du dosimètre ainsi qu'une ordonnée à l'origine non nulle. La linéarité prouve que la sonochimie a lieu majoritairement au sein de la bulle de cavitation, en phase vapeur. L'ordonnée à l'origine démontre qu'il existe également une composante de la réaction qui se fait en phase liquide et qui est donc indépendante de la pression de vapeur du complexe métallique. En conséquence, il semble que les réactions sonochimiques peuvent avoir lieu au sein de la solution en phase liquide ou dans la bulle en phase vapeur. La sonolyse de l'eau et donc la formation des radicaux se font exclusivement dans la bulle. La mise en évidence d'une réaction d'oxydation

provoquée par les radicaux issus de la sonolyse de l'eau est rendue possible par l'utilisation de composés nommés piègeurs. Ils ont la propriété de fixer les radicaux dans la bulle et donc d'inhiber l'attaque des solutés au sein de la solution. Il est ainsi possible de recenser les réactions d'oxydation provoquées par les radicaux [70, 71]. Heinglein et Karmann [71] ont défini la valeur " $C_{1/2}$ " comme étant la concentration du piègeur à laquelle la production de  $H_2O_2$  est divisée par deux (Figure 10). Le peroxyde d'hydrogène étant issu majoritairement de la recombinaison des radicaux hydroxyles. Cette valeur est représentative de la quantité des radicaux  $^{\circ}OH$  qui ont été piégés. Après avoir testé de nombreux composés, ils ont conclu que le paramètre principal pour un bon piègeur de  $^{\circ}OH$  est l'hydrophobicité du composé et non sa pression de vapeur. Pour cela, ils ont défini un terme empirique " $R_h$ " qui représente l'hydrophobicité du composé. " $R_h$ " est le ratio entre le nombre de groupes hydrophobes et le nombre de groupes hydrophiles présents dans la molécule de soluté. En 1985, Henglein a déduit de ces travaux un mécanisme de réaction des radicaux  $^{\circ}OH$  aux différentes étapes de leur migration vers le liquide. Adewuyi [47] a bien expliqué la sonochimie et le processus de cavitation (Figure 11).

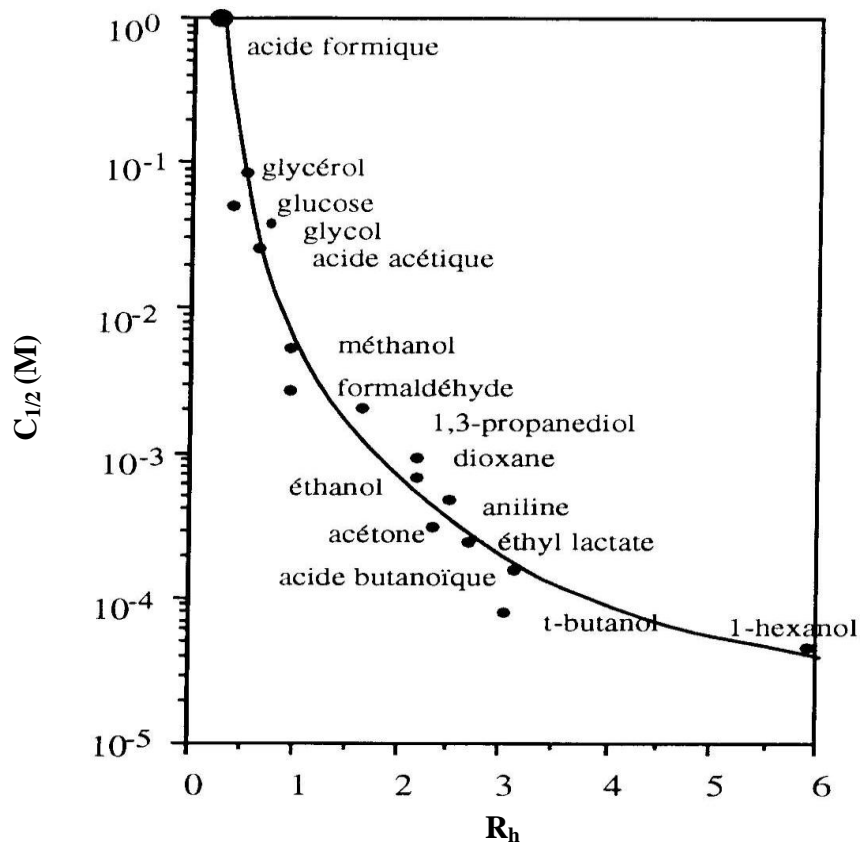


Figure 10. Evolution de  $C_{1/2}$  en fonction de l'hydrophobicité  $R_h$  [71].

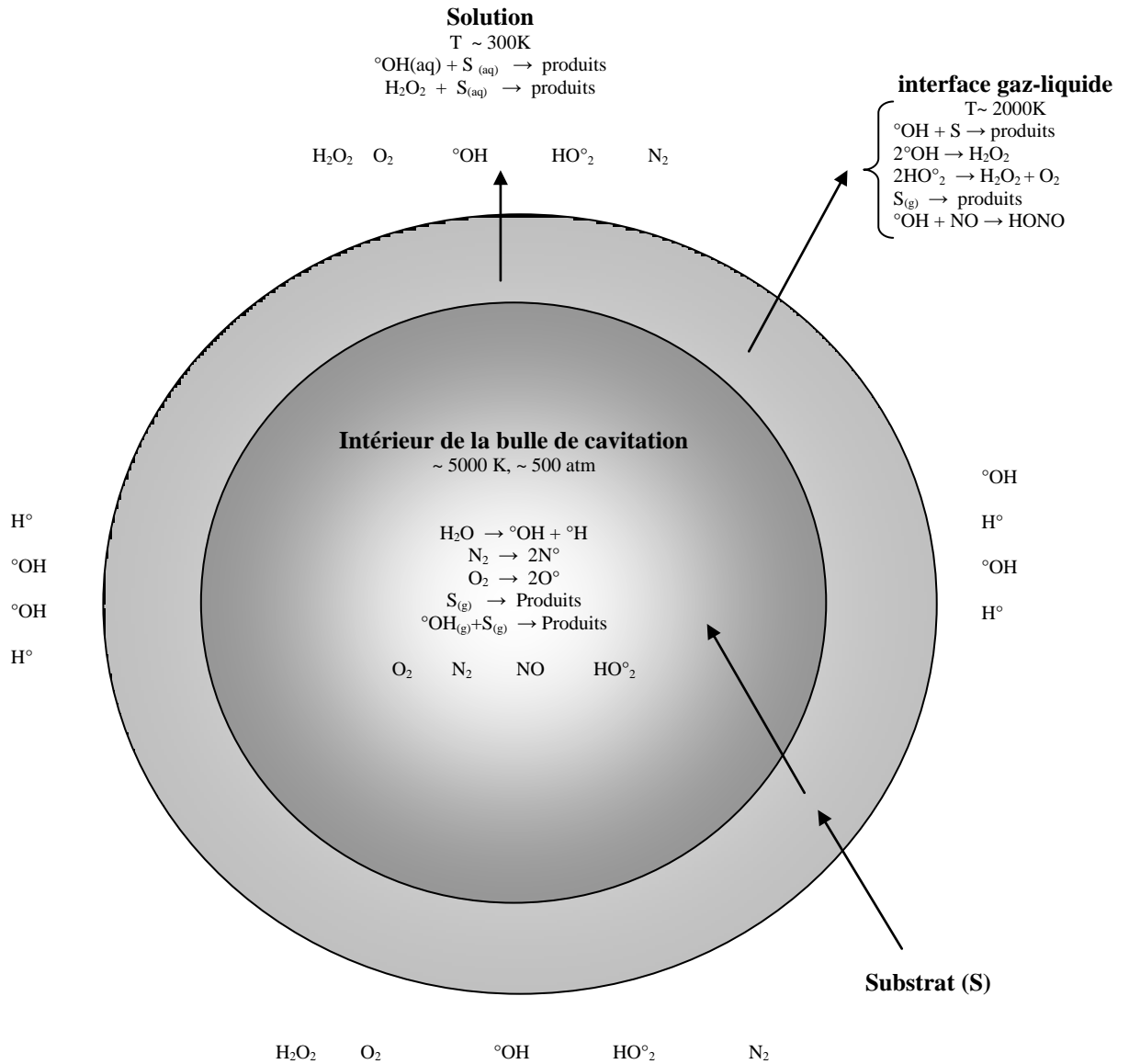


Figure 11. Les trois zones réactionnelles dans le processus de cavitation selon Adewuyi

[47].

Il est communément admis qu'il existe deux voies réactionnelles :

- les espèces hydrophobes et à forte tension de vapeur sont pyrolysées à l'intérieur des bulles de cavitation (réactions primaires),
- les espèces hydrophiles sont au contraire majoritairement oxydées au sein du liquide ou dans le film par l'attaque des radicaux libres qui ont diffusé (réaction secondaire) ; elles peuvent également être dégradées par action thermique directe à l'interface de la bulle.



### ***1.2.5.3. Paramètres influençant les réactions sonochimiques***

Les effets chimiques des ultrasons sont étroitement liés au phénomène de cavitation. Les paramètres influençant l'intensité et la nature de la cavitation conditionnent les réactions sonochimiques.

#### ***1.2.5.3.1. Nature du liquide***

Si l'eau est le solvant le plus étudié, la cavitation se produit également dans les solvants organiques. La viscosité, la tension superficielle, la pression de vapeur du liquide, la température du liquide etc... jouent un rôle important dans le phénomène de cavitation.

*A. Viscosité* : une viscosité élevée s'oppose à la formation de bulles, limite la cavitation et provoque une atténuation de l'onde ultrasonore [72,73].

*B. Tension superficielle du liquide* : une faible tension superficielle du liquide permet d'obtenir le phénomène de cavitation pour des seuils d'intensités peu élevés [73].

*C. Pression de vapeur du liquide* : une pression de vapeur élevée implique une vaporisation importante lors de la phase de dépression. La condensation lors de la phase de compression amortit l'implosion et les énergies mises en jeu sont limitées. Plus le solvant est volatil, plus il entre facilement dans la bulle de cavitation. Une faible valeur de pression de vapeur permet d'obtenir une intensité de cavitation élevée.

#### ***1.2.5.3.2. Puissance et intensité acoustique***

L'activité sonochimique dépend de la puissance ultrasonore ou plus précisément de l'intensité acoustique qui lui est directement liée. Généralement, l'augmentation de l'intensité acoustique favorise les effets sonochimiques. Une intensité ultrasonore faible, au-dessous d'un seuil appelé seuil de Black, conduit à une très faible production de bulles de cavitation. Une augmentation de l'intensité provoque la cavitation puis une hausse des températures et pressions atteintes lors de l'implosion. Cette intensification des effets sonochimiques ne peut être infinie. Quand le temps requis pour l'implosion est plus grand que la demi période de l'onde, la bulle n'a plus le temps de s'effondrer, ce qui se traduit par une valeur optimale de l'intensité.

#### ***1.2.5.3.3. Température du liquide***

Les effets sonochimiques induits par les ultrasons dépendent fortement de la température qui détermine la solubilité des gaz ainsi que la pression de vapeur du liquide. Une baisse de température provoque une augmentation de la quantité de gaz dissous et une diminution de la pression de vapeur [74].

Certains auteurs ont montré qu'une hausse de la température entraîne une diminution des effets sonochimiques [67] ou de l'intensité de la sonoluminescence [75].

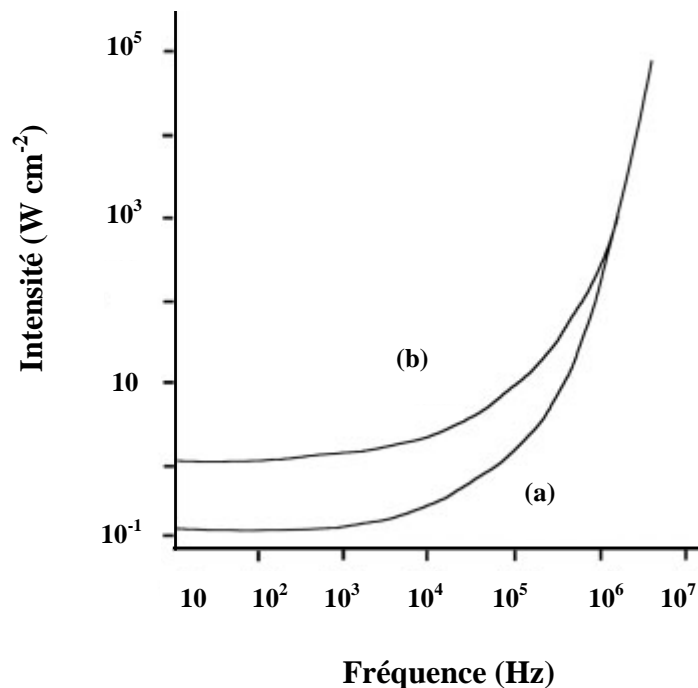
Une élévation de la température provoque une diminution de la viscosité et de la tension superficielle du liquide. De ce fait, les bulles de cavitation sont facilement produites avec l'augmentation de la température [74]. Dans d'autres études, il a été montré qu'il existe un optimum de température pour une vitesse maximale de réaction sonochimique [76, 77] ainsi qu'une meilleure efficacité d'érosion.

#### *1.2.5.3.4. Pression statique*

Une élévation de la pression statique à laquelle est soumis le liquide entraîne une dissolution d'une partie du gaz dans les bulles, ce qui provoque une augmentation des pressions et des températures maximales à la fin de l'effondrement [78]. Une hausse de la pression statique implique aussi une élévation du seuil de cavitation et de l'intensité de l'effondrement du fait de la réduction des tailles de bulles. Ces deux effets sont antagonistes et affectent les rendements des réactions sonochimiques.

#### *1.2.5.3.5. Fréquence ultrasonore*

Le seuil de cavitation croît avec la fréquence de l'onde ultrasonore et il est ainsi plus facile d'engendrer la cavitation à basse fréquence [74] (Figure 12).



**Figure 12.** Evolution du seuil de cavitation en fonction de la fréquence, (a) Eau aérée, (b) Eau désaérée [74].

La fréquence des ultrasons détermine la taille des bulles résonantes, la taille critique des bulles de cavitation est inversement proportionnelle à la fréquence [74] :

$$R_r = 3,2/f$$

$R_r$  : rayon critique (m)

$f$  : fréquence (kHz)

La diminution du rayon de résonance influence la durée de l'implosion  $\tau$ , qui est directement proportionnelle au rayon :

$$\tau = 0,915 R_r (\rho / P_o)^{1/2}$$

$\tau$  : durée d'effondrement (s)

$R_r$  : rayon critique de la bulle de cavitation (m)

$\rho$  : masse volumique du liquide ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$P_o$  : pression acoustique à l'extérieur de la bulle au début de l'effondrement (Pa).

Une augmentation de la fréquence provoque ainsi une diminution des valeurs des rayons des bulles et, par conséquent, raccourcit la durée de l'effondrement [79, 80].

#### 1.2.5.3.6. Hauteur du liquide et géométrie du réacteur

Lors de la propagation dans les réacteurs sonochimiques, l'onde ultrasonore est totalement ou partiellement réfléchi aux interfaces entre le milieu réactionnel et son environnement. La réflexion de l'onde entre deux milieux dépend de leurs impédances acoustiques ( $z$ ) et se caractérise par un facteur de réflexion.

**Tableau 3 : Impédance acoustique des milieux usuels en sonochimie [81].**

	masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Célérité ( $\text{m s}^{-1}$ )	$Z$ ( $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
air	1,3	330	429
eau	1000	1496	$1496 \times 10^3$
titane	4500	6070	$27315 \times 10^3$

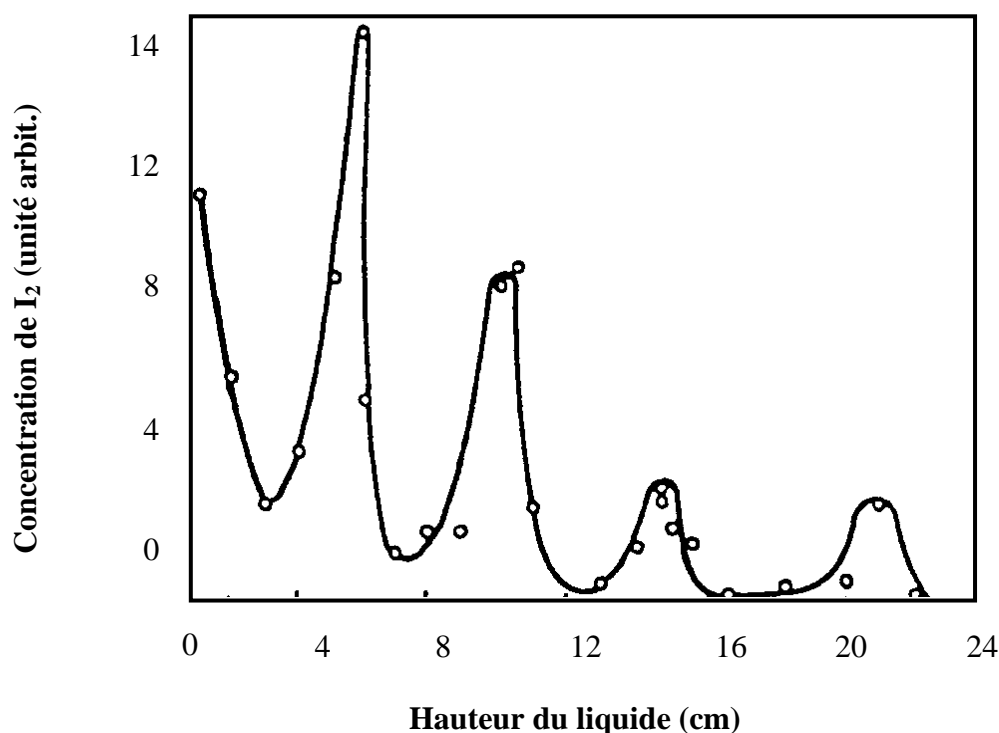
Dans le cas d'un réacteur du type "Cup-horn" où la solution est placée au dessus de l'émetteur, l'onde est totalement réfléchi à l'interface solution-air. Un phénomène stationnaire est souvent établi. Plusieurs cas de figures se présentent selon le choix de la hauteur du liquide dans le réacteur. Dans le cas où  $h = n\lambda/2$  avec ( $n$  paire), l'interface (liquide-air) est un nœud de déplacement et l'onde se réfléchira avec la même amplitude que l'onde incidente. La résultante du déplacement a une amplitude deux fois plus grande

que celle de l'onde incidente. Si  $h = n\lambda/4$  avec ( $n$  paire) est un ventre de déplacement et la résultante du déplacement est nulle. On constate que la hauteur du liquide a des conséquences directes sur l'amplitude du déplacement dans le milieu irradié.

Sachant que la pulsation et la violence de l'implosion des bulles de cavitation sont directement liées à l'énergie d'activation dans un réacteur sonochimique, elles dépendent alors de la hauteur du liquide. Ce phénomène a été vérifié lors de la sonolyse d'iodure de potassium [39, 82] ou de  $\text{CCl}_4$  en milieu aqueux [83]. Les rendements maximaux en diiode ou en dichlore varient selon la hauteur du liquide (Figure 13). Cependant, on constate que la production de diiode sous ultrasons quoique plus faible a lieu aussi pour des hauteurs de liquide faibles où le système d'onde stationnaire ne peut s'établir. Il a été conclu que l'établissement d'onde stationnaire n'est pas indispensable à l'activation sous ultrasons, mais sa présence permet de travailler dans des conditions optimales de transfert de l'énergie sonore au milieu irradié.

Weber et Chon [83] ont montré à l'aide de mesures calorimétriques de l'intensité ultrasonore que des variations de l'énergie d'activation sont enregistrées dans les mêmes conditions expérimentales en passant d'un réacteur à fond plat à un réacteur à fond hémisphérique. En effet, dans le cas du réacteur à fond hémisphérique une partie de l'énergie ultrasonore est réfléchiée à l'interface liquide de couplage du réacteur. Il est alors nécessaire d'utiliser des formes de fond de réacteurs qui réfléchissent le moins les ondes ultrasonores (fond plat).

La géométrie du réacteur conditionne la répartition de l'onde ultrasonore, la présence éventuelle d'ondes stationnaire et les possibilités d'échanges gazeux entre le liquide et l'atmosphère. Caontamine *et al.* [84] et Ratoarinoro *et al.* [85] ont comparé les taux de transformation pour une réaction solide-liquide dans un bac à ultrasons, un système à sonde et un Cup-horn, en gardant la même puissance par unité de volume. Le bac semble le moins performant, les autres systèmes donnent des résultats comparables.



**Figure 13.** Variation de la concentration de I<sub>2</sub> en fonction de la hauteur du liquide dans une solution aqueuse de KI (10<sup>-1</sup> M KI, 10<sup>-3</sup> M CCl<sub>4</sub>, Amidon) à 40 kHz.

#### I.2.5.3.7. Temps d'irradiation

Le temps d'irradiation détermine l'énergie totale fournie au système et conditionne l'étendue de la réaction ainsi que l'échauffement du liquide. Les taux de transformation sont en général d'autant plus élevés que le temps d'irradiation est long sauf si des produits de réactions interviennent et entrent en compétition avec les réactifs primaires.

### I.2.6. Dégradation des composés organiques en solution aqueuse

#### I.2.6.1. Dégradation d'un polluant modèle

De nombreuses recherches ont déjà été menées sur la dégradation ultrasonore de polluants modèles, qu'il s'agisse de composés hydrophiles tels que les phénols ou de composés hydrophobes tels que le tétrachlorure de carbone. Dans la plupart des cas, le suivi du composé initial ainsi que les premiers sous-produits de dégradation identifiés est réalisé.

Certains auteurs comme Gonze [86] dans le cas du pentachlorophénol et Hua et *al.* [87] pour le *p*-nitrophénol ont modélisé la cinétique de disparition du composé de départ. Les modèles proposés permettant de suivre de façon satisfaisante la disparition du composé initial mais le bilan de matière est difficile à compléter comme dans le cas de l'oxydation

du phénol [88]. La dégradation de quelques composés organiques par des réactions du type radicalaire et du type pyrolytique est recensée dans les Tableaux 4 et 5.

**Tableau 4 : Dégradation sonochimique de quelques composés organiques donnant lieu à des réactions du type radicalaire.**

Réactions radicalaires			
Composés	Fréquence (kHz)	Produits identifiés	références
Phénol	541	Catécol, hydroquinone, acides carboxyliques	Berlan <i>et al.</i> [88]
	20	Catécol	Serpone <i>et al.</i> [89]
	200	hydroquinone benzoquinone	Okouchi <i>et al.</i> [90]
	20 et 487	—	Pétrier <i>et al.</i> [91]
	530	CO <sub>2</sub>	Pétrier et Reverdy [92]
2-chlorophénol	20	Catécol, Chlorohydroquinone, Cl <sup>-</sup>	Serpone <i>et al.</i> [93]
	200	Cl <sup>-</sup>	Nagata <i>et al.</i> [94]
3-chlorophénol	20	Chlorohydroquinone, Cl <sup>-</sup>	Serpone <i>et al.</i> [93]
	200	Cl <sup>-</sup>	Nagata <i>et al.</i> [94]
4-chlorophénol	20	Cl <sup>-</sup> , hydroquinone, 4-chlororésorcinol	Serpone <i>et al.</i> [93]
	530	—	Pétrier et Reverdy [92]
	500	Hydroquinone, 4-chlorocatécol, acide formique, acide oxalique, CO <sub>2</sub>	Pétrier <i>et al.</i> [95]
	200	Cl <sup>-</sup>	Nagata <i>et al.</i> [94]
Pentachlorophénol	20 et 500	Cl <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub>	Pétrier <i>et al.</i> [109]
	500	—	Gondrexon [96]
	530	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub>	Fourel [108]
	500	Tétrachlorobenzoquinone, tétrachlohydroquinone	Gonze <i>et al.</i> [86]
	20 et 500	Tétrachloro-o-benzoquinone, tétrachlorocatécol, acide oxalique	Weavers <i>et al.</i> [97]
<i>p</i> -nitrophénol	20	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , benzoquinone, hydroquinone, nitrocatécol, ions formates, ions oxalates	Kotronarou <i>et al.</i> [98]
	16 et 20	—	Hua et Hoffmann [99]
	321	4-nitrocatécol, hydroquinone, benzoquinone, nitrite, CO, CO <sub>2</sub>	Tauber <i>et al.</i> [100]

**Tableau 5. Dégradation sonolytique de quelques composés organiques dans la bulle de cavitation donnant lieu à des réactions du type pyrolytique.**

Réactions pyrolytiques			
Composés	Fréquence (kHz)	Produits identifiés	Références
CCl <sub>4</sub>	20	—	Wu <i>et al.</i> [101]
	20 et 500	Tétrachloroéthylène, hexachloroéthane, acide hypochlorique, acide hypochloreux, CO, CO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup>	Francony [102]
	20	1, 1, dichloro-, 2, 2, 3, 3-tétraméthylcyclopropane	Hua et Hoffmann [99]
	200	CO, CO <sub>2</sub>	Inazu <i>et al.</i> [103]
	20, 200, 500 et 800	Cl <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub>	Pétrier et Francony [104]
Benzène	530	CO, CO <sub>2</sub>	Pétrier et Reverdy [92]
	20 et 487	CO, CO <sub>2</sub>	Lamy [105]
Chlorobenzène	500	Acétylène, CO, CO <sub>2</sub>	Pétrier <i>et al.</i> [95]
	20 et 487	4-chlorophénol, 4-chlorocatécol, hydroquinone	Lamy [105]
	250	Benzène, phénylacétylène, styrène, biphenyl, chlorophénol	Drijvers <i>et al.</i> [106]

### 1.2.6.2. Phénol

Le phénol est l'un des polluants courants dans les rejets industriels et il est biologiquement résistant à forte concentration. Chen *et al.* [107] ont constaté qu'une solution de phénol ( $10^{-3}$  M) peut totalement être dégradée en 4 heures à une intensité acoustique de  $33 \text{ W cm}^{-2}$  et 800 kHz. Les principaux intermédiaires (attaqués par les  $^{\circ}\text{OH}$ ) identifiés sont le catécol et l'hydroquinone [107].

Serpone *et al.* [93] ont étudié l'oxydation sonochimique du phénol à faible concentration (de 30 à 70  $\mu\text{M}$ ) et un volume de 100 mL à 20 kHz et 50 W en milieu aqueux équilibré avec l'air. La disparition du phénol s'accorde avec une réaction cinétique du premier ordre.

Les trois intermédiaires formés à pH 3 sont le catéchol, l'hydroquinone et la *p*-benzoquinone; à pH naturel (5,4-5,7), seuls le catéchol et l'hydroquinone se forment. Il n'y a aucun produit intermédiaire formé à pH 12 dans les conditions similaires. La vitesse initiale de dégradation sonochimique du phénol diminue en fonction de l'augmentation du pH du milieu aqueux. Les auteurs ont souligné que les radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  jouent un rôle très important dans la dégradation du phénol. Bien que tous les composés aromatiques et les intermédiaires aient disparus, les valeurs du COT (carbone organique total) ont peu diminué après plusieurs heures de réaction. La dégradation sonochimique du phénol a aussi été étudiée par Pétrier *et al.* [91]. Ils ont montré que la vitesse de dégradation du phénol est directement liée à la disponibilité des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  dans le milieu aqueux [93, 101, 109, 110]. La pyrolyse du phénol à l'interface bulle-solution a une contribution très minoritaire. Selon ces travaux, les hautes fréquences sont plus efficaces que les basses fréquences (20 kHz). A haute fréquence (500 kHz), tout le phénol (50 mg/L, 200 mL) disparaît en cinq heures de réaction à une puissance calorimétrique de 30 W. Les intermédiaires détectés sont l'hydroquinone, le catéchol et la benzoquinone qui sont dégradés à leur tour. Après cinq heures de réaction, les composés aromatiques ont totalement disparu de la solution. 6% du phénol initial se retrouve sous forme de  $\text{CO}_2$ .

L'influence de la variation de la fréquence sur la vitesse de dégradation du phénol en solution aqueuse a été étudiée [101]. Les concentrations en phénol, hydroquinone et catéchol ont été suivies en fonction du temps sous irradiation ultrasonore en utilisant une solution aqueuse de phénol (100 mg/L, pH 2) en présence d'oxygène à 20, 200, 500 et 800 kHz. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de disparition du phénol varie avec la fréquence. Les vitesses de disparition du phénol et d'apparition des intermédiaires hydroxylés augmentent entre 20 et 200 kHz, sont maximales à 200 kHz, puis décroissent pour des fréquences plus élevées. En effet, la fréquence ultrasonore a une grande influence sur la quantité de radicaux hydroxyles produite lors de la sonolyse de l'eau et sur la dégradation de ces espèces hautement réactives pour oxyder les molécules hydrophiles en solution. Par conséquent, il existe une fréquence optimale autour de 200 kHz pour une meilleure production de peroxyde d'hydrogène et une vitesse maximale de dégradation du phénol. Plusieurs auteurs [90, 111, 112] ont obtenu des résultats semblables. Okouchi *et al.* [90] ont également trouvé un optimum à 200 kHz par rapport à 20, 50 et 600 kHz. Par ailleurs, Berlan *et al.* [88] ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la dégradation sonochimique du phénol. Ils ont remarqué que les hautes fréquences (514 kHz) sont plus efficaces que les basses fréquences (20 kHz) et que l'oxygène accélère la réaction. Certaines



intermédiaires ont été détectés : les acides maléïque, oxalique, formique et propanoïque en plus du catéchol, de l'hydroquinone et de la benzoquinone.

### ***1.2.6.3. Dégradation d'un mélange de polluants***

La dégradation ultrasonore d'une solution synthétique ne contenant qu'un seul composé laisse apparaître la complexité des réactions engendrées par la cavitation ultrasonore. Dans le cas d'un mélange de composés, le bilan matière devient une entreprise quasiment impossible à mettre en œuvre. Néanmoins, quelques études ont été réalisées avec deux ou plusieurs composés de manière à déterminer l'influence de ce mélange du point de vue des cinétiques de disparition. Pétrier *et al.* [95] ont montré que la présence d'un composé hydrophobe, le chlorobenzène, gêne la dégradation du 4-chlorophénol, un composé hydrophile. En effet, le chlorobenzène est pyrolysé en premier lieu dans la bulle de cavitation, puis le phénol est oxydé en solution. Hua et Hoffmann [99] ont observé que la dégradation du *p*-nitrophénol est accéléré par la présence de CCl<sub>4</sub> suite à la formation d'acide hypochloreux, un oxydant puissant qui réagit avec le *p*-nitrophénol. Bhatnagar et Cheung [113] ont montré que le mélange de plusieurs composés volatils ne change pas la vitesse de disparition de chacun des polluants irradiés séparément. Par contre, Francony [102] qui a constaté une dégradation plus rapide du phénol en présence de CCl<sub>4</sub>, a découvert qu'il ne s'agit pas d'une dégradation du phénol mais d'une chloration de celui-ci. Lorsque le mélange à irradier devient complexe ou lorsque qu'il s'agit d'un effluent réel, des mesures globales sont nécessaires pour quantifier l'efficacité du procédé.

## **CONCLUSION**

Cette revue bibliographique montre que les alkylphénols sont susceptibles de perturber le fonctionnement du système endocrinien des animaux (malformation de système de reproduction, féminisation des poissons...) et des humains (altérations ou déficiences des fonctions de reproduction, augmentation des cancers hormonaux dépendants...). Ces polluants bio-actifs ont été fréquemment détectés à l'état de traces et d'ultra-traces dans les eaux de surface et souterraines. Même à cette gamme de concentration, il a été mis en évidence qu'ils présentent une toxicité non négligeable.

Une onde ultrasonore, en milieu aqueux, induit la formation de bulles de cavitation qui pulsent en fonction des fluctuations de la pression hydrostatique. Ces cavités sont des points du liquide où se développent des hautes températures (>5000 K) et des hautes pressions (>300 atm.). La bulle de cavitation se comporte comme un microréacteur où s'effectuent des réactions de scissions homolytiques des molécules d'eau et de dioxygène,

conduisant à la formation de radicaux ( $H^\circ$ ,  $HO^\circ$ ,  $HOO^\circ$ ), où des composés organiques peuvent être éliminés.

L'application des ultrasons dans le domaine du traitement des eaux apparaît comme une nouvelle technique. Notre équipe de recherche, du Laboratoire de Génie de l'Environnement de l'Université de Annaba en collaboration avec le Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble, s'intéresse aux applications des ultrasons pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes en solution aqueuse. La sonolyse de l'eau engendre des espèces radicalaires très actives capables d'oxyder les polluants en solution. Les composés hydrophiles sont oxydés par les radicaux hydroxyles pour donner des espèces plus facilement biodégradables, même si la minéralisation finale n'est pas atteinte. Les composés plus hydrophobes, comme les hydrocarbures chlorés aliphatiques, sont capables d'entrer dans les cavités et subissent, en plus des attaques radicalaires, des dégradations pyrolytiques à haute température.

Eu égard à la complexité des réactions sonochimiques, l'effet et l'influence des différents paramètres ne sont pas bien établis. Afin de mieux comprendre les mécanismes de la destruction des composés toxiques récalcitrants par ultrasons, nous nous proposons d'explorer cette nouvelle technique dans le but de recueillir des informations importantes sur la dégradation sonochimique des alkylphénols. L'objectif principal de notre étude expérimentale, qui suit cette partie théorique, est d'étudier le potentiel d'applicabilité des ultrasons dans le traitement des effluents pollués par des alkylphénols et d'appréhender les phénomènes de dégradation par une modélisation des cinétiques.

### Références bibliographiques

- [1] **European Commission Directorial**, General environment socio-economic impacts of the identification of priority hazardous substances under the water framework directive, final report, Risk and Policy Analysts Limited, Norfolk, 2002.
- [2] **P. Poremski**, Use pattern of nonylphenol ethoxylates and their application proprieties, Proceedings of the seminar on nonylphenol ethoxylates and nonylphenol, Saltsjöbeden, Inguar Bingman, publ., Stockholm ISBN91-620-3907-5, 23-24, 1991.
- [3] **R. White, S. Jobling, S.A. Hoare, J.P. Sumpter, M.G. Parker**, Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic, *Endocrinology*, 135, 175-182, 1994.
- [4] **M. Ahel, W. Giger, M. Koch**, Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment, *Water Research*. 28, 1131-1142, 1994.
- [5] **G. G. Ying, B. Williams, R. Kookana**, Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates—a review, *Environment International*, 28, 215– 226, 2002.
- [6] **M. Ahel, W. Giger**, Determination of alkylphenols and alkylphenol mono and diethoxylates in environmental sample by high-performance liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 57, 1577-1583, 1985.
- [7] **C.G. Naylor, J.P. Mieur, W.J. Adams, J.A. Weeks, F.J. Castaldi, L.D. Ogle, R.R. Romano**, Alkylphenol ethoxylates in the environment, *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 69, 695-703, 1992.
- [8] **D.T. Bennie, C.A. Sullivan, H.B. Lee, T.E. Peart, R.J. Maguire**, Occurrence of alkylphenol and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the laurentian great lakes basin and the upper St. Lawrence river, *Science of the Total Environment*, 193, 263-275, 1997.
- [9] **M.A. Blackburn, S.J. Kirby, M.J. Waldock**, Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries, *Marine Pollution Bulletin*, 38, 109-118, 1999.
- [10] **P.L. Ferguson, C.R. Iden, B.J. Brownwell**, Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylates metabolites in a sweage-impacted urban estuary, *Environmental Science and Technology*, 35, 2428-2435, 2001.
- [11] **A. Tabata, S. Kashiwa, Y. Ohnishi, H. Ishikawa, N. Miyamoto, M. Itoh, Y. Magara**, Estrogenic influence of estriol-17 $\beta$ , *p*-nonylphenol and bisphenol A on

- Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations, *Water Science and Technology*, 43, 109-116, 2001.
- [12] **P.J. Chen, E.J. Rosenfeldt, S.W. Kullman, D.E. Hinton, K.G. Linden**, Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, *Science of the Total Environment*, 376, 18-26, 2007.
- [13] **F.A. Atienzar, Z. Billingham, M.H. Depledge**, 4-n-nonylphenol and 17-beta-estradiol may induce common DNA effects in developing barnacle larvae, *Environmental Pollution*, 120, 735-738, 2002.
- [14] **A. Soares, B. Guieyes, B. Jefferson, E. Cartmell, J.N. Lester**, Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewater, *Environment international*, 34, 1033-1049, 2008.
- [15] **M.R. Servos**, Review of aquatic toxicity estrogenic responses and bioaccumulation of AP and APE, *Water Quality Research Journal of Canada*, 34, 123-177, 1999.
- [16] **M. Terasaki, F. Shiraishi, T. Nishikawa, J.S. Edmonds, M. Morita, M. Makino**, Estrogenic activity of impurities in industrial grade bisphenol A, *Environmental Science and Technology*, 39, 3703-3707, 2005.
- [17] **T. Tsuda, A. Takino, M. Kojima, H. Harada, K. Muraki, M. Tsuji**, 4-Nonylphenol and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa, *Chemosphere*, 41, 757-762, 2000.
- [18] **B. Ning, N.J.D. Graham, Y. Zhang**, Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-Part I: Direct reaction, *Chemosphere*, 68, 1163-1172, 2007.
- [19] **B. Ning, N.J.D. Graham, Y. Zhang**, Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-Part II: Indirect reaction, *Chemosphere*, 68, 1173-1179, 2007.
- [20] **K. Quednow, W. Püttman**, Endocrine disruptors in freshwater streams of Hesse, Germany: Changes in concentration levels in the time span from 2003 to 2005, *Environmental Pollution*, 152, 476-483, 2008.
- [21] **K. Chitra, C. Lathcoumycandan, P.P. Marthur**, Effect of nonylphenol on the antioxidants system in epididymal sperm of rats, *Archive of Toxicology*, 76, 100-107, 2002.
- [22] **S.A. Adeoya-Osiguwa, S. Markoulaki, V. Pocock, L.R. Fraser**, 17-beta-estradiol and environmental estrogens significantly affect mammalian sperm function, *Human Reproduction*, 18, 100-1007, 2003.

- [23] **U.A. Harreus, B.C. Wallner, E.R. Kastenbauer, N.H. Kleinsasser**, Genotoxicity and cytotoxicity of 4-nonylphenol ethoxylates on lymphocytes as assessed by comet assay, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82, 395-401, 2002.
- [24] **OSPAR**, strategy with regard to hazardous substance, OSPAR convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic, 1/14/1998, Annex 34.
- [25] **CCME**, Canadian Water quality guidelines for the protection of aquatic life: nonylphenol and its ethoxylates, dans *Canadian environmental quality guidelines*, Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Winnipeg, 1999.
- [26] **NATO/CCMS**, International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF), Method for Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds, North Atlantic Treaty Organization (NATO), Report no 176, Brussel, 1998.
- [27] **H.B. Lee, J. Weng, T.E. Peart, R.J. Maguire**, Occurrence of alkylphenoxyacetic acids in Canadian sewage treatment effluents, *Water Quality Research Journal of Canada*, 33, 19-29, 1998.
- [28] **M. Sole, M.J. Lopez de alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Pedersen, D. Barcello**, Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalonian area (NE Spain), *Environ Health Perspect*, 92, 167-173, 2000.
- [29] **T. Isobe, H. Nishiyama, A. Nakashima, H. Takada**, Distribution and behaviour of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distribution. *Environmental Science and Technology*, 35, 1041-1049, 2001.
- [30] **R.A. Rudel, S.J. Melly, P.W. Geno, G. Sun, J.G. Brody**, Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cap Cod, Massachusetts, *Environmental Science and Technology*, 30, 861-869, 1997.
- [31] **S.A. Snyder, T.L. Keith, D.A. Verbrugge, E.M. Snyder, T.S. Gross, K. Kannan, J.P. Giesy**, Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures, *Environmental Science and Technology*, 33, 2814-2820, 1999.
- [32] **H.M. Kuch, K. Ballschmitter**, Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC (NCI)-MS in the picogram per litre range, *Environmental Science and Technology*, 35, 3201-3206, 2001.

- [33] **A. Di Corcia, R. Samperi**, Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography, *Environmental Science and Technology*, 28, 850-858, 1994.
- [34] **A. Dognon**, Les ultrasons et leurs applications, Collection la science vivante, PUF, Paris, 1953.
- [35] **W.T. Richards, A.L. Loomis**, The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey, *Journal of the American Chemical Society*, 49, 3086-3100, 1927.
- [36] **M.A. Margulis**, The nature of sonochemical reactions and sonoluminescence, *Advances in Sonochemistry*, 1, 39-80, 1990.
- [37] **T. Lepoint, F. Mulie**, What exactly is cavitation chemistry?, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1, S13-S22, 1994.
- [38] **K.S. Suslick**, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American*, 80-86, February 1989.
- [39] **A. Heinglein**, Sonochemistry: historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25, 397-401, 1987.
- [40] **T.J. Mason, J.P. Lorimer**, Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, Edited by Ellis Horwood, Chichester, 1989.
- [41] **L.E. Kinsler, P. Frey**, Fundamentals of acoustic, Wiley Press, New York, 1962.
- [42] **K.S. Suslick**. Ultrasound: its chemical, physical and biological effects, VCH Publisher, New York, 1988.
- [43] **L. A. Cum**, Rectified diffusion, *Ultrasonics*, 22, 215-223, 1984.
- [44] **W. Loterborn, A. Vogel**, Modern optical techniques in fluid mechanics, *Ann. Rev. fluid. Mech.* 16, 223-244, 1984.
- [45] **S.J. Putterman**, Sonoluminescence: sound into light. *Scientific American*, 32-37, February 1995.
- [46] **R. Hiller, S.J. Putterman, B. Barber**, Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence, *The American Physical Society* 69, 1182-1184, 1992.
- [47] **Y.G. Adewuyi**, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 4681-4715, 2001.
- [48] **E. A. Neppiras**, Acoustic cavitation, *Physics Reports*, 61, 160-251, 1980.
- [49] **M.G. Sirotyuk**, Ultrasonic cavitation, *Soviet physics acoustic*, 18, 255-272, 1962.

- [50] **E. Maisonhaute, P.C. White, R.G. Compton**, Surface Acoustic Cavitation Understood via Nanosecond Electrochemistry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 12087-12091, 2001.
- [51] **M. Chevillon**, Etude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 1999.
- [52] **C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo**, Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6310, 2008.
- [53] **J.L. Luche**, Synthetic organic sonochemistry, Plenum Press, New York et Londres, Chapter 1, 1998.
- [54] **S.A. Elder**, Cavitation microstreaming, *Journal of Acoustical Sonochemistry of America* 31, 54-64, 1958.
- [55] **B.E. Nolting, E.A. Neppiras**, Cavitation produced by ultrasonics, *Proceeding of the physical Society*, 63, 674-685, 1959.
- [56] **E.B. Flint, K.S. Sulick**, The temperature of cavitation, *Science*, 253, 1397-1399, 1991.
- [57] **P. Günther, E. Heim, H. Borgstedt**, Continuous sonoluminescence spectra of the physical Society, *Z. Elektrochem*, 63, 43-47, 1959.
- [58] **W. Roth, P. Gloersen**, Shock-tube study of luminosity in xenon, *Journal of Chemical Physics*, 29, 820-824, 1966.
- [59] **W. Finkelburg**, Remarks on the significance of the continuous spectra of flames and arc discharge, *Z. Phys*, 93, 201-205, 1935.
- [60] **V. Griffing, D. Sette**, Luminescence produced as a result of intense ultrasonic waves, *Physical Review*, 87, 234-244, 1952.
- [61] **M.A. Margulis**, Sonoluminescence and ultrasonic chemical reactions, *Soviet Physics-Acoustics*, 15, 135-151, 1969.
- [62] **M.A. Margulis**, Sonoluminescence and sonochemical reaction in cavitation fields, *A Review, Ultrasonics*, 23, 157-169, 1985.
- [63] **M.A. Margulis**, Fundamental aspects of sonochemistry, *Ultrasonics*, 30, 152-155, 1992.
- [64] **E.B. Flint, K.S. Suslick**, Sonoluminescence from nonaqueous liquids: emission from small molecules, *The Journal of American Chemical Society*, 111, 6987-6992, 1989.
- [65] **K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang**, Alkane sonochemistry, *The Journal of Physical Chemistry*, 87, 2299-2301, 1983.

- [66] **Y.G. Adewuyi**, Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environmental Science and Technology*, 39, 8557-8570, 2005.
- [67] **W. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder**, Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride, *Journal of the American Chemical Society*, 72, 1769-1775, 1950.
- [68] **S.K. Suslick, D.A. Hammerton**, The site of sonochemical reactions, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectric and Frequency Control*, 33, 143-147, 1986.
- [69] **S.K. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline**, The Sonochemical hot spot, *Journal of the American Chemical Society*, 108, 5641-5642, 1986.
- [70] **K. Makina, M.M. Mossaba, P. Reisz**, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms, *The Journal of Physical Chemistry*, 87, 1369-1377, 1983.
- [71] **A. Henglein, C. Kormann**, Scavenging of °OH radicals produced in the sonolysis of water, *International Journal of Radiation Biology*, 48, 251-258, 1985.
- [72] **L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy**, Sonochemistry: Science and Engineering, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 1215-1249, 1999.
- [73] **T.J. Mason**, Sonochemistry, Oxford Scientific Publication, 1999.
- [74] **T.J. Mason, J.P. Lorimer**, Applied sonochemistry: Uses of power ultrasound in chemistry and processing, Wiley VCH, 2002
- [75] **D.N. Didenko, S.P. Nastich, Y.A. Polovinka, V.I. Kvochka**, The effect of bulk solution temperature on the intensity and spectra of water luminescence, *Ultrasonics Sonochemistry*, 32, 71-76, 1994.
- [76] **J.C. De Souza-Barboza, C. Pétrier, J.L. Luche**, Some fundamental aspects of the sonochemical Barbier reaction, *The Journal of Organic Chemistry*, 53, 1212-1218, 1988.
- [77] **M.H. Entezari, P. Kruss**, Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 19-24, 1996.
- [78] **C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David**, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparaison of the rates at 20 and 487 kHz, *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 10514-10520, 1994.
- [79] **R.M.G. Boucher**, Sonochemistry at low and high ultrasonic frequencies, *British Chemical Engineering*, 15, 363-367, 1970.



- [80] **J.L. Luche**, Developments of the new experimental theory of sonochemistry initiated in Grenoble, *Ultrasonics*, 30, 156-167, 1992.
- [81] **F. Trabelsi**, Les ultrasons de haute fréquence : étude d'un réacteur, application à la dégradation de composés organiques par sonochimie et sonoélectrochimie, Thèse de doctorat, INP Toulouse, 1995.
- [82] **B. Niemczewski**, A comparison of ultrasonic cavitation intensity in liquids, *Ultrasonics*, 18, 107-110, 1980.
- [83] **M.E. Weber, W.Y. Chon**, Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 45, 238-248, 1967.
- [84] **F. Contamine, I. Duée, J. Berlan, N. Ratoarinoro, A.M. Wilhelm, H. Delmas**, Accélération de réactions polyphasiques par ultrasons, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 5, 245-250, 1991.
- [85] **N. Ratoarinoro, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas**, Effects of ultrasound emitter type and power on a heterogeneous reactions, *The Chemical Engineering Journal*, 50, 27-31, 1992.
- [86] **E. Gonze**, Contribution au développement industriel de réacteurs à ultrasons de haute fréquence. Application à l'oxydation de polluants organiques, Association de systèmes émetteurs, Conception et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1996.
- [87] **R. Hua, H. Höchemer, M.R. Hoffmann**, Sonochemical degradation of p-nitrophenol in a parallel-plate-near-field acoustical processor, *Environmental Science and Technology*, 29, 2790-2796, 1996.
- [88] **J. Berlan, F. Trabelsi, H. Delmas, A.M. Wilhelm, J.F. Pettrignani**, Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1, S97-S130, 1994.
- [89] **N. Serpone, R. Terzian, P. Colarusso, C. Minero, E. Pelizzeti, H. Hidaka**, Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: catechol, hydroquinone, and benzoquinone, kinetic and mechanistic aspects, *Research on Chemical Intermediates*, 18, 183-202, 1992.
- [90] **S. Okuchi, O. Nojima, T. Arai**, Cavitation induced degradation of phenol by ultrasound, *Water Science and Technology*, 26, 2053-2056, 1992.

- [91] **C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David**, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparaison of the rates at 20 and 487 kHz, *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 10514-10520, 1994.
- [92] **C. Pétrier, G. Reverdy**, Vers le traitement par les ultrasons des eaux polluées, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 5, 241-244, 1991.
- [93] **N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizetti**, Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-3, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media, Similarities with Irradiated semiconductor particulated, *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 2634-2640, 1994.
- [94] **Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda**, Sonochemical degradation of chlorophenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 115-120, 2000.
- [95] **C. Pétrier, Y. Yang, M.F. Lamy**, Ultrasound and environment, sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science and Technology*, 32, 1316-1318, 1998.
- [96] **N. Gondrexon**, Etude d'un nouveau concept de réacteur continu : application à la décomposition de polluants organiques en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1994.
- [97] **L.K. Weavers, N. Malmstadt, M.R. Hoffmann**, Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation and sonolytic ozonation, *Environmental Science and Technology*, 34, 1280-1285, 2000.
- [98] **A. Kotronarou, G. Mills, M. R. Hoffmann**, Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 95, 3630-3638, 1991.
- [99] **R. Hua, M.R. Hoffmann**, Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl<sub>4</sub>: intermediates and by-product, *Environmental Science and Technology*, 30, 864-871, 1991.
- [100] **A. Tauber, H.P. Schuchmer, C. Von Sonntag**, Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 45-52, 2000.
- [101] **J.M. Wu, H.S. Huang, C.D. Livengood**, Ultrasonic destruction of chlorinated compound in aqueous solution, *Environmental Progress*, 11, 195-201, 1992.
- [102] **A. Francony**, Etude comparative à différentes fréquences de la dégradation induite par les ultrasons du tétrachlorure de carbone et du phénol, couplage du procédé avec l'ozonation, Thèse de Doctorat, Université de Savoie, 1995.

- [103] **K. Inazu, Y. Nagata, Y. Maeda**, Decomposition of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation, *The Chemical Society of Japan, Chemistry Letters*, 1, 57-60, 1993.
- [104] **C. Pétrier, A. Francony**, Incidence of wave frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 35, 175-180, 1997.
- [105] **M.F. Lamy**, Etude de la dégradation par les ultrasons de matières organiques polluantes en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1994.
- [106] **D. Drijvers, H. Van Langenhov, L. N. T. Kim, L. Bray**, Sonolysis of an aqueous mixture of trichloroethylene and chlorobenzene, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 115-121, 1999.
- [107] **J.W. Chen, J.A. Chang, G.V. Smith**, Sonocatalytic oxidation in aqueous solution, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 18, 62-67, 1966.
- [108] **L. Fourel**, Dégradation du pentachlorophénol par les ultrasons de hautes fréquences, DEA, Université de Savoie, Le Bourget du Lac, 1997.
- [109] **C. Pétrier, M. Micolle, G. Merlin, J.L. Luche, G. Reverdy**, Characteristics of pentachlorophenolate degradation in aqueous solution by means of ultrasound, *Environmental Science and Technology*, 26, 1639-1642, 1992.
- [110] **M. Doré**, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition Technique & Documentation Lavoisier, Paris, 1989.
- [110] **C. Pétrier, A. Francony**, Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 35, 175-180, 1997.
- [112] **R.G. Busnel, D.C.R. Picard**, Rapports entre la longueur d'onde et l'oxydation de l'iodure de potassium par les ultrasons, *C. R. Académie des Sciences*, 235, 1217-1234, 1952.
- [113] **A. Bhatnagar, H. M. Cheung**, Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2, Volatile organic compounds in dilute aqueous solution, *Environmental Science and Technology*, 28, 1481-1486, 1994.

**CHAPITRE II**  
**PROCEDURES**  
**EXPERIMENTALES**  
**ET METHODES**  
**ANALYTIQUES**

## INTRODUCTION

Ce chapitre présente le matériel utilisé dans cette étude (le générateur d'ultrasons, les systèmes émetteurs d'ultrasons et les réacteurs). Les protocoles des analyses entreprises afin d'évaluer l'efficacité des traitements sont décrits. La méthode calorimétrique et deux méthodes dosimétriques (production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et oxydation de KI) ont été utilisées pour quantifier l'efficacité sonochimique des réacteurs utilisés.

### II.1. PRODUITS CHIMIQUES

Les solutions de composés organiques ont été préparées dans de l'eau désionisée (SHOTT®). Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable :

- 4-isopropylphénol (pureté 98%) : Acros
- 4-cumylphénol (pureté 99%) : Aldrich
- Phénol (pureté 99,5%) : Sigma
- KI (iodure de potassium) (pureté 99%) : Acros
- Heptamolybdate d'ammonium (pureté > 99,5%) : Normapur
- CH<sub>3</sub>CN (Acetonitrile) pour HPLC-UV : Acros
- NaHCO<sub>3</sub> (Hydrogénocarbonate de sodium, pureté > 99,5 %) : Normapur
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pureté 95 - 97%) : Merck
- NaOH (pureté ≥ 97%) : Merck
- Saccharose (pureté 99,99%) : Prolabo
- KBr et tert-butanol (pour analyse) : Aldrich
- Gaz (azote, argon et air) de chez Messer S.A-France

Les solvants ainsi que les produits et réactifs solides sont stockés à température ambiante à l'abri de la lumière.

### II.2. PRÉPARATION DES SOLUTIONS D'ALKYLPHÉNOLS

Les différents produits ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions d'alkylphénols préparées par dissolution en milieu aqueux (eau désionisée SHOTT® 18 MΩ cm) à la limite de solubilité des composés en question. Les solutions sont chauffées à une température de 50°C sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. L'acide sulfurique ou la soude sont ajoutés dans les solutions d'alkylphénols pour ajuster le pH à la valeur désirée. Une fois les alkylphénols sont dissous dans l'eau, les solutions résultantes sont filtrées sur papier-filtre plissé (Fisherbrand). Les concentrations initiales des solutions après filtration sont déterminées à partir des courbes d'étalonnages obtenus par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP). Les solutions étalons sont

préparées par dissolution de masses précises d'alkylphénols dans l'eau désionisée. Les propriétés des alkylphénols sont présentées dans le Tableau 1.

**Tableau 1. Propriétés physicochimiques des alkylphénols**

Composé	4-cumylphénol	4-isopropylphénol
nature	Tensioactif	Plastifiant
Masse Molaire (g/mol)	212	136
Point de fusion (°C)	74-76	59-62,3
Point d'ébullition (°C)	335	230
Solubilité dans l'eau (mg/L)	43,3	1100
Pression de vapeur à 20°C (mmHg)	$5,94 \times 10^{-5}$	0,0452
pKa à 25°C	10,1	10,24
Log K <sub>ow</sub>	4,12	2,90

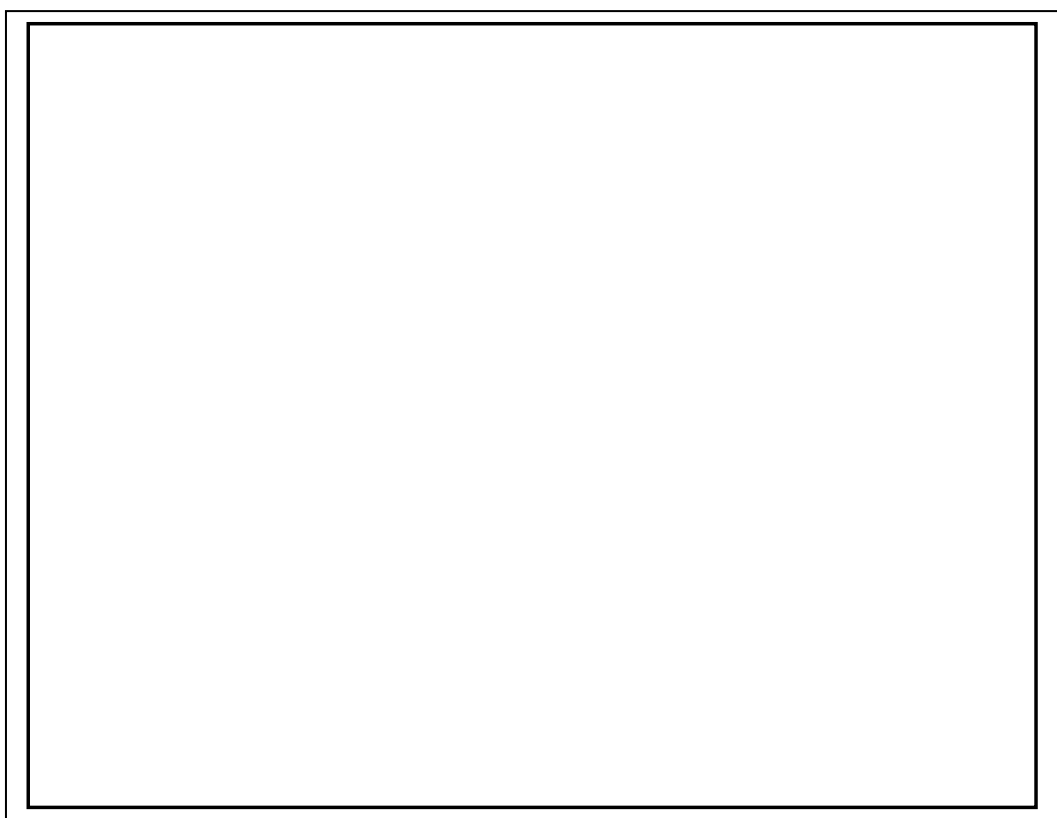
### II.3. RÉACTEUR SONOCHIMIQUE

L'oxydation de la matière organique (alkylphénols) par le procédé ultrasonore est réalisée dans un réacteur sonochimique (Figure 1). Ce réacteur est composé d'un système émetteur fixé dans un bloc en téflon monté à la base d'une double enveloppe réfrigérante. La température du liquide à l'intérieur du réacteur est maintenue à une valeur constante tout au long des expériences (elle est mesurée à l'aide d'un thermocouple à jonction NiCr-NiAl de 1 mm de diamètre relié à un indicateur digital 380 (PMA Prozeb, type 9404 380 62001)). Le refroidissement de la cellule est assuré par une circulation continue et en circuit fermé d'un liquide frigorigère à travers la double paroi du réacteur à l'aide d'un cryostat (Huber) autothermostaté. Le système est parfaitement étanche et les prélèvements de liquide sont assurés via un capillaire en verre plongé dans de la solution. Le gaz de saturation est dispersé dans la solution par l'intermédiaire d'un fritté.

Toutes les expériences sont réalisées en utilisant un volume de 300 mL.

#### II.3.1. Emetteur à haute fréquence

L'émetteur à haute fréquence est constitué d'une céramique piézo-électrique en titane-zirconate de plomb (Quartz et silice P 7/62) de 42 mm de diamètre, collée sous un disque en pyrex. L'ensemble est coincé dans un anneau en inox (Figure 2 & 3). La céramique permet la transmission des ondes ultrasonores dans la solution à une fréquence bien déterminée.



*Figure 1 : Dispositif expérimental du procédé ultrasonore. (1) générateur, (2) adaptateur, (3) oscilloscope, (4) réacteur en pyrex, (5) thermocouple.*



*Figure 2. Système émetteur à haute fréquence*



*Figure 3. Réacteur sonochimique opérant à haute fréquence*

### II.3.2. Caractérisation du système générateur d'ultrasons

Deux techniques sont généralement utilisées pour caractériser les systèmes ultrasonores : la puissance acoustique et la production de peroxyde d'hydrogène. On quantifie ainsi un effet physique (l'énergie transmise au milieu) et un effet chimique (la production des radicaux hydroxyles).

#### II.3.2.1. Puissance acoustique

Les céramiques piézo-électriques transforment l'énergie électrique en énergie mécanique : c'est l'énergie acoustique. L'efficacité de la transformation énergétique ne dépend pas uniquement de l'équipement lui-même mais aussi de la température, la pression statique, l'amplitude et la nature du milieu (viscosité, tension de surface, concentration en particules solides en suspension) [1].

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

La puissance calorimétrique est mesurée par l'enregistrement de l'augmentation de la température du liquide au cours du temps [1]:

$$P_{\text{calorimétrique}} = \left( \frac{dT}{dt} \right) c_p m$$

$P_{\text{calorimétrique}}$  : Puissance calorimétrique

$\left( \frac{dT}{dt} \right)$  : Pente à l'origine de l'évolution de la température en fonction du temps

$c_p$  : Capacité calorifique du solvant (4,18 J/g K)

$m$  : Masse de la solution utilisée (g)

$T$  : Température (K)

$t$  : Temps (s)

Pour un système idéal, le réacteur doit être isolé pour prévenir tout transfert de chaleur vers l'extérieur, mais il a été montré qu'un système adiabatique n'est pas nécessaire pour mesurer la puissance calorimétrique [1].

La calorimétrie n'est pas la meilleure méthode de mesure de l'énergie ultrasonore mais la plus utilisée car c'est la plus simple à mettre en œuvre [2]. L'énergie ultrasonore n'étant pas forcément converti totalement en chaleur transmise au liquide, l'utilisation d'un microphone serait préférable, car il permet de mesurer l'amplitude de la vibration.



### II.3.2.2. Mesure calorimétrique

Les mesures de puissance calorimétrique s'effectuent sans le fonctionnement du système de réfrigération. La puissance calorimétrique est calculée à partir de l'enregistrement de l'évolution de la température du volume réactionnel en fonction du temps. Cette évolution de température n'est enregistrée que pendant le laps de temps où les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables ( $T = f(\text{temps})$  est linéaire Figure 4), c'est-à-dire pendant les premières minutes d'irradiation ultrasonore (5 minutes).

La mesure de la température dans le liquide est réalisée à l'aide d'un thermocouple. Ce dispositif permet d'obtenir une précision sur la mesure de  $0,1^\circ\text{C}$ .

La Figure 5 représente la variation de la puissance calorimétrique en fonction de la puissance électrique et démontre la fiabilité du système ultrasonore employé.

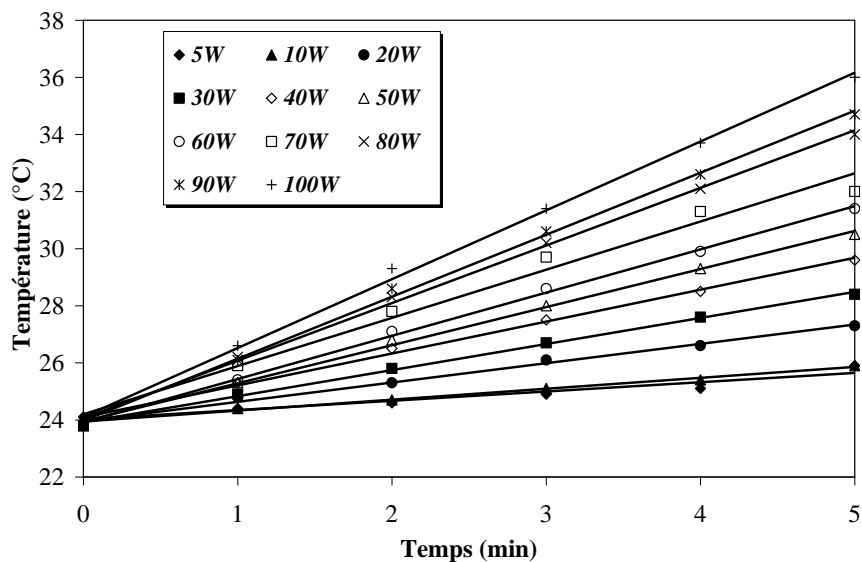


Figure 4. Evolution de la température en fonction du temps pour différentes puissances lors de la sonolyse de l'eau (Conditions opératoires : 278 kHz, Eau désionisée, 300 mL).

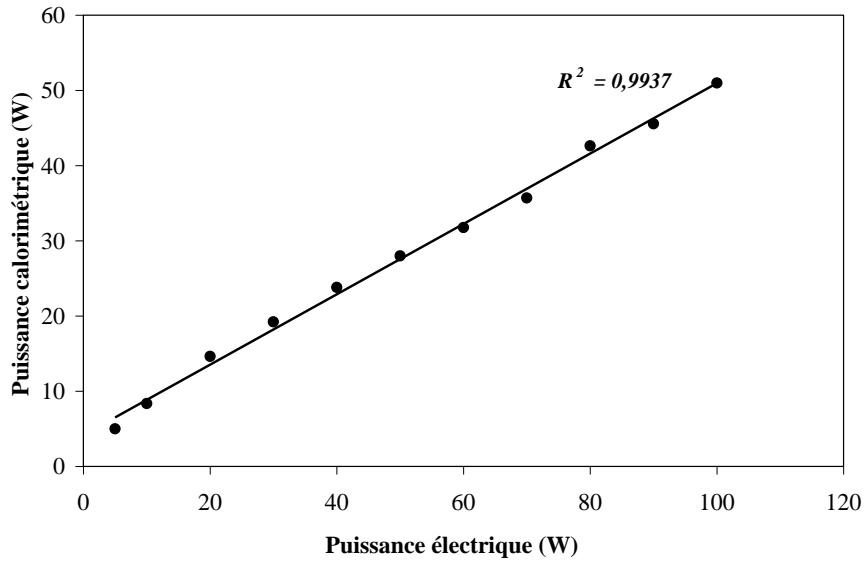
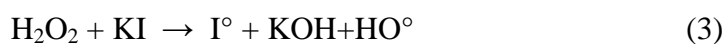


Figure 5. Etalonnage calorimétrique du réacteur à ultrasons  
(Condition opératoires : 278 kHz, Eau désionisée, 300 mL).

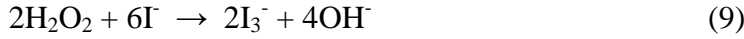
### II.3.2.3. Formation de $H_2O_2$

La production d'espèces peroxydées permet également de déterminer l'efficacité des réacteurs à ultrasons pour la production des radicaux hydroxyles par la sonolyse de l'eau. Les composés peroxydés sont dosés par la méthode iodométrique. Cette technique, très largement utilisée, est basée sur l'oxydation d'une solution d'iodure de potassium [3, 4]. Les ions iodures  $I^-$  sont oxydés et donnent formation aux ions tri-iodures  $I_3^-$  (réactions (1) à (9)) susceptibles d'être dosés spectrophotométriquement à 355 nm.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareillage Ocean à fibre optique à haute résolution (HR2000 series) équipé d'une lampe deutérium pour la zone spectrale comprise entre 190 et 350 nm, et d'une lampe tungstène pour la zone spectrale comprise entre 350 nm et 800 nm. Les cuves utilisées sont en quartz Suprasil procurées de chez Helma (type 101-QS) avec des trajets optiques de 1 cm.



La réaction globale peut s'écrire :



Le dosage doit être réalisé immédiatement après le prélèvement si l'on veut éviter la perte de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par décomposition. La réaction se fait directement dans la cuve spectrophotométrique de mesure en quartz Suprasil de 1 cm de trajet optique, dans laquelle on introduit 1000  $\mu\text{L}$  de KI à 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $v$   $\mu\text{L}$  d'échantillon + 20  $\mu\text{L}$  de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à  $5 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Le volume  $v$  de l'échantillon introduit peut varier (de 20  $\mu\text{L}$  à 200  $\mu\text{L}$ ) en fonction de la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à doser et surtout de la valeur de l'absorbance mesurée, qui doit rester dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert. L'absorbance est mesurée après 5 minutes afin que la réaction globale soit totale. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est calculée à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{Ld\varepsilon}$$

Avec  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  : concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en mol  $\text{L}^{-1}$

$A$  : absorbance mesurée à 355 nm

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire 24600 mol  $\text{cm}^{-1} \text{L}^{-1}$

$L$  : trajet optique (1 cm)

$d$  : facteur de dilution

L'évolution de la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction du temps d'irradiation avec le suivi du pH de la solution est présentée par la Figure 6. De cette figure, il semble que la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produite évolue linéairement en fonction du temps pendant une demi-heure d'irradiation.

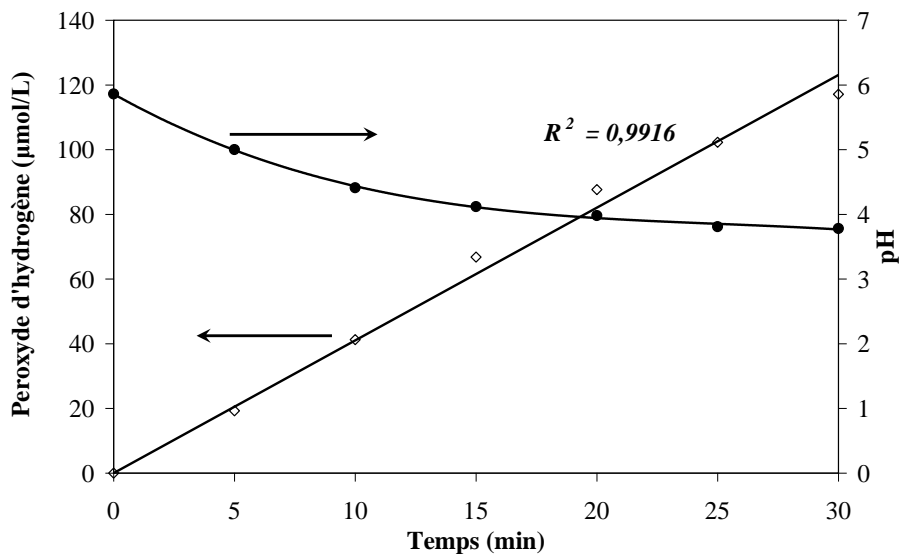
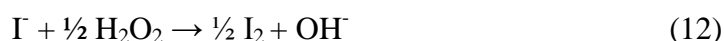
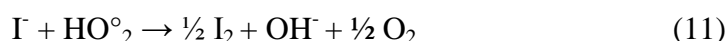


Figure 6. Formation de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pendant l'irradiation de l'eau désionisée par ultrasons (Conditions opératoires : 278 kHz, 80 W, 300 mL,  $[\text{KI}]_0 = 0,1 \text{ M}$ , pH 5,8 (naturel),  $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### II.3.2.4. Oxydation de l'ion iodure (dosimétrie KI) [5]

L'oxydation de l'ion iodure est une réaction secondaire en sonochimie, c'est-à-dire qu'elle a lieu en phase liquide avec les espèces oxydantes formées dans les bulles de cavitation qui ont diffusé vers la solution. Cette réaction, mise au point par Weissler [6, 7], est actuellement très répandue pour quantifier les effets sonochimiques. Différents mécanismes, ayant lieu dans la phase liquide, peuvent être suggérés (réactions (10) à (14)) [7, 8] :



L'addition de tétrachlorure de carbone augmente la vitesse de réaction mais, d'après Suslick [9], elle diminue de façon très importante la reproductibilité des ultrasons. Les résultats de la formation des ions  $\text{I}_3^-$  par sonolyse d'une solution de KI (0,1 M) à 278 kHz et 80 W sont présentés sur la Figure 7.

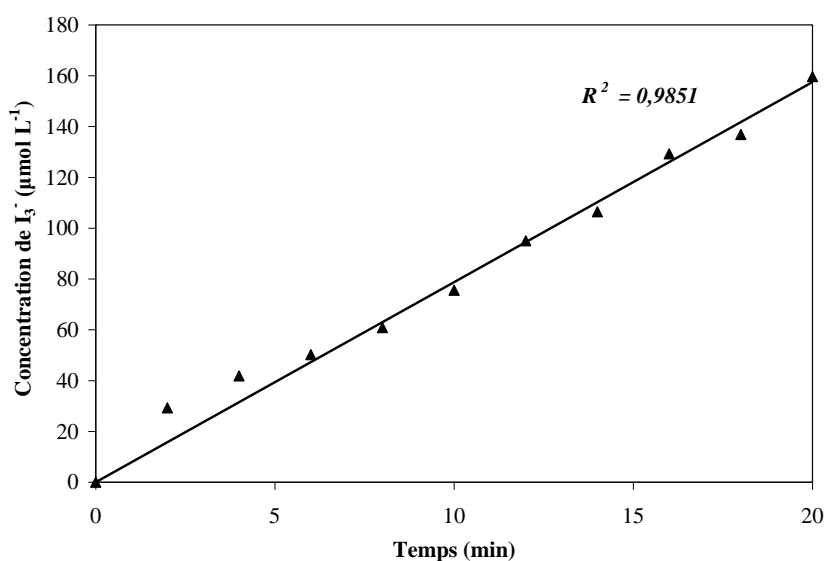


Figure 7. Evolution de la concentration de  $\text{I}_3^-$  en fonction du temps de sonolyse.

(Conditions opératoires : 278 kHz, 80 W, 300 mL,  $[\text{KI}]_0 = 0,1 \text{ M}$ , pH 5,8 (naturel),

$T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## II.4. TECHNIQUES ANALYTIQUES

### II.4.1. Analyses par CLHP

La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations

des constituants du mélange étudié sont fondées sur les différences d'affinité entre deux phases non miscibles :

- Une phase stationnaire constituée d'un lit fixe de matériaux ; une colonne chromatographique à exclusion d'ions ou apolaire en phase inversé C18 (pour cette étude).
- Une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression

Les analyses CLHP ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique Millipore composée de :

- Un dégazeur,
- Une pompe d'injection : Waters 515 équipé d'une boucle d'injection de 5, 20, 50 ou 200  $\mu\text{L}$ ,
- Une colonne chromatographique : Supelcosil LC-18 ou Varian LC-18
- Un détecteur DAD (diode array detector) UV-visible : Waters 486 réglé à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé étudié (la longueur d'onde du maximum d'absorption est déterminée au préalable par le tracé du spectre UV-Visible de chacun des composés).
- Une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide d'un module enregistreur des données (Waters 746).

#### **II.4.2. Analyse des alkylphénols**

Pour la quantification des alkylphénols par CLHP, nous avons utilisé un étalonnage externe. Des solutions étalons des différents alkylphénols étudiés sont préparées à des concentrations couvrant la gamme attendue dans les échantillons. Ces solutions étalons sont passées en CLHP dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser. La linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle de concentration étudiée est, dans tous les cas, supérieure à 99%. Afin d'éviter toute contamination par les composés résiduels, un nettoyage de la colonne chromatographique est effectué en utilisant de l'acétonitrile pur en présence d'ultrasons. Après lavage, la colonne est équilibrée avec la phase mobile dont la composition correspond au composé à analyser.

Les conditions de détermination des concentrations des deux alkylphénols étudiés dans ce mémoire sont regroupées dans le Tableau 2. Les phases mobiles sont des mélanges acétonitrile/eau. La détection se fait à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

**Tableau 2: Paramètres utilisés pour l'analyse chromatographique des alkylphénols**

Composé	Composition de la phase mobile		Débit (mL/min)	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde de détection (nm)
	Acétonitrile (%)	Eau (%)			
4-Isopropylphénol	60	40	1	6	190
4-Cumylphénol	60	40	1	9,72	190

**II.4.3. Mesure de la conductivité**

La conductivité est mesurée grâce à un conductimètre LF 537 couplé à une cellule de conductivité TetraCon 96-1,5 marque WTW Microprocessor.

**II.4.4. Mesure du pH**

Le pH est mesuré en utilisant un pH-mètre pH 526 de WTW muni d'une électrode de pH SenTix 41 de WTW. L'étalonnage a été réalisé en utilisant des solutions tampons Reagecon.

### Références bibliographiques

- [1] **J. Rosa, P. Manas, R. Pagan, F.J. Sala**, Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound, *Ultrasonics*, 5, 157-162, 1999.
- [2] **T.M. Olson, P.F. Barbier**, Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone, *Water Research*, 6, 1383-1391, 1994.
- [3] **E.J. Hart, A. Henglein**, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 89, 4342–4347, 1985.
- [4] **C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hofmann**, Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and Desert Sand, *Environmental Science and Technology*, 22, 798-806, 1988.
- [5] **S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome**, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics sonochemistry*, 10, 149-156, 2003.
- [6] **A. Weissler**, Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: free radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 81, 1077-1087, 1959.
- [7] **A. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder**, Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 1769-1975, 1950.
- [8] **D.V. Prasad Naidu, R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, V.H. Arakeri, S. Chandrasekran**, Modeling of batch sonochemical reactor, *Chemical Engineering Science*, 49, 877-888, 1994.
- [9] **K.S. Suslick, P.F. Schuber, J.W. Goodale**, Chemical dosimetry of ultrasonic cavitation, *IEEE Ultrasonics symposium*, 1, 612-616, 1981.

## **CHAPITRE III**

# **DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU PERTURBATEUR ENDOCRINIEN 4-CUMYLPHENOL DANS L'EAU**



## **DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU PERTURBATEUR ENDOCRINIEN** **4-CUMYLPHENOL DANS L'EAU**

### **INTRODUCTION**

Plusieurs contaminants de l'environnement, classés comme des perturbateurs endocriniens, peuvent interférer avec le fonctionnement du système endocrinien des organismes vivants. L'exposition chimique à ce type de composés est liée à des effets neurologiques et de reproduction sur les poissons et la faune, et peuvent également affecter la fertilité humaine [1-7]. Ces résultats ont soulevé les préoccupations du public de leur environnement ainsi que les effets sur la santé humaine. Les stations d'épuration émissaires d'effluents constituent des sources importantes de perturbateurs endocriniens qui menacent les eaux de surface, les eaux côtières et les milieux régionaux, augmentant ainsi le risque d'exposition. Parmi la liste croissante de substances classées comme des perturbateurs endocriniens, une attention considérable a été accordée à la sélection d'un groupe de perturbateurs du système endocrinien tels que les phénols et les alkylphénols (APs) en raison de leur forte présence dans les produits de ménages et les procédés industriels [8,9].

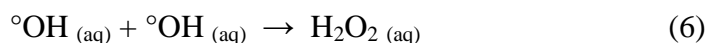
Le bisphénol A (BPA) est le perturbateur endocrinien le plus étudié parmi les APs, mais le 4-cumylphénol (4-CyP) présente une activité estrogénique 12 fois plus importante que le BPA [10]. Le 4-CyP, également connu comme le 4-( $\alpha,\alpha$  diméthylbenzyl) phénol, est largement utilisé comme matière première pour la synthèse des plastiques polycarbonates, les tensioactifs, les fongicides et les conservateurs. Le 4-CyP a été choisi comme composé modèle parce qu'il a été détecté dans les eaux usées municipales, les eaux côtières et les rivières [11-14]. Par conséquent, le 4-CyP devrait être éliminé de l'eau et des eaux usées.

Les irradiations ultrasonores ont connu un intérêt considérable en tant que procédé d'oxydation avancé. Le passage d'onde ultrasonore à travers un liquide induit des processus physiques et chimiques qui sont à l'origine du phénomène de la cavitation acoustique. Sous l'influence d'un champ acoustique, des bulles sont générées à partir de nucléi de gaz existant dans les liquides. Ces bulles oscillent d'une manière non linéaire, et dans des conditions expérimentales spécifiques, s'effondrent violemment pour générer des températures et des pressions élevées [15,16]. L'implosion des bulles de cavitation est suffisamment violente pour générer des températures et des pressions localisées de l'ordre de 5000 K et des centaines d'atmosphères respectivement [17,18]. Les températures et les

pressions extrêmement élevées formées lors de l'effondrement des bulles de cavitation dans les solutions aqueuses conduisent à la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radicaux hydroxyles et des atomes d'hydrogène, et avec les autres espèces présentes ( $O_2$  et  $H_2O$ ), divers autres radicaux peuvent être formés (réactions (1) - (5)) [19,20].



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



Toutefois, lorsque la sonolyse de la solution aqueuse est effectuée en présence de composés organiques, un certain nombre de processus chimiques peut se produire, en fonction de la nature physico-chimique du soluté [21].

Selon la théorie du point chaud, les réactions sonochimiques peuvent se produire dans trois régions [20]: (i) l'intérieur de la bulle de cavitation où les molécules volatils et hydrophobes sont dégradées par des réactions pyrolytiques, (ii) la région interfaciale bulle-liquide où les réactions avec le radical hydroxyle sont prédominantes et (iii) le liquide où les radicaux libres, qui migrent de l'interface bulle-liquide vers le liquide, engendrent des réactions sonochimiques secondaires.

Aucun travail sur la dégradation sonochimique du 4-CyP n'a été effectué auparavant. Aussi, l'influence des espèces inorganiques telles que les ions hydrogénocarbonates et bromures sur la dégradation sonochimique des composés organiques est controversée. C'est avec un intérêt pratique considérable qu'il est important d'examiner le traitement sonochimique dans une matrice complexe comme l'eau naturelle. Par conséquent, dans cette étude, l'application des ultrasons de haute fréquence à la destruction du 4-CyP dans les systèmes aqueux a été examinée. L'effet des conditions

opératoires telles que la concentration initiale du substrat, la fréquence, la puissance, le pH, la température et le type de gaz saturant sur le procédé de dégradation sonochimique a été étudié. L'influence des espèces anioniques minérales telles que les hydrogencarbonates et les bromures sur la dégradation sonolytique du 4-CyP ont été également examinées. Aussi, la destruction sonochimique du 4-CyP dans l'eau pure et l'eau naturelle a été comparée.

### III.1. Matériel et méthodes

#### III.1.1. Réactifs

Dans cette étude, le 4-CyP (grade analytique, produit de Sigma) contenant plus de 99% de composé pur a été utilisé pour la préparation des solutions à traiter. La structure chimique du 4-CyP est présentée sur la figure 1. L'acétonitrile fourni par Acros Organics est de qualité CLHP-UV. L'eau pure, obtenue avec du charbon actif et des résines échangeuses d'ions de Fisher Bioblock Scientific (Illkirch, France), a été utilisée dans cette étude pour la préparation des solutions aqueuses, et entre dans la composition de la phase mobile pour l'analyse par chromatographie liquide de haute performance (CLHP). L'hydrogencarbonate de sodium, l'iodure de potassium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tert-butanol et le bromure de potassium sont des produits purs commerciaux (qualité analytique).

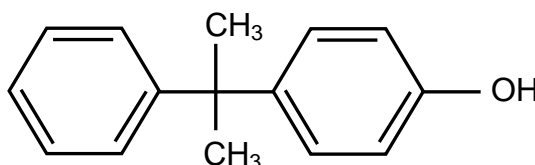


Figure 1. Structure moléculaire du 4-cumylphénol

#### III.1.2. Réacteur à ultrasons

Les expériences ont été conduites dans un réacteur cylindrique de 500 mL à double enveloppe en verre. Les ondes ultrasonores (300 kHz) sont introduites au fond de la solution à travers un disque piézoélectrique (4 cm de diamètre) fixé sur une plaque en Pyrex (de 5 cm de diamètre). La température de la solution a été contrôlée en utilisant un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel. La température à l'intérieur du réacteur est maintenue à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  en faisant circuler de l'eau de refroidissement à travers l'enveloppe entourant le réacteur. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été

estimée en utilisant la méthode calorimétrique [22]. Les prélèvements d'échantillons pour l'analyse ont été assurés à l'aide un système capillaire pour des intervalles de temps bien définis.

### **III.1.3. Analyse**

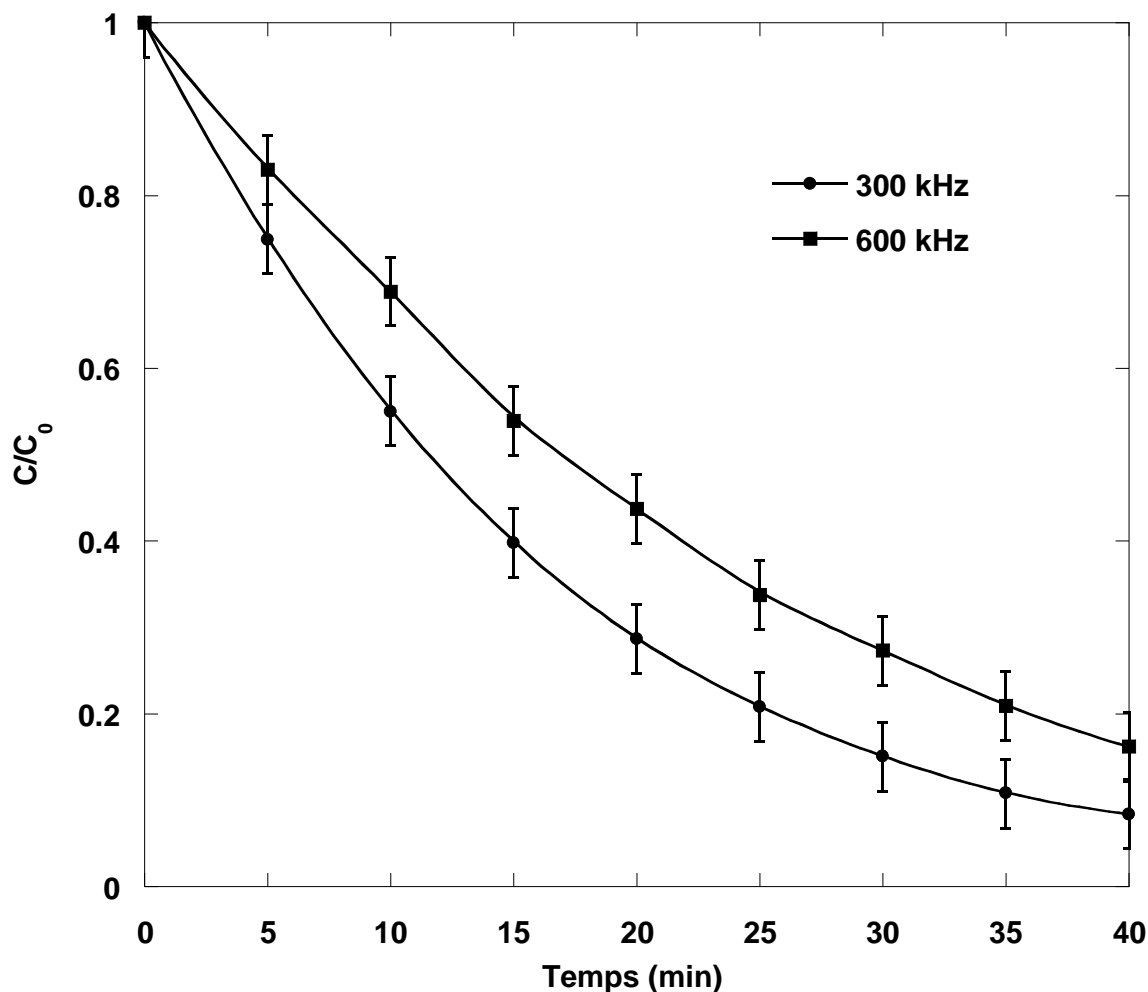
La concentration du 4-CyP a été déterminée par CLHP (Waters modèle 515) équipée d'une colonne Supelcosil LC-18 (DI = 4,6 mm, longueur = 250 mm) et un détecteur UV (Waters modèle 486). Les injections ont été réalisées avec un système d'injection Rheodyne équipé d'une boucle de 20  $\mu$ L pour les concentrations en 4-CyP supérieures à 1 mg/L et d'une boucle de 200  $\mu$ L pour les concentrations les plus faibles. L'éluant utilisé est un mélange d'eau pure et d'acétonitrile (60:40 v/v) à un débit de 1 mL/min.

Les concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été déterminées en utilisant la méthode iodométrique [23]. Des aliquotes de solution prélevées du réacteur ont été ajoutées dans la cuve en quartz contenant du iodure de potassium (0,1 M) et de l'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Le mélange est laissé au repos pendant 5 min avant la mesure de l'absorbance. Toutes les expériences ont été répétées au moins trois fois.

## **III.2. RESULTATS ET DISCUSSION**

### **III.2.1. Effet de la fréquence des ultrasons**

L'application des irradiations ultrasonores à des solutions synthétiques de 4-CyP à 5 mg/L a été conduite à des fréquences de 300 et 600 kHz et à une puissance de 80 W. La figure 2 montre la dégradation sonolytique du 4-CyP en solution aqueuse aux deux fréquences (300 et 600 kHz). La meilleure vitesse de destruction du 4-CyP en solution aqueuse est obtenue à 300 kHz. Il est connu que la fréquence des ultrasons affecte le phénomène de cavitation par modification du nombre de bulles, de la taille des bulles, du seuil de cavitation et des températures atteintes lors de l'effondrement. Avec l'augmentation de la fréquence acoustique, le temps d'oscillation de la bulle par cycle acoustique diminue. Aussi, la durée de vie des bulles de cavitation diminue également avec l'augmentation de la fréquence acoustique. Une diminution de ces deux facteurs entraînera une faible production des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$  dans cette gamme de fréquence [24].



**Fig. 2.** Effet de la fréquence des ultrasons sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg/L; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1$  °C).

### III.2.2. Effet de la concentration initiale de 4-CyP

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du substrat sur l'efficacité du traitement ultrasonore, des solutions de 4-CyP à différentes concentrations (0,05-30 mg/L) ont été irradiées à pH naturel (6,5). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 3. D'après cette figure, l'efficacité de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale du 4-CyP. La variation de la concentration de 4-CyP en fonction du temps diminue exponentiellement et ressemble à une cinétique de pseudo-premier ordre généralement obtenue pour la dégradation sonochimique des polluants organiques.

La variation de la vitesse initiale de dégradation sonolytique à différentes concentrations initiales de 4-CyP est illustrée sur la figure 4. D'après cette figure, il apparaît que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale en polluant puis elle atteint un palier. Ceci indique que la dégradation sonochimique ne peut être présentée par une loi cinétique du premier ordre. Des résultats similaires ont été obtenus pour la dégradation sonolytique du BPA [25].

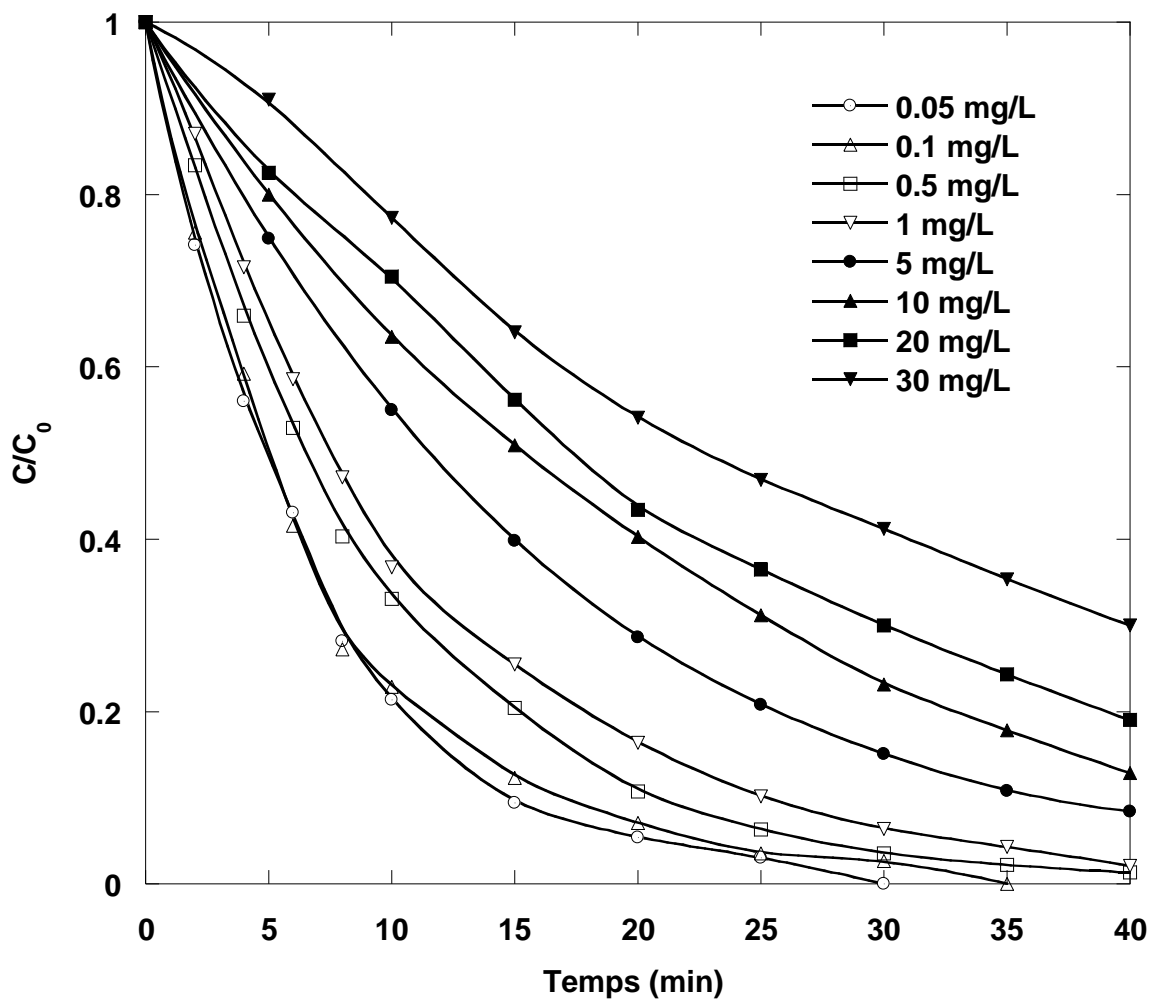
Outre le processus de dégradation, le traitement par ultrasons engendre la formation simultanée de peroxyde d'hydrogène. La Figure 5 illustre l'évolution de la vitesse de formation de  $H_2O_2$  pour trois concentrations initiales de 4-CyP et dans l'eau pure. Une concentration plus élevée de  $H_2O_2$  est obtenue pour la plus faible concentration de substrat. À faibles concentrations de 4-CyP, la probabilité de réaction avec le radical  $^{\circ}OH$  diminue et la recombinaison des radicaux hydroxyles est plus prononcée. Pour une concentration élevée en 4-CyP, la vitesse de formation de  $H_2O_2$  est faible en raison d'une faible recombinaison des radicaux  $^{\circ}OH$  qui réagissent avec le 4-CyP. Cette tendance est en bon accord avec les résultats présentés sur la Figure 4. Une augmentation de la concentration en soluté augmente la probabilité d'attaque des molécules de polluants par les radicaux hydroxyles. Parce qu'à l'interface des bulles de cavitation, la concentration des radicaux  $^{\circ}OH$  est très élevée et la recombinaison des radicaux hydroxyles serait le processus dominant, une augmentation de la concentration du substrat augmente la fraction des  $^{\circ}OH$  qui réagissent avec le substrat et, par conséquent, la vitesse de dégradation augmente. Le 4-CyP présente une faible fugacité et ne peut donc pas être dégradé par pyrolyse à l'intérieur de la bulle de cavitation en raison de sa faible constante d'Henry ( $8,8 \times 10^{-8} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Aussi, en raison de sa faible solubilité dans l'eau ( $43,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) et de son coefficient de partage octanol/eau ( $\log K_{ow} = 4,1$ ) élevé, le 4-CyP peut être éliminé par réaction avec le radical hydroxyle à l'interface de la bulle de cavitation. Par conséquent, les radicaux  $^{\circ}OH$  générés par ultrasons sont les principaux responsables de la dégradation du 4-CyP.

Dans un travail récent, Okitsu et al. [26-28] ont proposé un modèle de réaction hétérogène basé sur le mécanisme de Langmuir pour décrire la dégradation sonochimique des colorants azoïques, de l'acide butyrique, de l'acide benzoïque et des alkylbenzènes sulfonates dans l'eau. Ils ont considéré l'interface gaz-liquide comme un site efficace de réaction où le substrat est attaqué par une concentration élevée des radicaux.

Dans ce travail, l'équation développée par Okitsu et al. [26] est utilisée pour modéliser la cinétique de dégradation du 4-CyP. La vitesse de réaction est donnée par l'équation suivante:

$$r = \frac{k K C_{4\text{-CyP}}}{1 + K C_{4\text{-CyP}}} \quad (8)$$

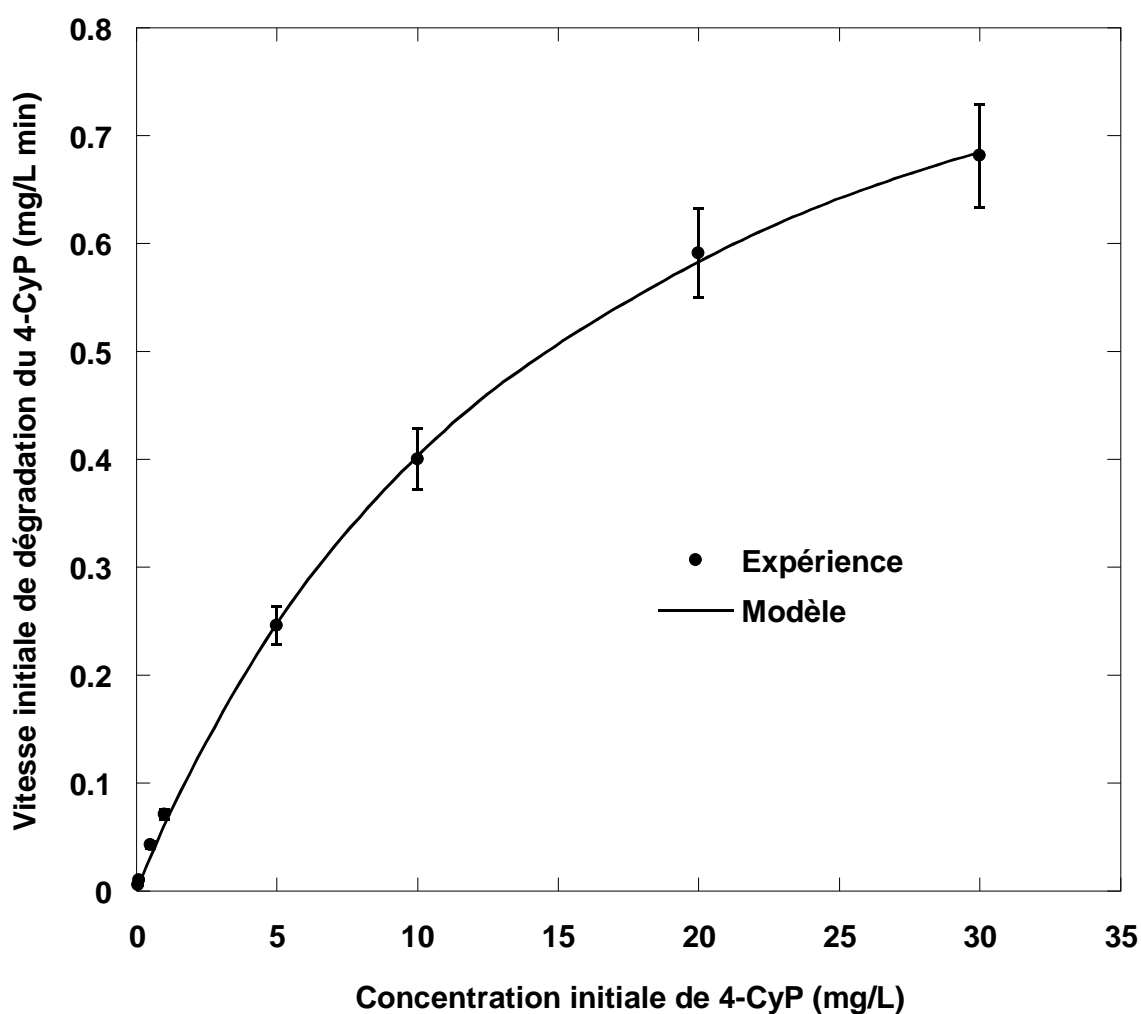
où  $r$  est vitesse initiale de dégradation ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $k$  est la pseudo-constante de vitesse ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $K$  est la constante d'équilibre ( $\text{L mg}^{-1}$ ) et  $C_{4\text{-CyP}}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration initiale de 4-CyP.



**Fig. 3.** Dégradation sonochimique du 4-CyP à différentes concentrations initiales (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1$  °C).

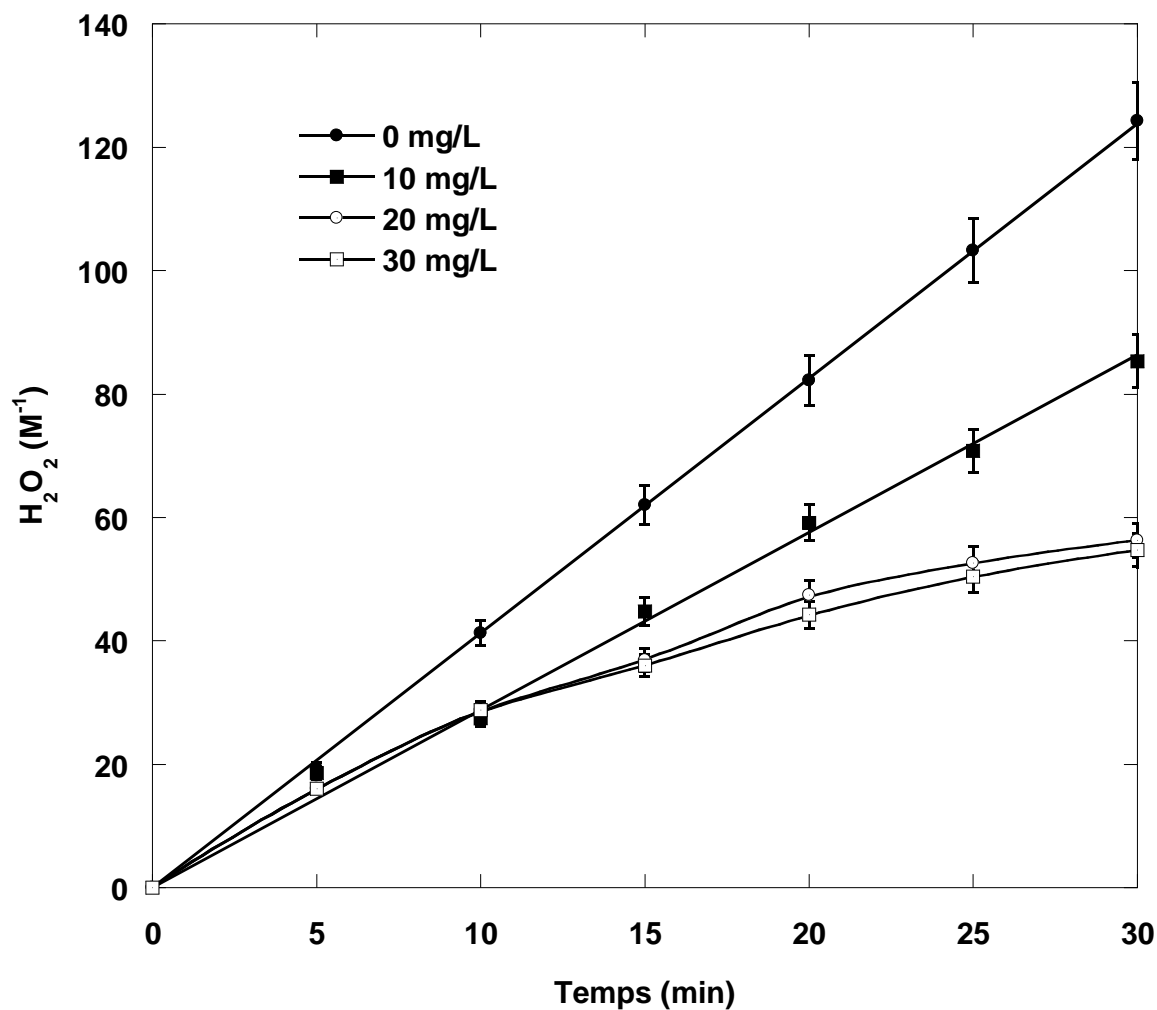
Les données de la dégradation sonolytique sont analysées par la méthode de régression non-linéaire, en utilisant le logiciel Microcal<sup>TM</sup> Origin, pour ajuster le modèle cinétique. Les valeurs des paramètres du modèle sont  $0,063 \pm 0,004 \text{ L mg}^{-1}$  et  $1,047 \pm 0,028 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$  pour la constante d'équilibre ( $K$ ) et la pseudo-constante de vitesse ( $k$ )

respectivement. Afin de vérifier la validité du modèle d'Okitsu et al., il est intéressant et essentiel de reconstituer la courbe cinétique en utilisant les valeurs des concentrations initiales et les paramètres du modèle d'Okitsu et al. La figure 4 montre la superposition des résultats expérimentaux (présentés par des points) et les points théoriques calculés (présentés par des lignes). Ces résultats montrent que le modèle cinétique décrit adéquatement la dégradation sonochimique du 4-CyP. Ces résultats indiquent que la dégradation sonochimique du 4-CyP se produit principalement dans la région interfaciale des bulles de cavitation par réaction avec les radicaux hydroxyles.



**Fig. 4.** Evolution des vitesses initiales expérimentales et prédites de dégradation en fonction de la concentration initiale de 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1$  °C).





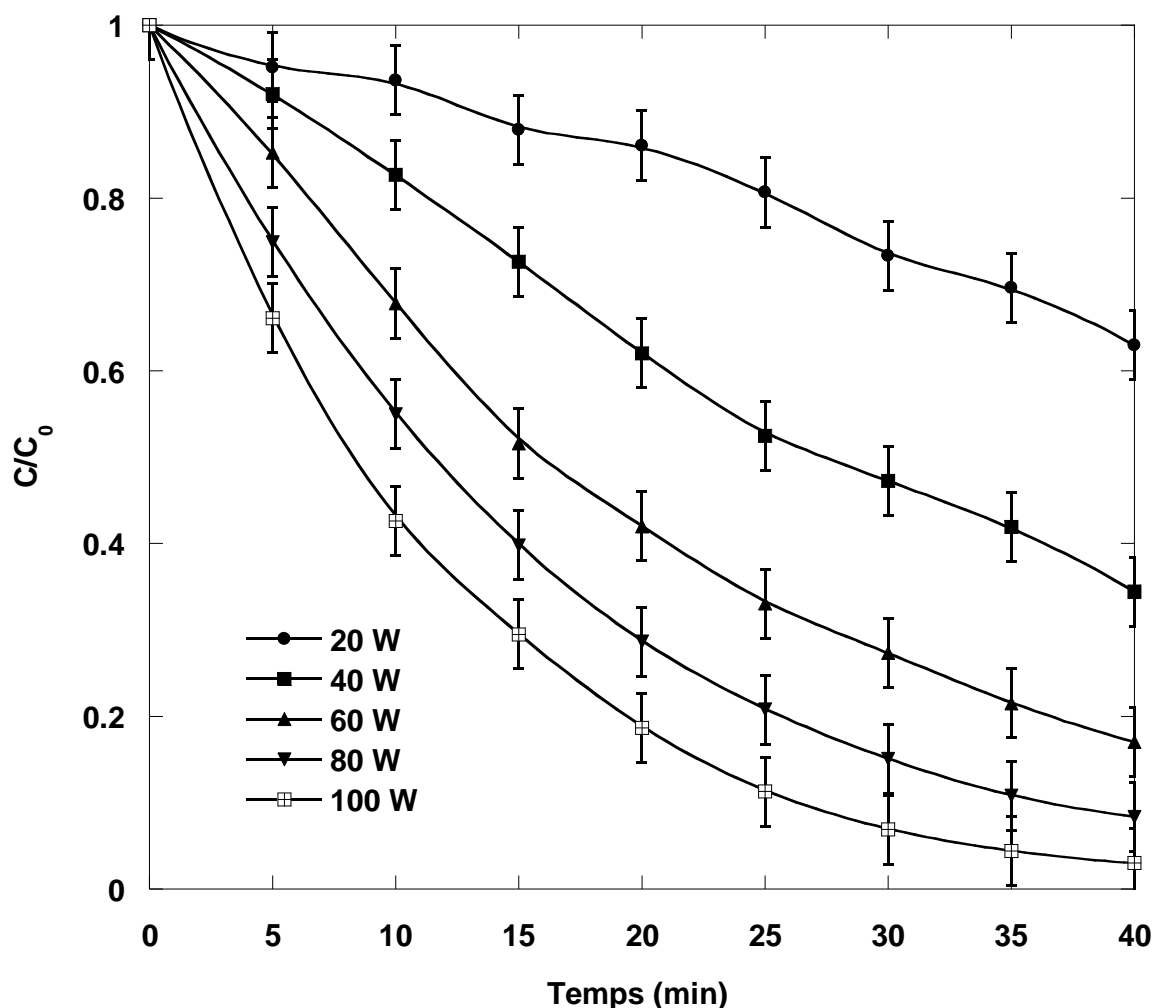
**Fig. 5.** Formation de peroxyde d'hydrogène pour différentes concentrations initiales de 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1$  °C).

### III.2.3. Effet de la puissance acoustique

L'oxydation sonolytique du 4-CyP (5 mg/L) en solution aqueuse est réalisée à différentes puissances ultrasonores (20-100 W). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6. L'examen de cette figure montre que la destruction du 4-CyP augmente avec la puissance ultrasonore. Ce résultat est attendu car il est connu que le nombre de bulles de cavitation actives augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique conduisant à une augmentation de la quantité des radicaux  $^{\circ}OH$  générés [29,30], qui pourrait être responsable de l'amélioration de la cinétique de dégradation. L'intensité ultrasonore est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante. La puissance engendre

une augmentation de l'amplitude acoustique. La durée de l'implosion, la température et la pression dépendent de l'amplitude acoustique, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée [31]. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées.

Une importante énergie calorimétrique est transmise à la solution lorsque la puissance augmente. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles s'effectuent rapidement, le nombre de bulles de cavitation augmente et donc une concentration élevée des radicaux hydroxyles est produite dans la solution. Ces radicaux vont réagir avec les molécules de 4-CyP et la vitesse de cette réaction se trouve accélérée lorsque la puissance acoustique augmente.



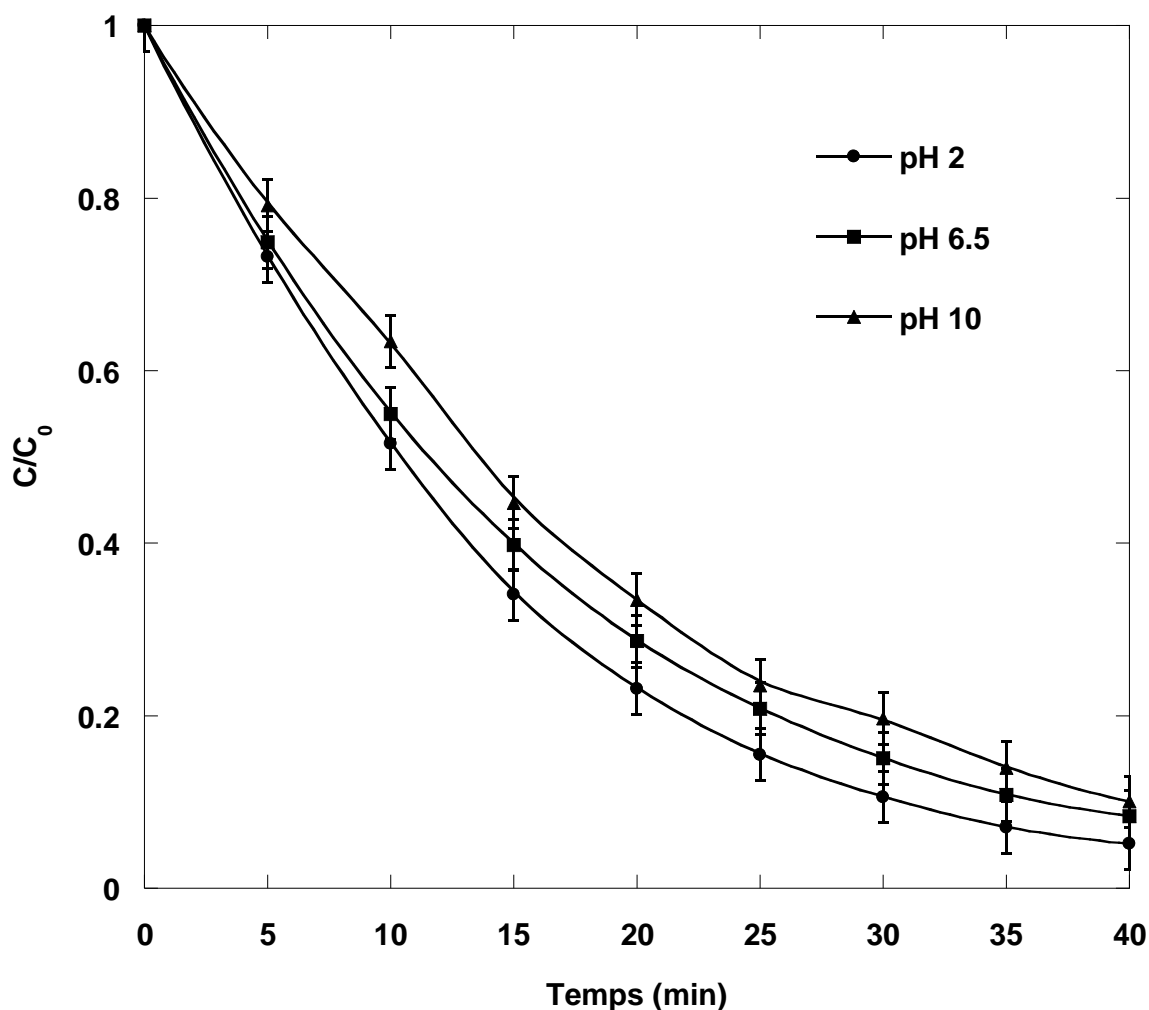
**Fig. 6.** Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; pH: naturel (6,5); température: 20 ± 1 °C).

### III.2.4. Effet du pH

L'effet du pH de la solution sur la dégradation sonolytique du 4-CyP est étudié en faisant varier le pH initial et en gardant les paramètres du procédé constants. Les valeurs initiales du pH ont été ajustées avec des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium. La dégradation sonochimique du 4-CyP à différents pH ainsi qu'à pH naturel est présentée sur la Figure 7. Les résultats de cette figure indiquent que les vitesses de dégradation du 4-CyP est plus rapide à pH acide. Les vitesses de dégradation diminuent avec l'augmentation du pH. Ceci est probablement dû à la modification de degré d'ionisation de la molécule de 4-CyP en fonction du pH. La fraction de la forme ionique du 4-CyP ( $\varphi_{\text{ions}}$ ) peut être calculée par la relation:

$$\varphi_{\text{ions}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pKa} - \text{pH})}} \quad (9)$$

En général, cette fraction augmente avec l'augmentation de la valeur du pH. La constante de dissociation du 4-CyP (pKa) est de 10,1. Ainsi, à pH 2 et 6,5, le composé existe principalement sous sa forme moléculaire, tandis qu'à pH 10, il est partiellement sous forme ionique ( $\varphi_{\text{ions}} = 0,44$ ) en raison de la déprotonation du groupe phénolique. La forme ionique du 4-CyP est beaucoup plus hydrophile et soluble que la molécule neutre et est donc moins susceptible d'approcher la région interfaciale des bulles de cavitation. Ainsi, à pH 10, la dégradation est principalement réalisée dans la solution où il y a une faible concentration des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ . La décomposition du 4-CyP est plus rapide dans les conditions acides du fait de l'hydrophobicité de la molécule par la protonation du groupe phénolique. Ce comportement conduit à la diffusion de la molécule de 4-CyP, à pH acide, à l'interface bulle-liquide où la concentration des radicaux hydroxyles est maximale.



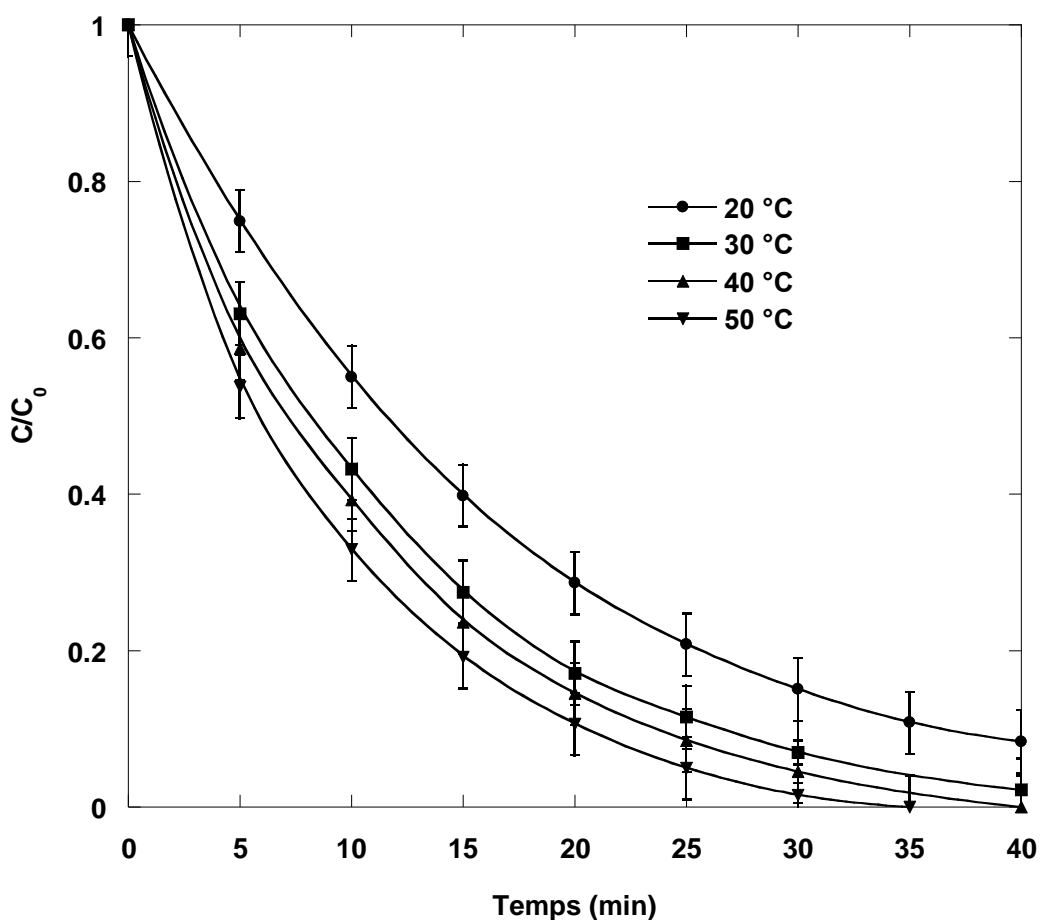
**Fig. 7.** Effet du pH sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; température: 20 ± 1 °C).

### III.3.5. Effet de la température

La destruction sonochimique du 4-CyP (5 mg/L) à 300 kHz et 80 W est réalisée à différentes températures allant de 20 à 50°C. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 8. Cette figure montre clairement que la dégradation sonochimique du 4-CyP augmente avec l'élévation de la température du milieu. En général, la température de la solution affecte la viscosité, la solubilité des gaz, la tension superficielle et la tension de vapeur. L'augmentation de la température de la solution permet d'abaisser la viscosité et/ou la tension superficielle engendrant une diminution du seuil de cavitation et donc une

augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles. D'autre part, lorsque la température augmente, la tension de vapeur du liquide augmente et la concentration en gaz dissous diminue, la proportion de vapeur diffusant dans la bulle de cavitation augmente et conduit à un amortissement de l'implosion des bulles de cavitation, donc l'efficacité des ultrasons diminue.

L'ensemble des constatations mentionnées ci-dessus met en évidence un effet complexe de la température sur l'efficacité des réactions sonochimiques. Dans ce travail, il ressort de la figure 8 que l'élévation de la température augmente le nombre de bulles de cavitation et ainsi la vitesse de production des radicaux hydroxyles via l'abaissement du seuil de cavitation.

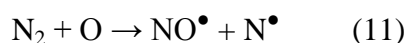
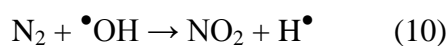


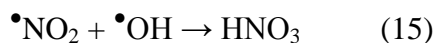
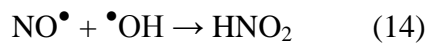
**Fig. 8.** Effet de la température sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; pH: naturel (6,5)).

### III.2.6. Effet du gaz saturant

La destruction sonolytique des polluants organiques en solution aqueuse dépend du gaz saturant. L'injection de gaz pendant la sonification améliore la cavitation et la sélection du gaz est donc très importante, car il peut changer l'efficacité de la réaction en favorisant la formation des espèces radicalaires non seulement produites de la sonolyse de l'eau mais aussi du gaz en question [15,32].

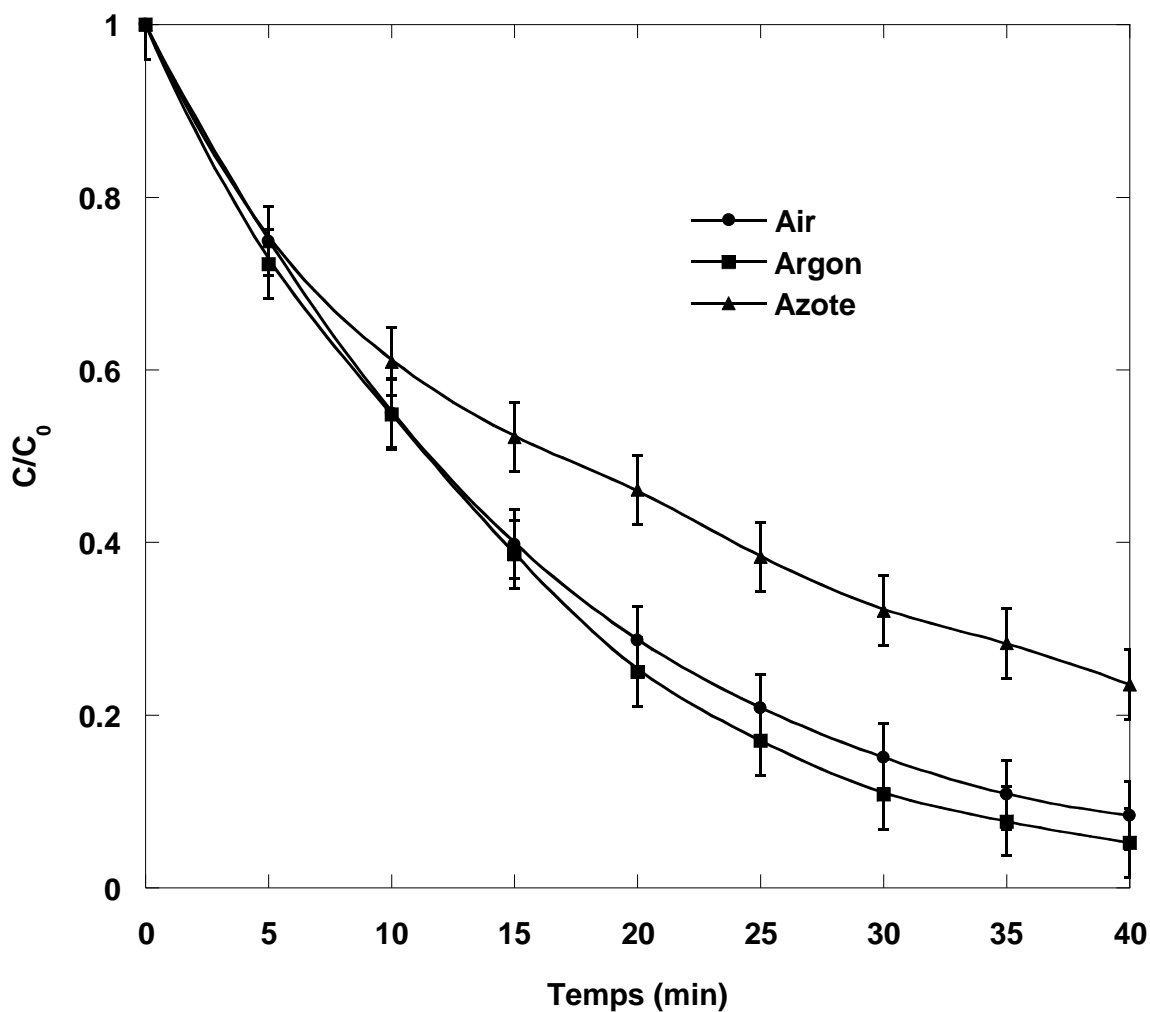
L'effet de différents gaz (air, argon et azote) sur la cinétique de dégradation sonochimique de l'alkylphénol à 300 kHz et 80 W est présenté sur la Figure 9. La cinétique de dégradation est plus rapide en présence d'air ou d'argon par rapport à l'azote. La diffusion des radicaux hydroxyles à l'extérieur de la bulle de cavitation dépend de la température et de la nature chimique des espèces consommatrices. Dans le cas des polluants non-volatils, l'atmosphère de la bulle est généralement saturée en gaz et en vapeur d'eau. Théoriquement, en raison du rapport polytropique  $\left(\frac{C_p}{C_v} = \gamma\right)$ ; ( $\gamma_{ar} = 1,67$ ,  $\gamma_{air} = 1,40$ ,  $\gamma_{az} = 1,40$ ) et de la faible conductivité thermique ( $\kappa_{ar} = 177 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_{air} = 262 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\kappa_{az} = 240 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), l'argon (et/ou l'air) peuvent favoriser le phénomène de compression de la cavité avec une pression et une température plus importantes que celle obtenue sous azote [33]. En présence d'argon, le radical °OH est le résultat de la dissociation de l'eau dans la bulle de cavitation (réaction (1)). Dans le cas de l'azote, les mécanismes réactionnels sont très complexes avec une possibilité de dissociation du gaz à haute température, ce qui affecte les réactivités (faible production des radicaux hydroxyles) [34]. Ainsi, l'azote peut piéger les radicaux hydroxyles suivant les réactions (10) à (15) et ralenti la dégradation du 4-CyP [35]. La présence d'azote a un effet négatif sur la formation de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et sur la cinétique de dégradation de l'alkylphénol. L'acide nitreux formé (HNO<sub>2</sub>) par une éventuelle consommation des radicaux hydroxyles interfère avec les réactions de formation du peroxyde d'hydrogène.





L'effet des propriétés des gaz (le rapport des chaleurs spécifiques, la solubilité et la conductivité thermique) sur les réactions sonochimiques n'est pas bien clair. On se basant sur l'effet de l'ensemble de ces propriétés, la vitesse initiale de la dégradation sonochimique suit l'ordre:

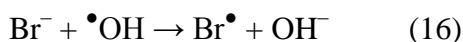
azote < air < argon



**Fig. 9.** Effet du gaz saturant sur la dégradation du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; pH: naturel (6,5); température: 20 ± 1 °C).

### III.2.7. Effet de l'addition de KBr et de tert-butanol

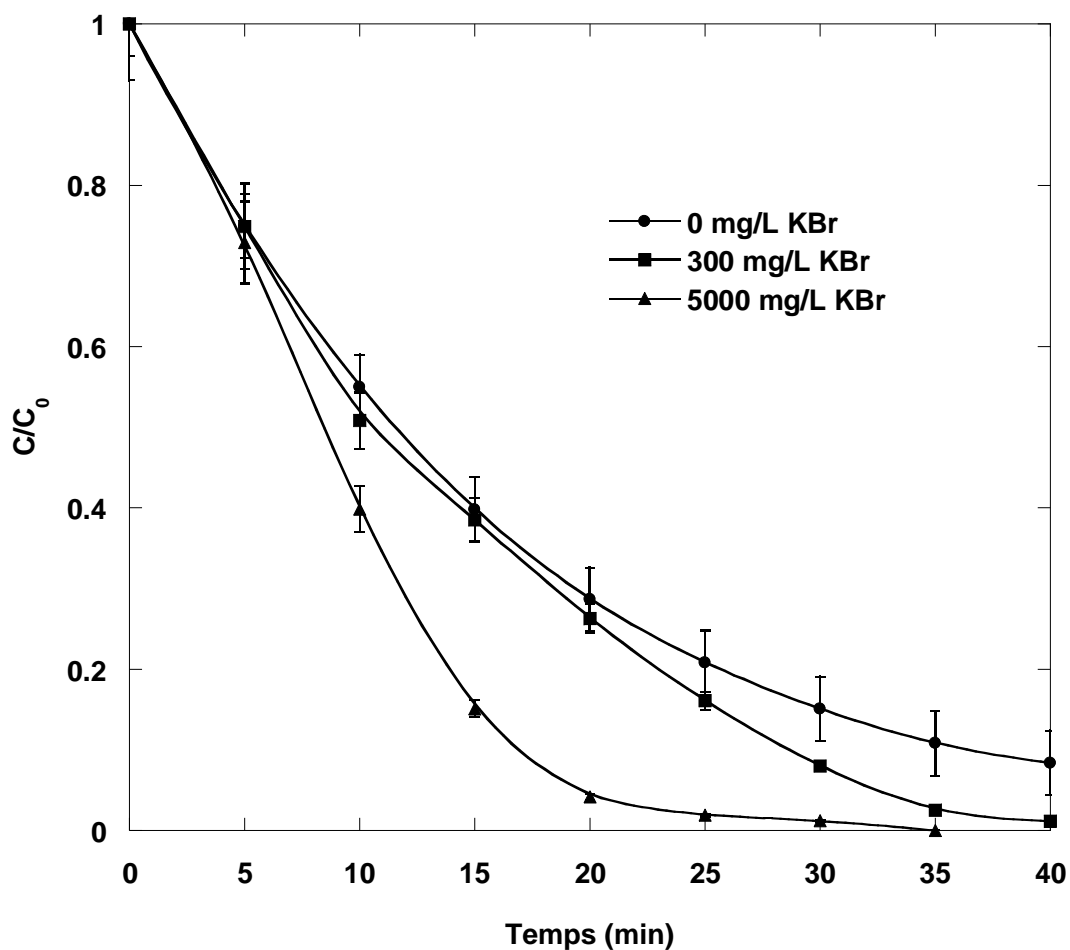
De nombreux procédés d'oxydation avancés de dépollution de l'eau et des eaux usées subissent un niveau variable d'inhibition par les composants de l'eau, en particulier les anions, en raison du piégeage des espèces réactives. L'effet sur le traitement sonochimique des eaux peut être totalement différent. Par conséquent, l'influence des ions bromures sur la dégradation sonolytique du 4-CyP est examinée. L'effet de l'ajout de KBr (300 – 5000 mg/L) sur la destruction sonochimique du 4-CyP est présenté sur la figure 10. La vitesse de dégradation du polluant augmente considérablement par l'addition des ions bromures. La destruction sonolytique augmente avec l'augmentation de la concentration des ions bromures. L'amélioration de la vitesse de dégradation est due à la présence du radical  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  formé par la réaction des ions bromures avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  (réactions 16 et 17). Les ions bromures à concentration élevée sont capables d'atteindre la région interfaciale des bulles de cavitation et donc réagissent avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  pour produire les radicaux  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  qui sont moins réactifs que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  vis-à-vis des composés organiques et inorganiques [36]. L'accélération de la dégradation du 4-CyP par les ions bromures est vraisemblablement due au fait que la recombinaison des radicaux  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  (réaction (18),  $k_{18} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) comparativement aux radicaux  $\bullet\text{OH}$  (réaction (6),  $k_6 = 5,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [37]. Comme les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont consommés en présence des ions bromures, la quantité totale des radicaux augmente dans la région interfaciale. De cette manière, les radicaux  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  seront plus disponibles que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  pour réagir avec les molécules de 4-CyP et induire leur dégradation. Par conséquent, les anions peuvent transformer les  $\bullet\text{OH}$  en espèce moins réactives qui sont très impliquées dans la décomposition du substrat. Aussi comparativement aux radicaux  $\bullet\text{OH}$ , les radicaux  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  non recombinaisonnés sont capables de diffuser des bulles de cavitation pour réagir avec les molécules de 4-CyP [38].



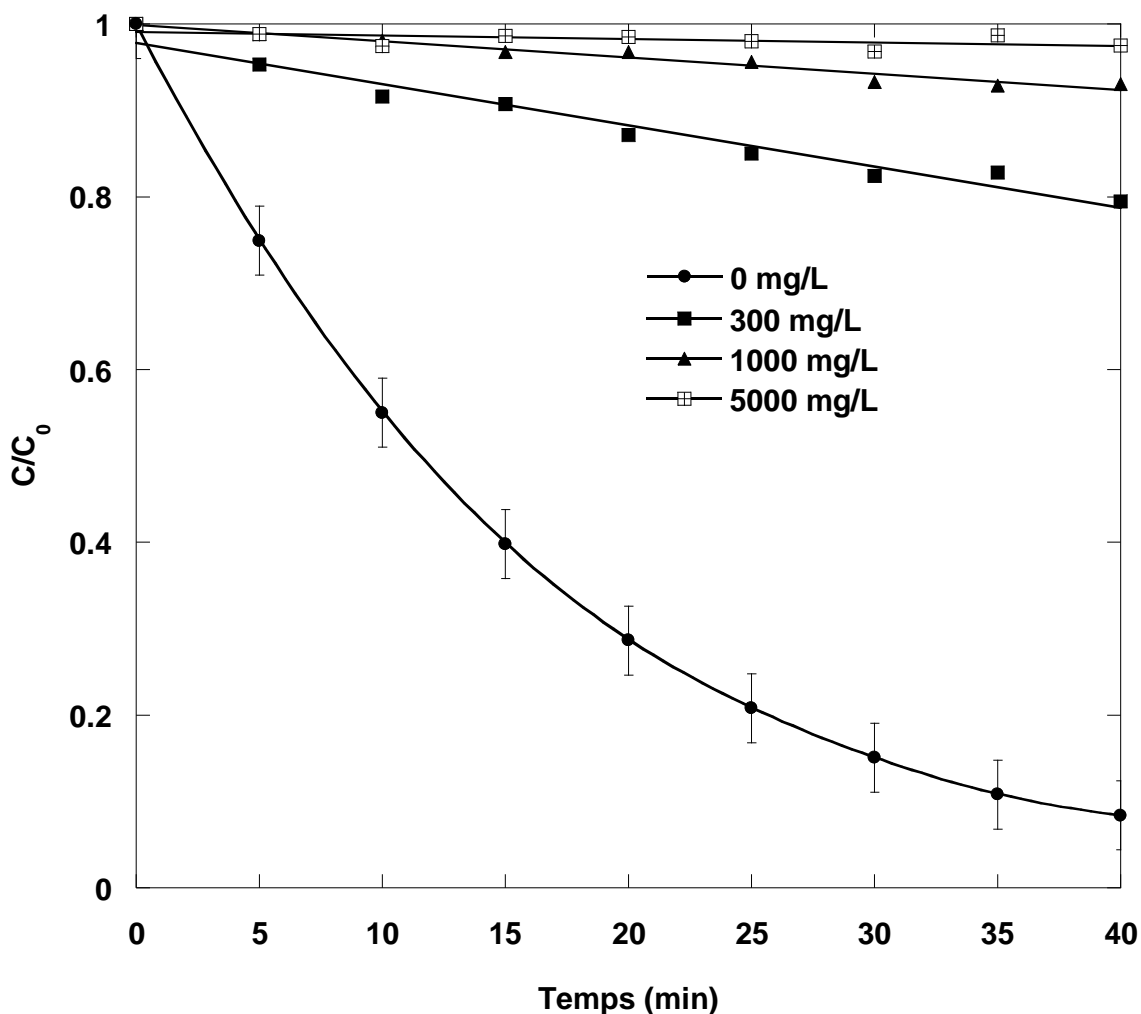
Si le radical hydroxyle est impliqué dans la dégradation sonolytique du 4-CyP, il est possible de bloquer cette réaction en utilisant un piègeur des radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Un travail complet sur la sonochimie du tert-butanol a été réalisé par Tauber et al. [39]. Le tert-butanol est capable de piéger les radicaux  $\bullet\text{OH}$  dans la bulle et empêche l'accumulation des radicaux  $\bullet\text{OH}$  à l'interface de la bulle. Dans ce travail, l'effet piègeur du tert-butanol



sur la dégradation du 4-CyP (5 mg/L) est étudié (Figure 11). La dégradation est efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol, ce qui indique que le principal mécanisme de destruction du 4-CyP est une oxydation chimique par les radicaux hydroxyles. Cette faible dégradation montre que la destruction se passe dans la région interfaciale des bulles de cavitation où le substrat est oxydé par les radicaux hydroxyles formés dans les bulles par la sonolyse de l'eau. L'autre facteur qui peut également affecter la vitesse de dégradation du 4-CyP est la formation de produits volatils issus de la dégradation de l'alcool accumulé dans la bulle. Ces composés volatils diminuent la température à l'intérieur de la bulle et ralentissent les réactions sonolytiques [40].



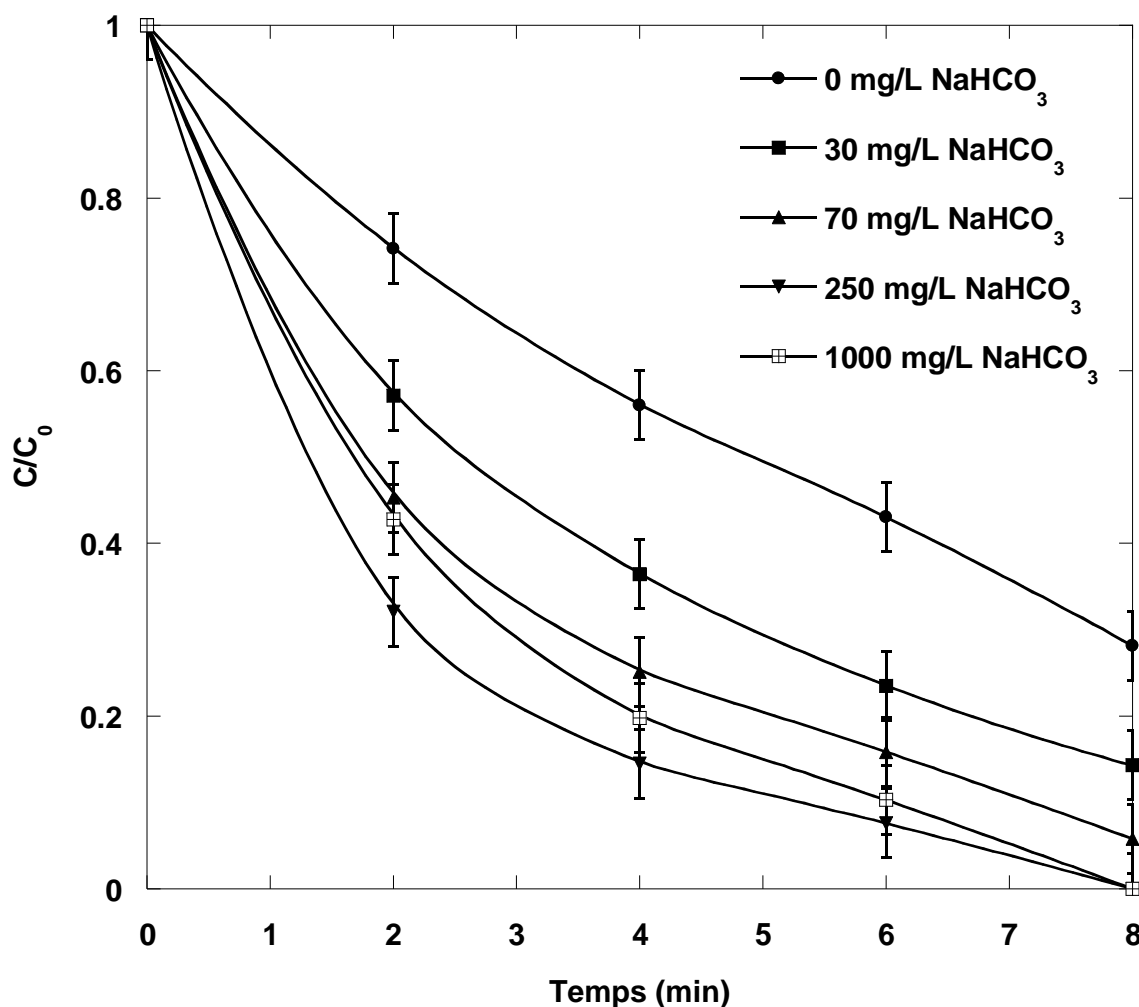
**Fig. 10.** Effet de l'ajout des ions bromures sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; pH: naturel (6,5); température: 20 ± 1 °C).



**Fig. 11.** Effet de l'ajout de tert-butanol sur la dégradation sonochimique du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP: 5 mg L<sup>-1</sup>; pH: naturel (6,5); température: 20 ± 1 °C).

### III. 3.8. Effet des ions hydrogénocarbonates

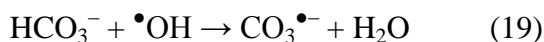
L'effet négatif des ions hydrogénocarbonates sur plusieurs procédés d'oxydation avancés est bien connu. L'influence des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique des polluants organiques est controversée. Afin d'évaluer cela, la destruction sonolytique du 4-CyP (0,05 à 30 mg L<sup>-1</sup>) a été étudiée en présence de différentes concentrations des ions hydrogénocarbonates (30-1000 mg L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>) à pH 8,3.



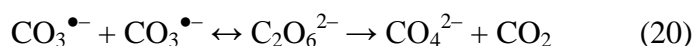
**Fig. 12.** Effet des ions hydrogencarbonates sur la dégradation du 4-CyP (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale du 4-CyP: 0,05 mg L<sup>-1</sup>; pH: 8,3; température: 20 ± 1 °C).

L'ajout de l'ion hydrogencarbonate n'a aucun effet significatif sur la vitesse de dégradation dans la gamme de concentration en 4-CyP de 0,5 à 30 mg L<sup>-1</sup>. Pour les faibles concentrations du substrat (0,05 mg L<sup>-1</sup>), la vitesse de décomposition du 4-CyP est considérablement améliorée en présence de l'ion hydrogencarbonate (Figure 12). La dégradation sonochimique augmente avec l'augmentation de la concentration des hydrogencarbonates et atteint un maximum à 250 mg L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>. L'augmentation de la concentration des hydrogencarbonates au-delà de cette valeur retarde le processus, mais

la vitesse de destruction reste supérieure à celle obtenue en l'absence des hydrogénocarbonates. L'amélioration de la destruction du 4-CyP est due à la formation du radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) provenant de la réaction de l'ion hydrogénocarbonate avec le radical  $\bullet\text{OH}$  (réaction (19),  $k_{19} = 8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [40]). Le radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  est un oxydant fort à un électron (1,78 [41] et 1,59 V [42] par rapport à ENH à pH 7,0 et 12,5 respectivement).

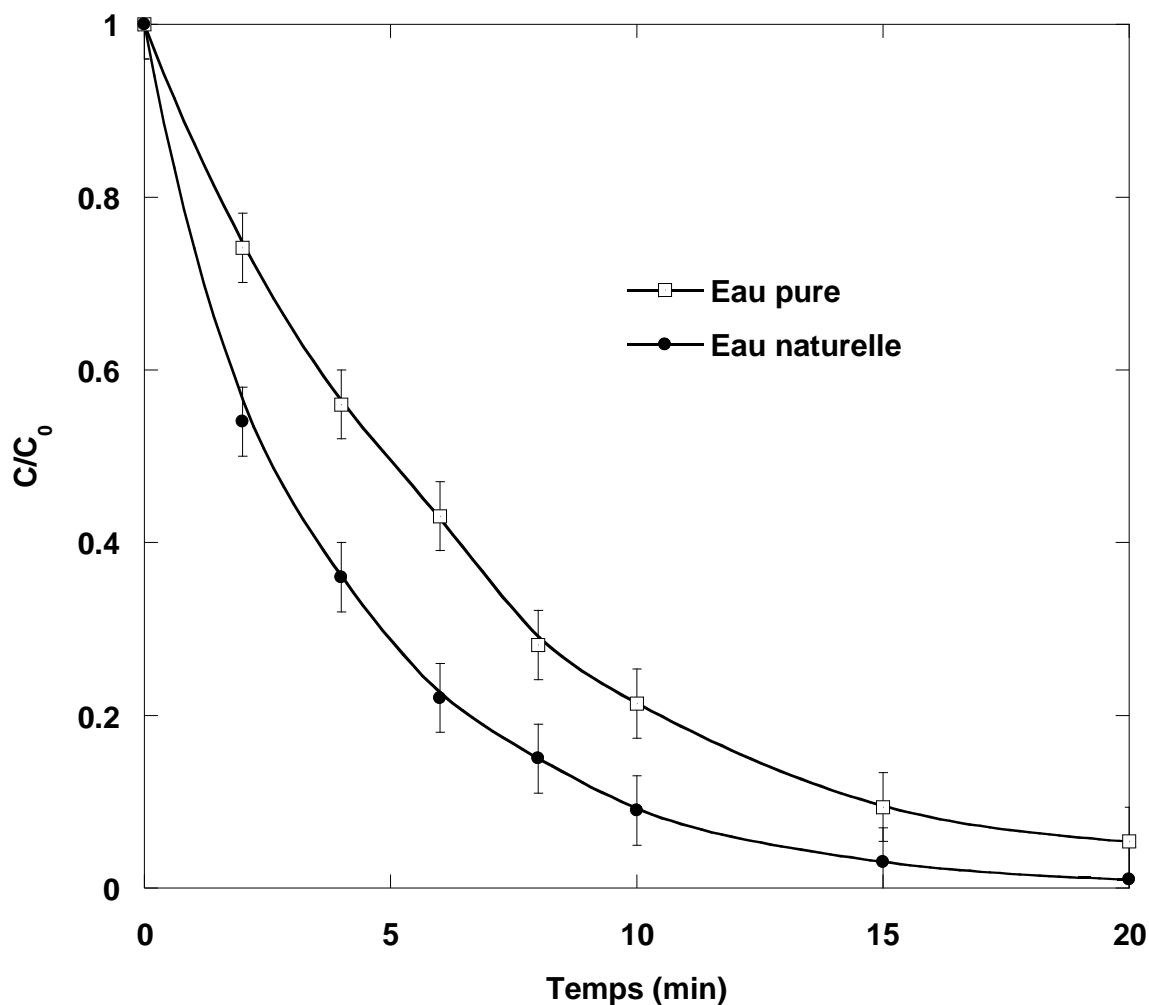


A faible concentration de 4-CyP, la combinaison des radicaux  $\bullet\text{OH}$  (réaction (6),  $k_6 = 5,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) est dominante, mais en présence d'hydrogénocarbonate, la formation de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  qui est moins réactif que le radical  $\bullet\text{OH}$ , minimise la combinaison de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  qui se désintègre en réagissant avec lui-même selon la réaction (20) ou (21) ( $k_{20, 21} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). La substitution de  $\bullet\text{OH}$  par  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  pourrait améliorer la dégradation si ce dernier, bien que moins réactif que  $\bullet\text{OH}$ , subit une plus faible recombinaison radical-radical que le radical hydroxyle. La combinaison de  $\bullet\text{OH}$  est connue comme étant 275 fois plus élevée que celle de la réaction de combinaison de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ .



### III.2.9. Dégradation du 4-CyP dans l'eau naturelle

Comme le 4-CyP présente une activité estrogène à faible concentration et du fait que, dans plusieurs cas, il est détecté dans les eaux à faible concentration, l'étude de l'élimination du 4-CyP dans l'eau naturelle est examinée. La dégradation ultrasonore du 4-CyP est étudié en dissolvant le polluant dans une eau naturelle (0,05 mg/L). Les principales caractéristique de l'eau naturelle sont: pH = 7,6,  $\text{Ca}^{2+} = 486 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Na}^+ = 9,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^- = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = 1187 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 403 \text{ mg L}^{-1}$ . La vitesse de dégradation dans l'eau naturelle est plus élevée que celle obtenue dans l'eau pure (Figure 13). Des résultats similaires ont été obtenus par Torres et al. [43] pour la dégradation du bisphénol A par des ultrasons à 300 kHz dans eau minérale naturelle.



**Fig. 13.** Dégradation sonochimique du 4-CyP dans l'eau pure et dans l'eau naturelle (fréquence: 300 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; concentration initiale de 4-CyP:  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 7,6; température:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### III.3. Conclusion

Ce travail montre l'efficacité des ultrasons de haute fréquence (300 kHz) vis-à-vis du traitement des eaux contaminées par le perturbateur endocrinien 4-CyP. Cette étude montre que la destruction sonolytique du 4-CyP est due à sa réaction avec les radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ). Il a été constaté que la vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du substrat. Le modèle cinétique de Langmuir est capable de décrire adéquatement la dégradation sonochimique du 4-CyP. La vitesse de dégradation est sensiblement affectée par la fréquence. Cette vitesse augmente proportionnellement avec l'augmentation de la puissance ultrasonore de 20 à 100 W et de

la température de 20 à 50°C. Le milieu acide est plus favorable à la dégradation. La vitesse de dégradation du 4-CyP en présence de divers gaz est dans l'ordre: argon>air>azote. La dégradation sonolytique est fortement intensifiée par l'addition de KBr. La présence des ions d'hydrogénocarbonates augmente considérablement la dégradation sonochimique du 4-CyP à faible concentration initiale (0,05 mg/L). Les expériences menées dans les eaux pure et naturelle montrent que le traitement sonochimique est plus efficace dans l'eau naturelle par rapport à l'eau pure.

### Références bibliographiques

- [1] **D.G.J. Larsson, M. Adolfsson-Erici, J. Parkkonen, M. Petterson, A.H. Berg, P.-E. Olsson, L. Forlin**, Ethinyloestradiol - an undesired fish contraceptive? *Aquat. Toxicol.* 45 (1999) 91–97.
- [2] **S. Jobling, M. Nolan, C.R. Tyler, G. Brighty, J.P. Sumpter**, Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2498–2506.
- [3] **S. Jobling, D. Sheahan, J.A. Osborne, P. Matthiessen, J.P. Sumpter**, Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to oestrogenic alkylphenol chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (1996) 194–202.
- [4] **A.E. Wibe, G. Rosenqvist, B.M. Jenssen**, Disruption of male reproductive behaviour in threespine sticklebacks *Gasterosteus aculeatus* exposed to 17 $\beta$ -estradiol. *Environ. Res.* 90 (2002) 136–141.
- [5] **C. Sonnenschein, A.M. Soto**, An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 65 (1998) 143–150.
- [6] **T.J. Murray, R.G. Lea, D.R. Abramovich, N.E. Haites, P.A. Fowler**, Endocrine disrupting chemicals: effects on human male reproductive health. *Early Pregnancy Biol. Med.* 5 (2001) 80–112.
- [7] **K.L. Thorpe, R.I. Cummings, T.H. Hutchinson, M. Scholze, G. Brighty, J.P. Sumpter, C.R. Tyler**, Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1142–1149.
- [8] **K.A. Howdeshell, P.H. Peterman, B.M. Judy**, Bisphenol A is released from used polycarbonate animal cages into water at room temperature, *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 1180–1187.

- [9] **P.H. Howard**, Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. large production and priority pollutants, vol. I. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, 1989.
- [10] **M. Terasaki, F. Shiraishi, T. Nishikawa, J.S. Edmonds, M. Morita, M. Makino**, Estrogenic activity of impurities in industrial grade bisphenol A, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 3703-3707.
- [11] **B.L.L. Tan, D.W. Hawker, J.F. Müller, F.D.L. Leusch, L.A. Tremblay, H.F. Chapman**, Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia, Chemosphere 69 (2007) 644–654.
- [12] **C.-Y. Cheng, L.-L. Liu, W.-H. Ding**, Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan, Chemosphere 65 (2006) 2152–2159.
- [13] **B. Chen, J.-C. Duan, B.-x. Mai, X.-J. Luo, Q.-S. Yang, G.-Y. Sheng, J.-M. Fu**, Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent northern South China Sea, China, Chemosphere 63 (2006) 652–661.
- [14] **D.A. Alvarez, P.E. Stackelberg, J.D. Petty, J.N. Huckins, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer**, Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream, Chemosphere 61 (2005) 610–622.
- [15] **A. Henglein**, Sonochemistry: historical developments and modern aspects. Ultrasonics, 25 (1987) 6–16.
- [16] **Mason, T.J., Pétrier, C.** (2004) Ultrasound processes, in: S. Parson (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, IWA Publishing: London, pp. 185–208.



- [17] **M.E. Fitzgerald, V. Griffing, J. Sullivan**, Chemical effects of ultrasonics – “hot spot” chemistry. *J. Chem. Phys.*, 2 (1956) 926–933.
- [18] **K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, Kolbeck, K.J., McNamara, W.B., Mdleleni, M.M., Wong, M.** (1999) Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Phil. Trans. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 357: 335–353.
- [19] **L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy**, Sonochemistry: science and engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215–1249.
- [20] **Y.G. Adewuyi**, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4681–4715.
- [21] **L. Yang, J.Z. Sostaric, J.F. Rathman, P. Kuppusamy, L.K. Weavers**, Effects of pulsed ultrasound on the adsorption of n-alkyl anionic surfactants at the gas/solution interface of cavitation bubbles, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 1361–1367.
- [22] **T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates**, Quantifying sonochemistry: casting some light on a ‘black art’. *Ultrasonics* 30 (1992) 40–42.
- [23] **C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann**, Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 798–806
- [24] **D. Sunartio, M. Ashokkumar, F. Grieser**, Study of the coalescence of acoustic bubbles as a function of frequency, power, and water-soluble additives, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6031–6036.
- [25] **R. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin**, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrason. Sonochem.* 14 (2008) 605–611.

- [26] **K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda,** Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration OH radicals and azo dyes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 255–262.
- [27] **K. Okitsu, B. Nanzai, K. Kawasaki, N. Takenaka, H. Bandow,** Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: Understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 155–162.
- [28] **B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, and H. Bandow,** Sonochemical degradation of alkylbenzene sulfonates and kinetics analysis with a langmuir type mechanism, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3735–3739.
- [29] **R. Emery, M. Papadaki, L.M. Freitas dos Santosb, D. Mantzavinos,** Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions, *Environ. International*, 31 (2005) 207–211.
- [30] **M.H. Lim, S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khim,** Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 93-98.
- [31] **O. Hamdaoui, E. Naffrechoux,** Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 981–987.
- [32] **C. Pétrier, E. Combet, T. Mason,** Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 117–121.
- [33] **I. Gültekin, N.H. Ince,** Ultrasonic destruction of bisphenol-A: The operating parameters, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 524–529.

- [34] **N.R. Serpone, T.H. Hidaka, E.J. Pelizzetti**, Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, 4-chlorophenol in air-equilibrated and aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2634–2640.
- [35] **J.M. Wu, H.S. Huang, C.D. Livengood**, Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution. *Environ. Prog.* 11 (1992)195–201.
- [36] **P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross**, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 1027–1234.
- [37] **C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione**, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 308–316.
- [38] **R. Das, B.K. Dutta, V. Maurino, D. Vione, C. Minero**, Suppression of inhibition of substrate photodegradation by scavengers of hydroxyl radicals: the solvent-cage effect of bromide on nitrate photolysis, *Environmental Chemistry Letters* 7 (2009) 337–342.
- [39] **A. Tauber, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag**, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 1129–1135.
- [40] **G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross**, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.
- [41] **V.W. Cope, S.-N. Chen, M.Z. Hoffman**, Intermediates in the photochemistry of carbonato-amine complexes of cobalt(III). CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> radicals and the aquocarbonato complex. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3116–3121.

- [42] **F. Boccini, A.S. Domazou, S. Herold**, Pulse radiolysis studies of the reactions of carbonate radical anion with myoglobin and hemoglobin. *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 5800–5805.
- [43] **R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin**, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 546–551.

# **CHAPITRE IV**

## **EFFET DES MATRICES MINERALE ET ORGANIQUE SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU 4-ISOPROPYLPHENOL A FAIBLES CONCENTRATIONS**

**EFFET DES MATRICES MINERALE ET ORGANIQUE**  
**SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU 4-ISOPROPYLPHENOL**  
**A FAIBLES CONCENTRATIONS**

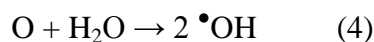
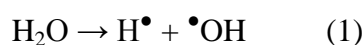
## **INTRODUCTION**

Les ressources en eau sont fortement contaminées par des composés organiques provenant des activités humaines. Certains de ces xénobiotiques peuvent interférer avec les activités hormonales engendrant un effet négatif sur le développement des écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine [1,2]. Ces composés, appelés perturbateurs endocriniens, sont actifs à très faibles concentrations ( $\text{ng L}^{-1}$ ), et ne peuvent être éliminés à des niveaux inactifs dans les usines de traitement des eaux et peuvent même être détectés dans l'eau potable [3-5]. La plupart de cette pollution est due à des molécules portant un noyau aromatique avec une attention particulière au bisphénol A (BPA) et aux alkylphénols [6-7].

Une élimination efficace de ces perturbateurs endocriniens peut être réalisée par le recours aux techniques d'oxydation avancées. Ces techniques, centrées sur la production et la réaction du radical hydroxyle ( $^{\circ}\text{OH}$ ), peuvent conduire à la minéralisation complète des matières organiques [8]. Le réactif de Fenton, photo-Fenton, la photocatalyse, les techniques électrochimiques,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  ont démontré leur efficacité dans l'élimination de ces perturbateurs endocriniens [9-14]. Toutefois, une minéralisation complète est nécessaire parce qu'une toxicité résultant de la dégradation des intermédiaires reste probable [15,16]. En utilisant un de ces intermédiaires comme exemple, ce travail étudie la cinétique d'élimination du 4-isopropylphénol (4-IPP) par ultrasons dans l'eau en présence de deux inhibiteurs potentiel des radicaux hydroxyles : (i) l'ion hydrogénocarbonate comme un piègeur inorganique et (ii) le saccharose en tant que compétiteur organique.

Le 4-IPP a été choisi car cet alkylphénol, présentant une toxicité aiguë et chronique, a été détecté comme produit intermédiaire lors des dégradations sonolytique et photocatalytique du BPA [17-20]. De plus, ce composé a été détecté comme polluant dans les rivières en Europe et aux États-Unis [21,22].

L'action ultrasonore est liée à la formation de la bulle de cavitation qui se forme, se développe, vibre et s'effondre sous la variation périodique de l'onde de pression [23]. Des contractions violentes de la bulle remplie de gaz dissous, de vapeur d'eau et de molécules volatils se produisent de manière adiabatique pour des durées de l'ordre de la microseconde. Par conséquent, l'étape finale de la contraction est un nucléi chaud et à haute pression [24,25]. Sous ces conditions, les molécules de gaz dissous piégés, la vapeur d'eau et les solutés peuvent être amenés à un état excité et se dissocient. Par conséquent, les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont générés de la dissociation de l'eau et de l'oxygène (réactions (1)-(5)) [26].



L'utilisation des procédés d'oxydation avancés pour l'élimination des polluants organiques dans un milieu aqueux peut être accomplie avec une faible efficacité. Toutefois, parce que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  ne sont pas sélectifs, dans le cas de matrices complexes comme les eaux usées industrielles, l'eau naturelle et des liquides alimentaires, les vitesses de dégradation peuvent être altérées par la présence d'espèces organiques et inorganiques qui sont en compétition avec la molécule cible pour les radicaux  $\bullet\text{OH}$  [27]. Pendant de nombreuses années, il a été supposé que les réactions d'oxydation sonochimique comme d'autres procédés d'oxydation avancés devraient généralement être inhibées par une alcalinité élevée résultant généralement de la présence de fortes concentrations de piègeurs de radicaux tels que les hydrogénocarbonates et les carbonates. Il a été démontré que la dégradation sonochimique des colorants et du bisphénol A peut être améliorée en présence des ions hydrogénocarbonates et carbonates [28-30]. Cette amélioration est due à la formation du radical carbonate ( $\text{CO}_3\bullet^-$ ) résultant de la réaction du radical hydroxyle avec l'ion hydrogénocarbonate ou carbonate à la surface de la bulle de cavitation. Le radical carbonate, contrairement au radical  $\bullet\text{OH}$ , peut diffuser dans la solution loin de l'interface bulle de cavitation/solution et donc il est mieux convenable pour la dégradation des micropolluants présents dans la solution [28-30]. Contrairement aux radicaux hydroxyles, qui réagissent très rapidement avec presque tous les composés organiques, le radical

carbonate est très sélectif avec des constantes de vitesse de second ordre couvrant une gamme de plusieurs ordres de grandeur. Le radical carbonate peut réagir par transfert d'électrons ou d'hydrogène [31]. Aussi, les ultrasons présentent d'importants avantages par rapport aux autres procédés d'oxydation avancés, car de nombreux chercheurs ont indiqué que la vitesse de dégradation sonolytique n'est pas été affectée dans une matrice complexe [32,33]. De plus, le traitement par ultrasons est un procédé prometteur pour la destruction du malathion et du chlorpyrifos dans une matrice complexe telle que le jus de pomme [34].

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer l'élimination sonochimique du 4-IPP en solution aqueuse. Il est d'un intérêt pratique d'examiner ce procédé dans des matrices complexes, car divers composants de la matrice peuvent influencer considérablement la cinétique de dégradation et donc l'efficacité globale du traitement. Par conséquent, l'influence de l'ion hydrogénocarbonate comme matrice minérale et le saccharose en tant que composé organique compétiteur sur la destruction sonolytique du 4-IPP à faibles concentrations a été étudiée.

## **IV.1. MATERIEL ET METHODES**

### **IV.1.1. Réactifs**

Le 4-isopropylphénol (masse molaire 136,19 g mol<sup>-1</sup>), procuré de chez Aldrich (98% de pureté), a été utilisé sans purification préalable. L'hydrogénocarbonate de sodium est fourni par Prolabo (99,5%) et le saccharose est procuré de chez Merck (99,99% de pureté). L'acétonitrile (qualité CLHP-UV) a été fourni par Acros Organics. L'eau pure, obtenue avec du charbon actif et des résines échangeuses d'ions de Fisher Bioblock Scientific (Illkirch, France), a été utilisée dans ce travail pour la préparation des solutions aqueuses, et comme une composante de la phase mobile dans l'analyse par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

### **IV.1.2. Réacteur à ultrasons**

Les expériences ont été menées dans un réacteur cylindrique à double enveloppe de 500 mL de capacité. Les ondes ultrasonores (278 kHz) sont introduites au fond de la solution à travers un disque piézo-électrique (4 cm de diamètre) fixé sur une plaque en Pyrex (5 cm de diamètre). La température de la solution a été contrôlée en utilisant un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel. La température à l'intérieur du réacteur est maintenue à 20 ± 1°C en faisant circuler de l'eau de refroidissement à travers



l'enveloppe entourant le réacteur. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été estimée en utilisant la méthode calorimétrique [35]. Les prélèvements d'échantillons pour analyse ont été assurés par un système capillaire pour des intervalles de temps bien définis.

### **IV.1.3. Analyse**

La concentration en 4-IPP a été déterminée par CLHP (Waters modèle 515) équipé d'une colonne Supelcosil LC-18 (DI = 4,6 mm, Longueur = 250 mm) et un détecteur UV (Waters modèle 486). Les injections ont été réalisées avec un système d'injection Rheodyne équipé d'une boucle de 20  $\mu\text{L}$  pour des concentrations de 4-IPP supérieur à 1 mg/L et d'une boucle de 200  $\mu\text{L}$  pour des concentrations plus faibles. L'éluant utilisé est un mélange d'eau pure et d'acétonitrile (60:40 v/v) à un débit de 1 mL/min.

Les concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été déterminées en utilisant la méthode iodométrique [36]. Des aliquotes de solution prélevées du réacteur ont été ajoutées dans la cuve en quartz contenant du iodure de potassium (0,1 M) et de l'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Le mélange est laissé au repos pendant 5 min avant de mesurer l'absorbance. Toutes les expériences ont été répétées au moins trois fois.

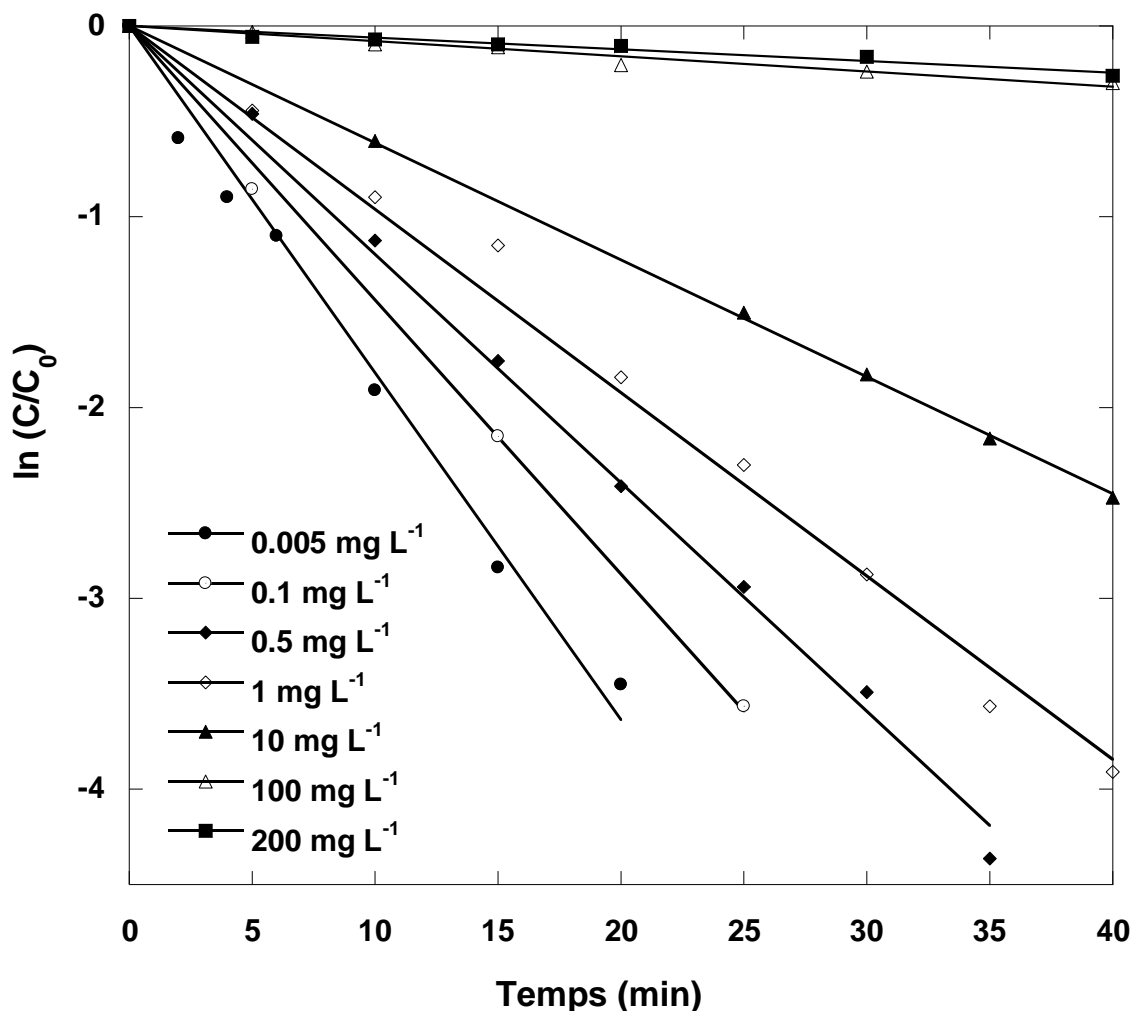
## **IV.2. RESULTATS ET DISCUSSION**

### **IV.2.1. Dégradation du 4-IPP et formation de peroxyde d'hydrogène**

La dégradation sonochimique du 4-IPP a été effectuée en utilisant des solutions aérées pour une large gamme de concentrations allant de  $5\mu\text{g L}^{-1}$  à  $200\text{ mg L}^{-1}$  ( $3,67 \times 10^{-8}$  à  $1,47 \times 10^{-3}$  M). Si l'élimination du 4-IPP en fonction du temps semble diminuée de façon exponentielle, comme généralement rapporté dans la littérature, il est clair que la dégradation ne suit pas une cinétique de premier ordre en raison des faibles valeurs du coefficient de détermination (Figure 1). Ainsi, la cinétique de dégradation ne peut être caractérisée par une seule constante de vitesse exprimée en temps<sup>-1</sup>. Dans cette étude, les résultats sont présentés en utilisant la vitesse initiale de dégradation ( $\mu\text{M min}^{-1}$ ) plutôt que la constante cinétique de pseudo-premier ordre. Les vitesses initiales de dégradation ont été calculées au cours des premières minutes de sonification à partir des résultats montrant l'évolution de la concentration du 4-IPP en fonction du temps d'irradiation.

L'évolution de la vitesse initiale de destruction sonochimique du 4-IPP en fonction de la concentration initiale en substrat est présentée sur la Figure 2. Il a été observé une augmentation de la vitesse initiale de dégradation avec l'augmentation de la concentration

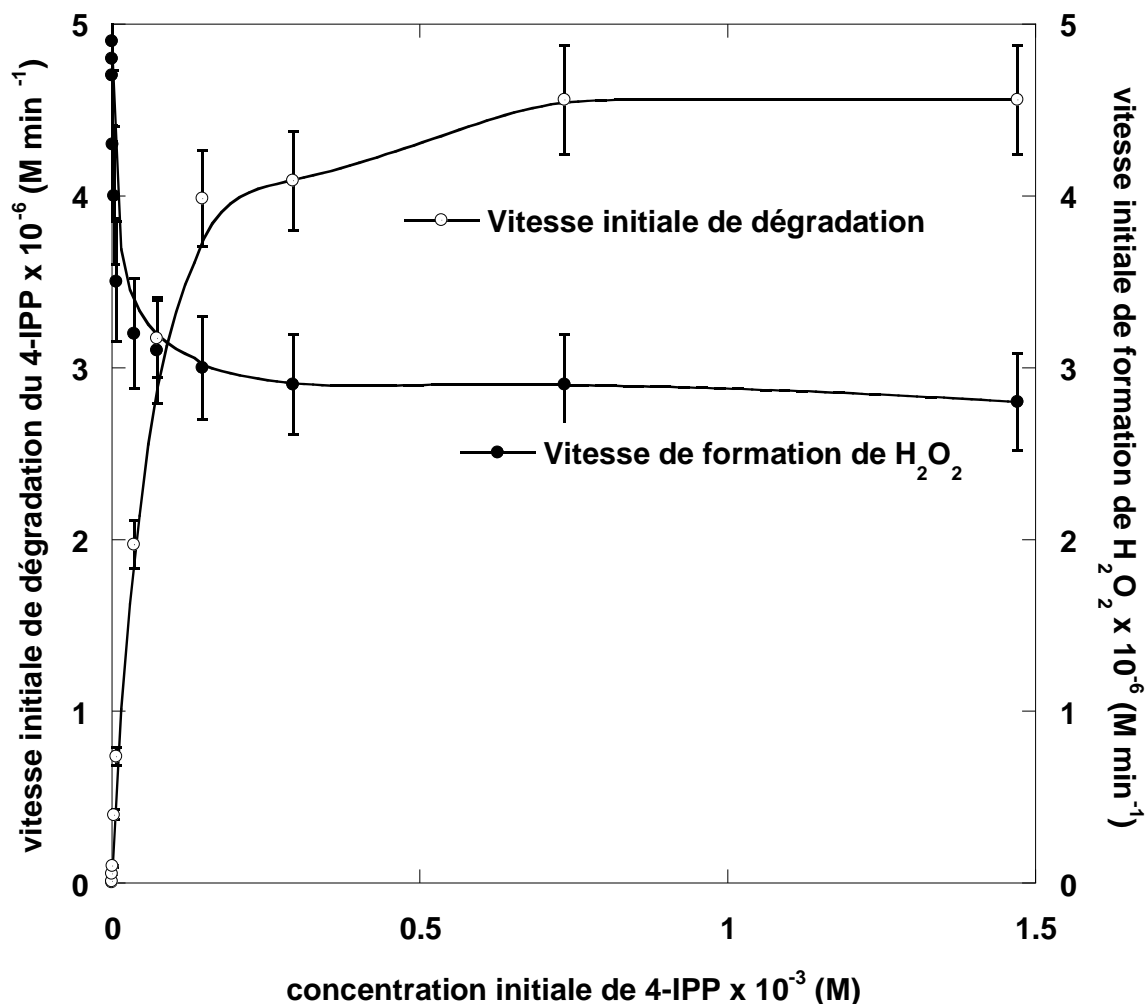
initiale jusqu'à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ( $7,34 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), mais pour des concentrations plus élevées, la vitesse initiale de dégradation est pratiquement constante. Cependant, une relation linéaire n'a pas été observée comme prévu pour une loi cinétique de premier ordre.



**Fig. 1.** Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du 4-IPP (conditions— Fréquence: 278 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Afin d'évaluer l'influence du peroxyde d'hydrogène produit par ultrasons sur la dégradation du 4-IPP, une expérience témoin a été menée en ajoutant du peroxyde d'hydrogène dans une cellule agitée en continu contenant une solution de 4-IPP. Le dosage du peroxyde d'hydrogène ajouté est le même que celui formé lors de la sonolyse de l'eau

pure. Les résultats indiquent qu'une dose similaire du peroxyde d'hydrogène en l'absence des ultrasons n'a produit aucune dégradation du 4-IPP. Par conséquent, il n'y a pas de réaction d'oxydation directe entre le peroxyde d'hydrogène et le 4-IPP.



**Fig. 2.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation du 4-IPP et de formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale du substrat (conditions— Fréquence: 278 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Le 4-IPP présente une faible fugacité et donc il ne peut pas être dégradé par pyrolyse à l'intérieur de la bulle de cavitation en raison de sa faible constante d'Henry ( $1,09 \times 10^{-6} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Aussi, en raison de sa solubilité relativement faible dans l'eau ( $1,10 \times 103 \text{ mg L}^{-1}$ ) et de son coefficient de partage octanol/eau relativement élevé ( $\log K_{ow} = 2,9$ ),

le 4-IPP peut être éliminé par réaction avec le radical hydroxyle à l'interface de la bulle de cavitation. Ainsi, le radical  $\bullet\text{OH}$  généré par ultrasons est le principal responsable de la dégradation du 4-IPP.

La Figure 2 montre également la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène pour chaque concentration initiale de 4-IPP et sa valeur respective en l'absence du substrat (dans l'eau pure). Une concentration plus élevée de peroxyde d'hydrogène est atteinte pour la plus faible concentration en substrat. À faibles concentrations en 4-IPP, la probabilité de réaction avec le radical  $\bullet\text{OH}$  diminue et la recombinaison des radicaux hydroxyles est plus prononcée. Pour des concentrations élevées de 4-IPP, la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène est faible. A une concentration élevée de substrat, la recombinaison des radicaux  $\bullet\text{OH}$  est faible et les radicaux réagissent avec le 4-IPP. La dégradation du 4-IPP semble être liée à la formation du peroxyde d'hydrogène. En l'absence de substrat, les radicaux  $\bullet\text{OH}$  se combinent pour produire du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, le dosage du peroxyde d'hydrogène lors de la cavitation acoustique est une méthode qui peut être utilisée pour estimer les radicaux  $\bullet\text{OH}$  libérés par la bulle dans des conditions sonochimiques déterminées.

D'après la Figure 2, il est observé qu'il n'y a pas de proportionnalité car le peroxyde d'hydrogène est produit à partir de la recombinaison des radicaux  $\bullet\text{OH}$  qui ne rencontrent pas la molécule cible à l'interface de la bulle et de la combinaison du radical perhydroxyle ( $\bullet\text{HOO}$ ) à l'interface de la bulle. La vitesse de production de peroxyde d'hydrogène en l'absence du 4-IPP est de  $4,9 \pm 0,5 \mu\text{M min}^{-1}$ , mais celle qui correspond au palier sur la Figure 2 est de  $2,8 \pm 0,3 \mu\text{M min}^{-1}$  correspondant à une vitesse de production des radicaux  $\bullet\text{OH}$  de  $5,6 \pm 0,3 \mu\text{M min}^{-1}$ . La vitesse maximale de dégradation est obtenue lorsque tous les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont piégés par le substrat. À des concentrations élevées en substrat (100 et 200  $\text{mg L}^{-1}$ ), la vitesse initiale de dégradation du 4-IPP ( $4,9 \pm 0,5 \mu\text{M min}^{-1}$ ) est approximativement similaire à celle de la formation des radicaux hydroxyles ( $5,6 \pm 0,3 \mu\text{M min}^{-1}$ ).

Afin d'expliquer la zone de réaction locale dans la région interfaciale des bulles de cavitation, où le 4-IPP est détruit par une concentration élevée des radicaux  $\bullet\text{OH}$ , un modèle cinétique hétérogène basé sur un mécanisme du type Langmuir a été appliqué [37]. Ce modèle est donné par l'équation suivante [37]:

$$r = \frac{k K C_{4\text{-IPP}}}{1 + K C_{4\text{-IPP}}} \quad (6)$$

où  $r$  est la vitesse initiale de dégradation ( $M \text{ min}^{-1}$ ),  $k$  est la pseudo-constante de vitesse ( $M \text{ min}^{-1}$ ),  $K$  est la constante d'équilibre ( $M^{-1}$ ) et  $C_0$  ( $M$ ) est la concentration initiale de 4-IPP.

Les données de la dégradation sonolytique ont été analysées par la méthode de régression non linéaire, en utilisant le logiciel Microcal<sup>TM</sup> Origin, pour ajuster le modèle cinétique. Les valeurs des paramètres du modèle sont  $23,715 \pm 2,064 \text{ mM}^{-1}$  et  $4,793 \pm 0,091 \text{ } \mu\text{M min}^{-1}$  pour la constante d'équilibre ( $K$ ) et la pseudo-constante de vitesse ( $k$ ) respectivement. Une excellente description de la destruction sonolytique du 4-IPP est obtenue par le modèle utilisé, comme le montre la Figure 3. Ces résultats indiquent que la dégradation sonochimique du 4-IPP se produit principalement dans la région interfaciale des bulles de cavitation par l'attaque des radicaux hydroxyles.

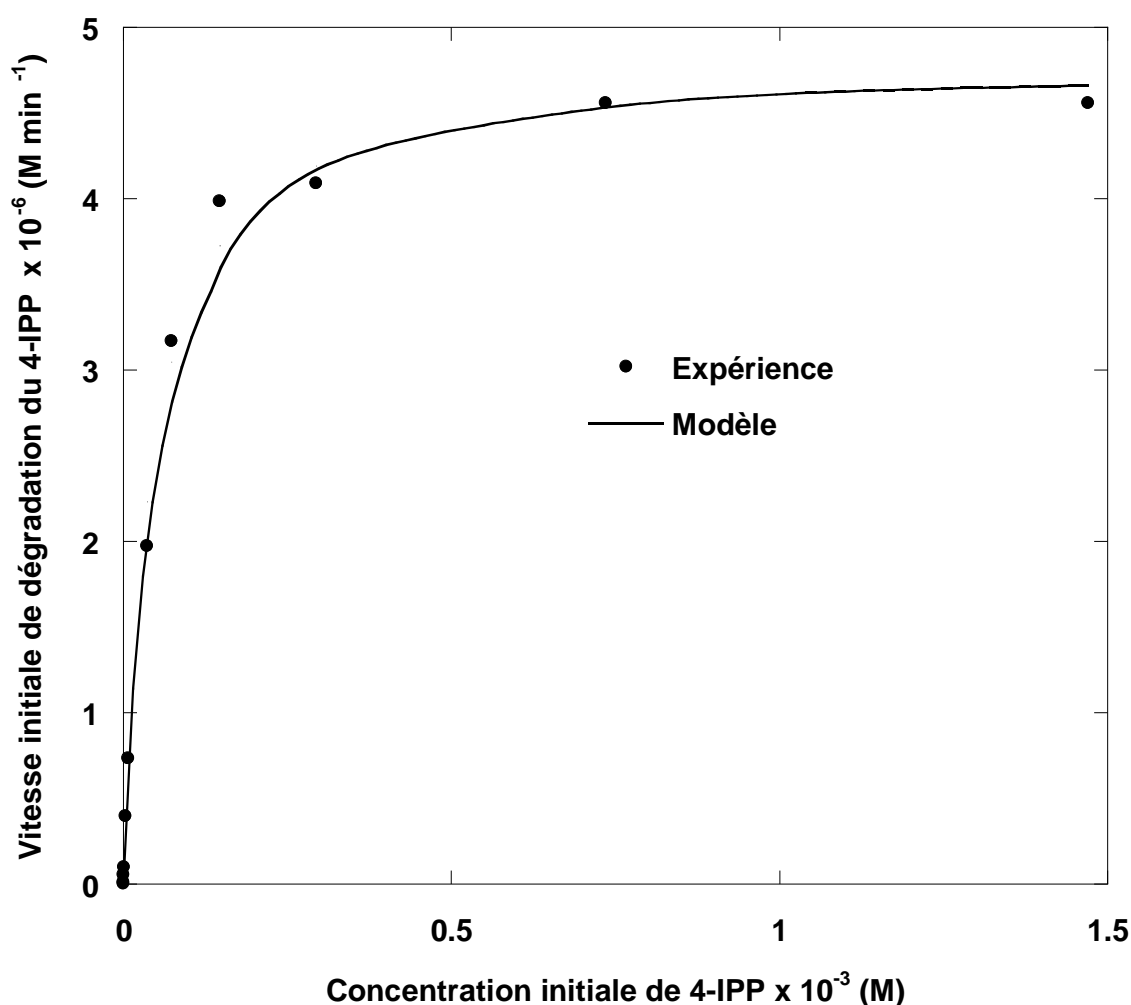
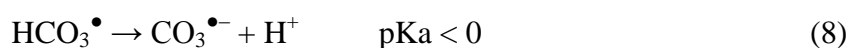
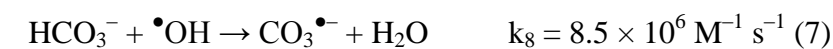


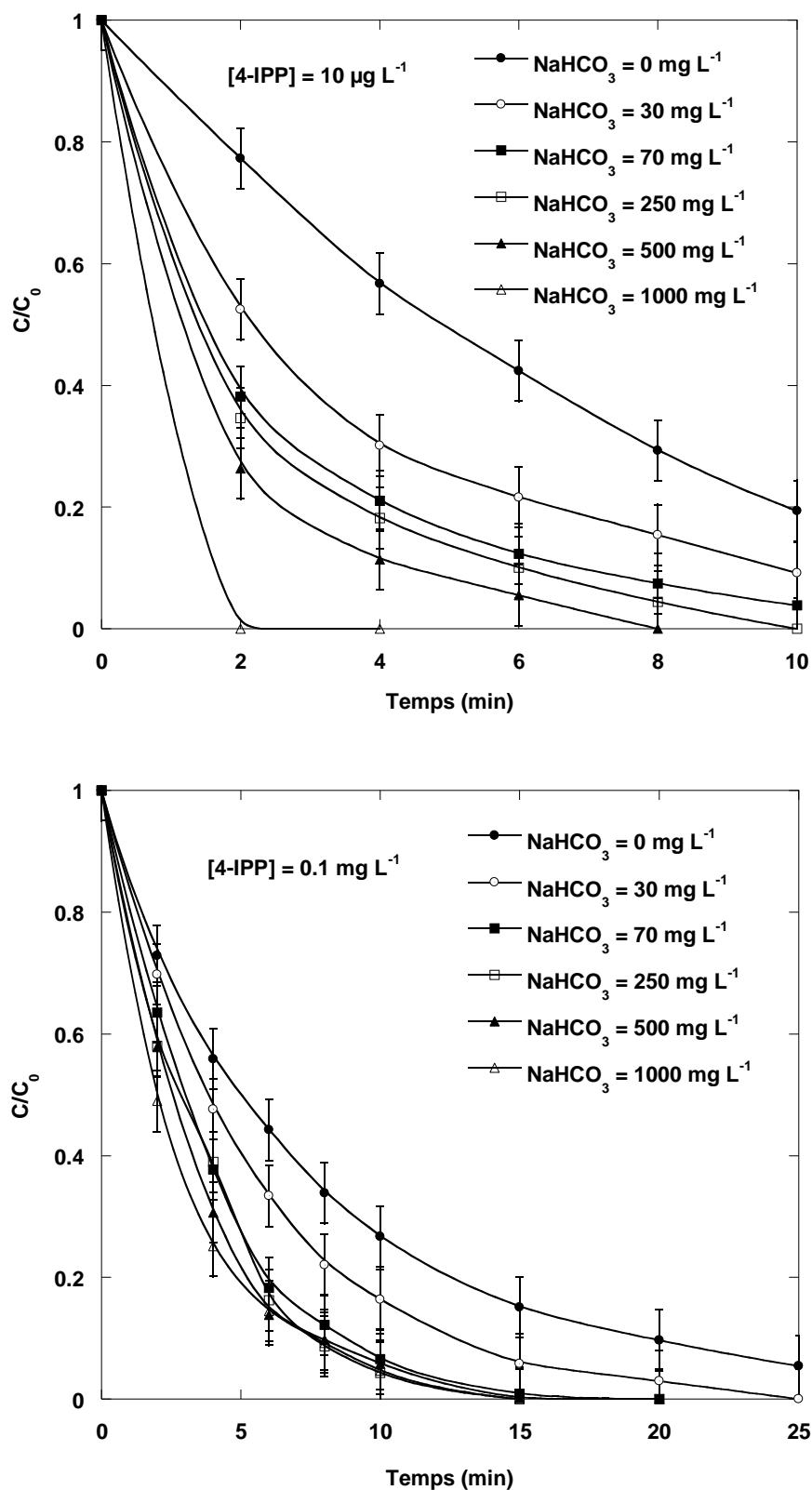
Fig. 3. Comparaison entre les vitesses initiales expérimentale et théorique de dégradation du 4-IPP pour différentes concentrations initiales en substrat.

#### IV.2.2. Effet de la concentration des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation du 4-IPP

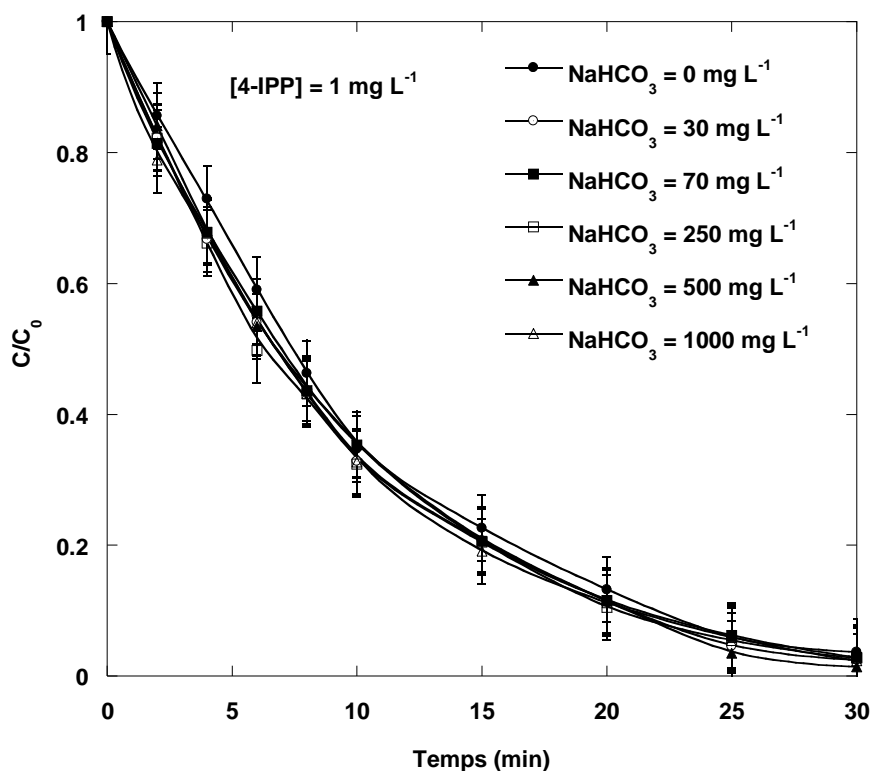
La dégradation sonolytique du 4-IPP a été étudiée en présence de différentes concentrations des ions hydrogénocarbonates (30-1000 mg L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>). Le pH des solutions de 4-IPP sera imposé par l'ion hydrogénocarbonate qui est une substance amphotère et, dans toute la gamme de concentration étudiée, le pH de la solution est d'environ 8,3. L'effet de la concentration des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique du 4-IPP à différentes concentrations initiales de substrat allant de 10 à 100 mg L<sup>-1</sup> a été étudié. Les résultats obtenus pour trois différentes concentrations de 4-IPP (10 µg L<sup>-1</sup>, 0,1 et 1 mg L<sup>-1</sup>) sont présentés par la Figure 4. A une concentration de 4-IPP de 1 mg L<sup>-1</sup>, l'addition d'ion hydrogénocarbonate n'a aucun effet significatif sur la vitesse de dégradation du 4-IPP. A des concentrations inférieures de 4-IPP, la vitesse de décomposition du 4-IPP est significativement améliorée par l'ajout des hydrogénocarbonates. Pour la plus faible concentration de 4-IPP, la vitesse initiale de dégradation en présence de 1000 mg L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub> est 4,4 fois supérieure à celle sans hydrogénocarbonate. L'amélioration de la destruction du 4-IPP est due à la formation du radical carbonate (réaction (7)), qui peut réagir plus efficacement, par rapport au radical  $\bullet\text{OH}$ , avec des molécules du substrat.

Les ions hydrogénocarbonates réagissent avec les radicaux hydroxyles avec une constante de vitesse de second ordre de  $8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [38]. Cette réaction conduit à la formation du radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) (réaction (7)). Pendant de nombreuses années, par analogie avec les anions carbonate et d'hydrogénocarbonate, il a été supposé que ce radical existe normalement sous sa forme protoné ( $\text{HCO}_3^{\bullet}$ ) dans la gamme de pH neutre à basique, mais il est maintenant bien établi qu'il n'existe pas de protonation de  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  (réaction (8)) dans la gamme de pH 0-10 [39], ce qui laisse  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  comme la seule espèce radicalaire à prendre en considération dans cette étude. Ce radical est un oxydant fort (1,78 [40] et 1,59 V [41] par rapport à ENH à pH 7,0 et 12,5 respectivement).





**Fig. 4.** Effet de la concentration des ions hydrogencarbonates sur la dégradation sonochimique du 4-IPP pour différentes concentrations initiales (conditions— Fréquence: 278 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: 8,3; température:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Fig. 4. (suite)** Effet de la concentration des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique du 4-IPP pour différentes concentrations initiales (conditions— Fréquence: 278 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: 8,3; température:  $20 \pm 1$  °C).

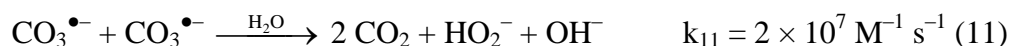
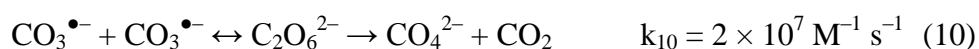
D'après la Figure 4, il est également observé que l'effet intensifiant des ions hydrogénocarbonates diminue pour des concentrations élevées de 4-IPP. Aussi, pour des concentrations de 4-IPP supérieures à  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (figure non présentée), les ions hydrogénocarbonates ont un effet légèrement négatif sur l'élimination du 4-IPP. Ainsi, l'amélioration de la dégradation du 4-IPP en solutions aqueuses contenant des ions hydrogénocarbonates ne se produit qu'à faibles concentrations en 4-IPP.

La présence de sels lors de la sonification de solutions aqueuses peut induire un effet de relargage qui pousse les polluants organiques vers l'interface bulle/solution et, par conséquent, conduit à une vitesse de dégradation plus élevée. De plus, l'addition des sels peut augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la phase aqueuse et provoque une diminution de la pression de vapeur [30]. Tous ces facteurs contribuent à un effondrement plus violent des bulles, entraînant une dégradation rapide du substrat pour toutes les concentrations de 4-IPP testées. Ceci n'est pas vrai dans le présent



travail car l'ajout des ions l'hydrogénocarbonates a un effet négatif sur la vitesse de destruction pour des concentrations élevées en 4-IPP. Aussi, l'ajout de sulfate de sodium dans la même gamme de concentration (30-1000 mg L<sup>-1</sup>) n'a aucun impact significatif sur la vitesse de dégradation ce qui exclut l'effet de relargage dû au sel.

L'amélioration des vitesses de dégradation observée à faibles concentrations en 4-IPP devrait impliquer la présence du radical carbonate (CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>) provenant de la réaction de l'ion hydrogénocarbonate avec <sup>•</sup>OH qui diffuse de la bulle de cavitation. Pour les faibles concentrations de 4-IPP, la combinaison du radical <sup>•</sup>OH (réaction (9), k<sub>9</sub>=5,5 × 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) est dominante, mais en présence des ions hydrogénocarbonates, la formation du radical CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> qui est moins réactif que le radical <sup>•</sup>OH, minimise la combinaison du CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> qui se combine selon la réaction (10) ou (11) (k<sub>10, 11</sub> = 2 × 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). La substitution de <sup>•</sup>OH avec CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> pourrait améliorer la dégradation si ce dernier, bien que moins réactif que <sup>•</sup>OH, subit une recombinaison radical-radical très limitée que le radical hydroxyle. La combinaison des <sup>•</sup>OH est 275 fois plus rapide que celle des CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>.

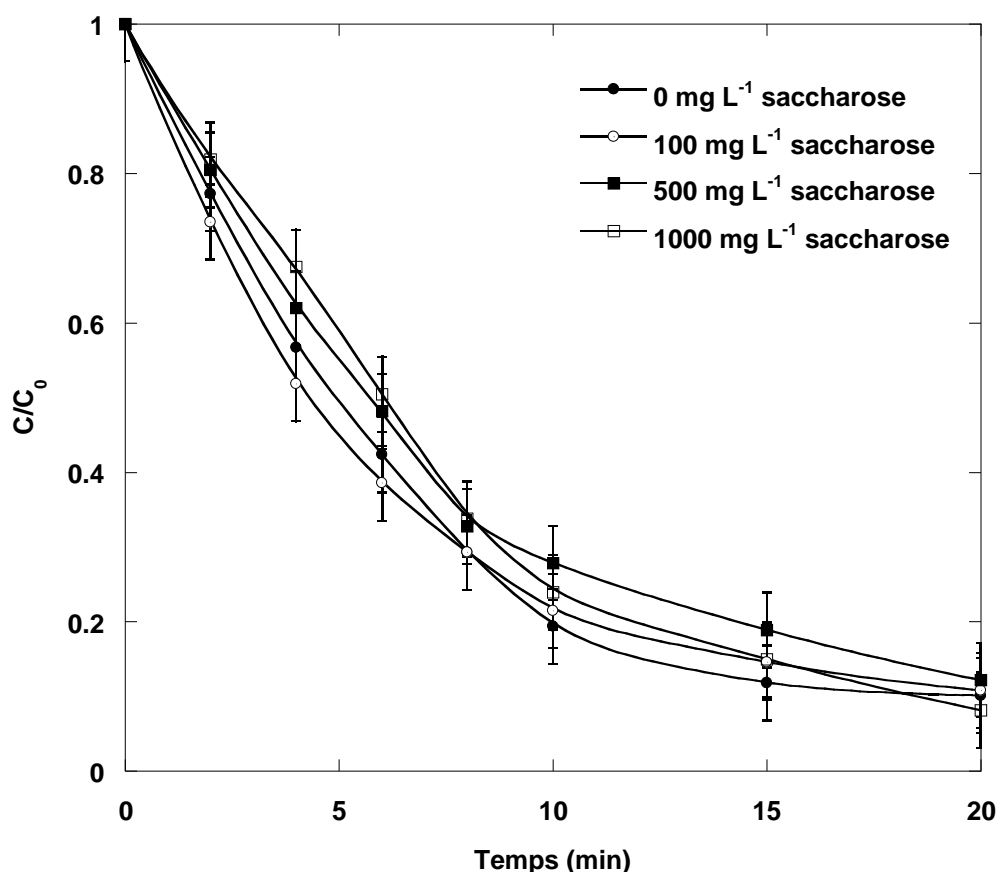


À des concentrations élevées de 4 IPP, l'effet légèrement négatif des ions hydrogénocarbonates sur la vitesse de destruction du substrat peut être dû à la très lente formation du radical carbonate, en raison des différences de vitesse de réaction. Dans ce cas, les radicaux <sup>•</sup>OH générés dans la bulle, qui peuvent diffuser dans la solution sont interceptés par les molécules de 4-IPP. Toutefois, la présence de sels inorganiques pourrait avoir un effet mineur préjudiciable sur le phénomène de cavitation. En tenant compte des résultats de ce travail, on peut conclure que l'effet intensifiant des ions hydrogénocarbonates sur la vitesse de dégradation dépend fortement de la concentration initiale du substrat. Plus la concentration de 4-IPP est faible, plus l'effet positif des ions hydrogénocarbonates sur la vitesse de destruction est élevé.

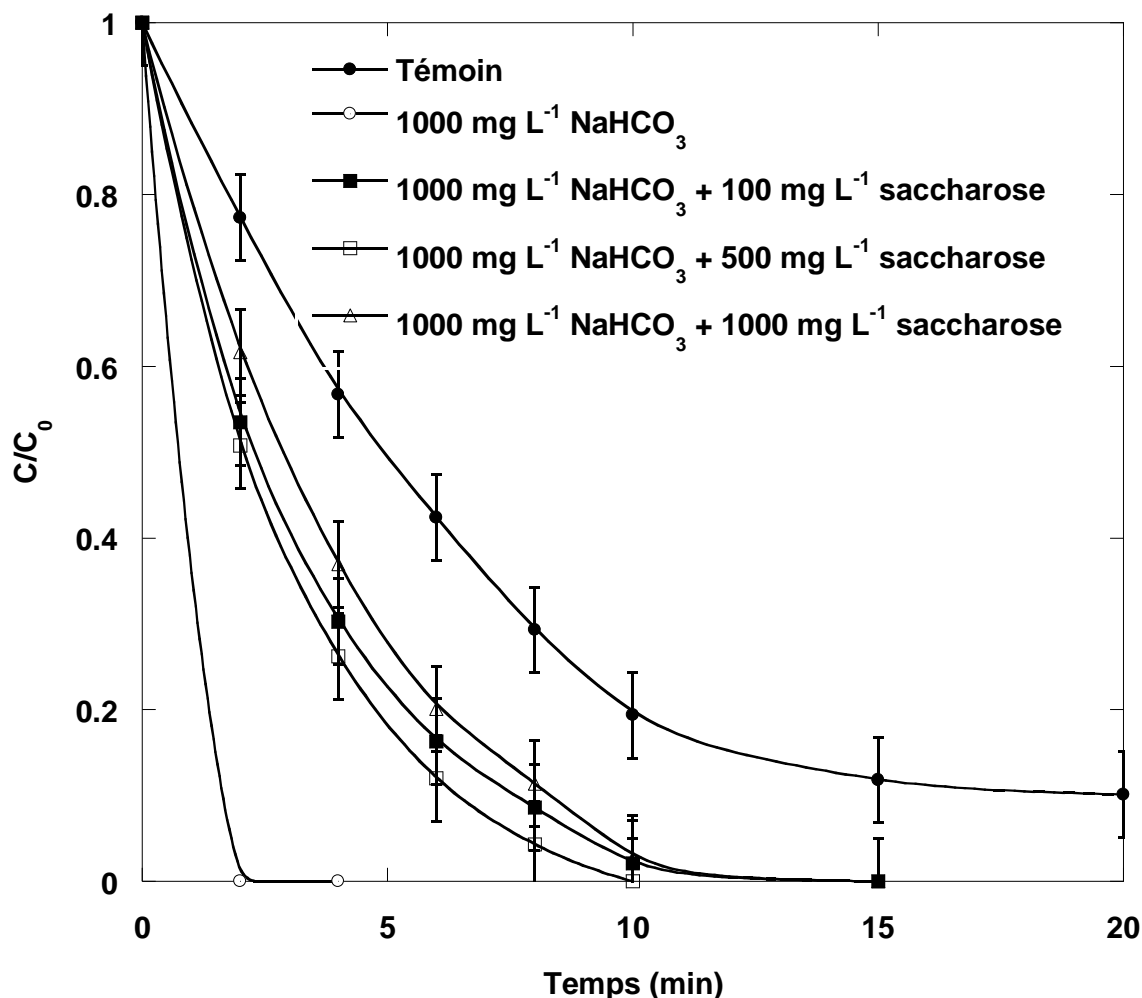
#### IV.2.3. Dégradation du 4-IPP dans une solution de saccharose

L'effet du saccharose sur la dégradation sonolytique d'une solution de 4-IPP à 10 µg L<sup>-1</sup> a été étudié. L'addition de saccharose comme matrice organique, dans la gamme de

concentration 100-1000 mg L<sup>-1</sup>, pour un pH identique (6,5) n'a aucun effet significatif sur la vitesse de dégradation du 4-IPP (Figure 5). Ce comportement est dû à une très faible constante d'Henry ( $4,47 \times 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1}$ ) du saccharose par rapport à celle du 4-IPP ( $1,09 \times 10^{-6} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Aussi, le saccharose a une solubilité très élevée dans l'eau ( $2,12 \times 10^6 \text{ mg L}^{-1}$ ) et un très faible coefficient de partage octanol/eau ( $\log K_{ow} = -3,7$ ) en comparaison avec ceux du 4-IPP (solubilité dans l'eau =  $1,10 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\log K_{ow} = 2,9$ ). Par conséquent, parce que la dégradation du 4-IPP a lieu à l'interface des bulles de cavitation par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  générés par ultrasons, la destruction du 4-IPP n'a pas été influencée par le saccharose qui ne peut s'accumuler à l'interface bulle-solution. Ces résultats confirment l'importance des réactions interfaciales dans le mécanisme de la destruction du 4-IPP par les radicaux hydroxyles.



**Fig. 5.** Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique du 4-IPP à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (conditions— Fréquence: 278 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: naturel (6,5); température:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Fig. 6.** Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique du 4-IPP à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en présence de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$  (conditions— Fréquence: 278 kHz; puissance: 80W; volume: 300 mL; pH: 8,3; température:  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

La dégradation sonolytique du 4-IPP dans des solutions contenant des ions hydrogencarbonates a été étudiée en présence de saccharose (Figure 6). Il a été observé que l'effet améliorant des hydrogencarbonates sur la dégradation sonolytique du substrat a diminué en présence de saccharose, mais la dégradation est plus rapide que celle obtenue en l'absence des ions hydrogencarbonates. Ainsi, la dégradation par les radicaux carbonates, se produisant au sein de la solution, est ralentie en présence du saccharose par piégeage des radicaux carbonates dans la solution. Enfin, le degré d'inhibition du

saccharose est beaucoup plus important en présence des radicaux carbonates qu'en présence du radical hydroxyle, montrant l'importance des réactions interfaciales dans le mécanisme de la destruction du 4-IPP par le radical hydroxyle, tandis que la dégradation par le radical carbonate se produit au sein de la phase aqueuse.

## CONCLUSION

Ce travail démontre le potentiel de l'irradiation ultrasonore pour l'élimination du perturbateur endocrinien 4-IPP, même dans des matrices complexes: l'ion hydrogénocarbonate comme matrice inorganique et le saccharose en tant que compétiteur organique.

Les concentrations initiales de 4-IPP ont été variées de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  à  $200 \text{ mg L}^{-1}$  pour analyser la cinétique de la réaction. Les vitesses de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du 4-IPP jusqu'à un plateau à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Ces résultats sont bien décrits par le modèle cinétique du type Langmuir.

Pour une faible concentration de 4-IPP, la destruction des polluants en présence des ions hydrogénocarbonates est considérablement intensifiée en raison de la formation des radicaux carbonates résultants de la réaction du radical hydroxyle généré par ultrasons avec l'ion hydrogénocarbonate. L'amélioration de la dégradation se produit parce que les radicaux carbonates, formés sonochimiquement à la surface des bulles de cavitation, subissent une recombinaison radical-radical très limitée que celle des radicaux hydroxyles. Le radical carbonate généré est susceptible de diffuser à travers l'interface loin de la bulle de cavitation pour dégrader les polluants.

En présence d'un large excès de saccharose en tant que compétiteur organique, la dégradation sonochimique du 4-IPP à faible concentration par les radicaux hydroxyles, n'a pas été affectée. En présence de l'ion hydrogénocarbonate, la dégradation par le radical carbonate qui se tiendra dans la solution a été ralentie en présence de saccharose par piégeage de ces radicaux dans la solution. Le degré de piégeage du saccharose est beaucoup plus importante en présence du radical carbonate qu'en présence du radical hydroxyle. Par conséquent, le procédé sonochimique est une technique prometteuse et peut être une technique alternative aux procédés conventionnels.

### Références bibliographiques

1. **Sonnenschein, C., Soto, A. M.** (1998) An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem.*, 65: 143–150.
2. **Sumpter, J., Johnson, A. C.** (2005) Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 4321–4332.
3. **Stackelberg, P.A., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., Reissman, D. B.** (2004) Persistence of pharmaceutical and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking water treatment plant. *Sci. Total Environ.*, 329: 99–113.
4. **Campbell, C. G., Borglin, S. E., Green, F. B., Grayson, A., Wozei, E., Stringfellow, W. T.** (2006) Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, 65: 1265–1280.
5. **Auriol, M., Filali-Meksassi, Y., Tyagi, R. D., Adams, C. D., Surampalli, R. Y.** (2006) Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochem.*, 41: 525–539.
6. **Kuch, H. M., Ballschmiter, K.** (2001) Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environ, Sci. Technol.*, 35: 3201–3206.
7. **Oehlmann, J., Oetken, M., Schulte-Oehlmann, U.** (2008) A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticisers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption. *Environ. Res.*, 108: 140–149.

8. **Parsons, S. A., Byrne, A.** (2004) In *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, Parsons S. (Ed.); IWA Publishing: London, pp. 329–346.
9. **Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G.** (2004) Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 5476–5483.
10. **Benotti, M. J., Stanford, B. D., Wert, E. C., Snyder, S. A.** (2009) Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Res.*, 43: 1513–1522.
11. **Yoshirara, S., Maruganathan, M.** (2009) Decomposition of various endocrine disrupting chemicals at boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta*, 54: 2031–2038.
12. **Katsumata, H., Kawabe, S., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K.** (2004) Degradation of bisphenol A in water by the photo-fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol., A*, 162: 297–305.
13. **Torres-Palma, R., Petrier, C., Combet, E., Moulet, F., Pulgarin, C.** (2007) Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 297–302.
14. **Guedes Maniero, M., Maia Bila, D., Dezotti, M.** (2008) Degradation and oestrogenic activity removal of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Sci. Total Environ.*, 407: 105–115.
15. **Chen, P.-J., Linden, K. G., Hinton, D. E., Kashiwada, S., Rosenfeldt, E. J., Kullman, S. W.** (2006) Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere*, 65: 1094–1102.

16. **Chen, P. J., Rosenfeldt, E. J., Kullman, S. W., Hinton, D. E., Linden, K. G.** (2007) Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Sci. Total Environ.*, 376: 18–26.
17. **Choi, K., Sweet, L. E., Meier, P. G., Kim, P.G.** (2004) Aquatic toxicity of four alkylphenols (3-tert-butylphenol, 2-isopropylphenol, 3-isopropylphenol, 4-isopropylphenol) and their binary mixtures to microbes, invertebrates, and fish. *Environ. Toxicol.*, 19: 45–50.
18. **Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H.** (2003) Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interfaces. *Chemosphere*, 52: 851–859.
19. **Lee, J.-M., Kim, M.-S., Kim, B.-W.** (2004) Photodegradation of bisphenol-A with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Res.*, 38: 3605–3613.
20. **Torres-Palma, R., Pétrier, C., Combet, E., Carrier, M., Pulgarin, C.** (2008) Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrason. Sonochem.*, 14: 605–611.
21. **Heil, T. P., Lindsay, R. C.** (1989) Sensory properties of thio- and alkylphenols causing flavour tainting in fish from the Upper Wisconsin River. *J. Environ. Sci. Health.*, B24: 361–388.
22. **Van Stee, L., Leonards, P., Van Loon, W., Hendriks, A., Maas, J., Struijs, J., Brinkman, U.** (2002) Use of semi-permeable membrane devices and solid-phase extraction for the wide range screening of microcontaminants in surface water by GC-AED/MS. *Water Res.*, 36: 4455–4470.

23. **Henglein, A.** (1987) Sonochemistry: historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 25: 6–16.
24. **Fitzgerald, M.E., Griffing, V., Sullivan, J.** (1956) Chemical effects of ultrasonics – “hot spot” chemistry. *J. Chem. Phys.*, 2, 926–933.
25. **Suslick, K.S., Didenko, Y., Fang, M.M., Hyeon, T., Kolbeck, K.J., McNamara, W.B., Mdleleni, M.M., Wong, M.** (1999) Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Phil. Trans. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 357: 335–353.
26. **Mason, T.J., Pétrier, C.** (2004) Ultrasound processes, in: S. Parson (Ed.), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, IWA Publishing: London, pp. 185–208.
27. **Lipczynska-Kochany, E., Sprah, G., Harmas, S.** (1995) Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, 30: 9–20.
28. **Minero, C., Pellizzari, P., Maurino, V., Pelizzetti, E., Vione, D.** (2007) Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters. *Appl. Catal. B: Environ.*, 77: 308–316.
29. **Pétrier, C., Torres-Palma, R., Combet, E., Sarantakos, G., Baup, S., Pulgarin, C.** (2009) Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. *Ultrason. Sonochem.*, 17: 111–115.
30. **Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Pétrier, C.** (2010) Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.*, 175: 593–599.
31. **Mazellier, P., Busset, C., Delmont, A., De Laat, J.** (2007) A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution. *Water Res.*, 41: 4585–4594.



32. **Cost, M., Mills, G., Glisson, P., Lakin, J.** (1993) Sonochemical degradation of p-nitrophenol in presence of chemical components of natural waters. *Chemosphere*, 27: 1737–1743.
33. **Gültekin, I., Ince, N.H.** (2008) Ultrasonic destruction of bisphenol-A: the operating parameters. *Ultrason. Sonochem.*, 15: 524–529.
34. **Zhang, X.-Y., Xiao, Z., Chen, F., Ge, Y., Wu, J., Hu, X.** (2009) Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment. *Ultrason. Sonochem.*, 17: 72-77.
35. **Mason, T. J., Lorimer, J. P., Bates, D. M.** (1992) Quantifying sonochemistry: casting some light on a ‘black art’. *Ultrasonics*, 30: 40-42.
36. **Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R.** (1988) Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 798–806.
37. **Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R., Maeda, Y.** (2005) Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration OH radicals and azo dyes. *Ultrason. Sonochem.*, 12: 255–262.
38. **Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B.** (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17: 513–886.
39. **Czapski, G., Lyman, S.V., Schwarz, H.A.** (1999) Acidity of the carbonate radical. *J. Phys. Chem. A*, 103: 3447–3450.
40. **Cope, V.W., Chen, S.-N., Hoffman, M.Z.** (1973) Intermediates in the photochemistry of carbonato-amine complexes of cobalt(III). CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> radicals and the aquocarbonato complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 95: 3116–3121.

41. **Boccini, F., Domazou, A.S., Herold, S.** (2004) Pulse radiolysis studies of the reactions of carbonate radical anion with myoglobin and hemoglobin. *J. Phys. Chem. A*, 108: 5800–5805.

## **CHAPITRE V**

# **MODELISATION DE LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE COMPOSES ORGANIQUES NON-VOLATILS PAR DES EQUATIONS CINETIQUES DU TYPE LANGMUIR**

## MODELISATION DE LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE COMPOSES ORGANIQUES NON-VOLATILS PAR DES EQUATIONS CINETIQUES DU TYPE LANGMUIR

### **Introduction**

Ces dernières années, les ultrasons ont été largement utilisés comme procédé d'oxydation avancé pour le traitement des eaux usées. Le passage de l'onde ultrasonore à travers un liquide induit des processus physiques et chimiques, via le phénomène de cavitation acoustique. Les réactions chimiques résultantes de l'irradiation d'une solution par ultrasons sont produites par le phénomène de cavitation. La cavitation acoustique est définie comme la formation, la croissance cyclique puis l'effondrement des microbulles [1]. L'effondrement rapide des bulles comprime adiabatiquement les gaz et la vapeur produisant ainsi de petits points chauds localisés [2,3]. Durant la phase finale de l'implosion de la bulle, la température à l'intérieur de ces bulles est supérieure à 2000 K [4]. Pendant l'échauffement de la cavité, des réactions d'homolyse/pyrolyse du contenu gazeux sont produites, entraînant la formation des radicaux. Dans les systèmes aqueux, la vapeur d'eau est dissociée en  $H^\bullet$  et en radicaux  $\bullet OH$ , et en présence d'autres espèces, divers autres radicaux peuvent se former. Ces radicaux primaires issus de la sonolyse peuvent réagir en phase gazeuse, se recombiner à l'interface de la bulle de cavitation et sont éjectés dans la solution pour former du peroxyde d'hydrogène et/ou initier des réactions d'oxydation.

Les mécanismes de destruction des polluants organiques ne sont pas identiques pour tous les contaminants. Selon la théorie du point chaud, les réactions sonochimiques peuvent se produire dans trois régions différentes : l'intérieur des bulles, à la région interfaciale, qui forme une couche de liquide entourant la bulle de cavitation, et enfin au sein de la solution [5]. La sonolyse des composés organiques en milieu aqueux dilué est produite selon deux chemins réactionnels [6]. Premièrement, les composés volatils s'évaporent pendant le cycle d'expansion et se dégradent par les réactions de pyrolyse et de combustion lors de l'effondrement la bulle de cavitation [7]. Deuxièmement, elle est produite par la réaction des radicaux  $\bullet OH$  avec le soluté adsorbé à l'interface de la bulle de cavitation, dans solution et des fois dans la bulle [8].

La voie chimique et la vitesse d'élimination dépendent de la volatilité, de l'hydrophobicité et de l'activité superficielle des composés [9]. Les molécules volatiles et hydrophobes seront incinérées à l'intérieur de la bulle de cavitation, tandis que les molécules non-volatiles et hydrophiles seront oxydées par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  éjectés de la bulle de cavitation [9-11].

Afin de définir la zone de réaction locale, la cinétique de dégradation sonochimique de composés non-volatils et hydrophiles a été décrite par les modèles de Serpone et al. [8] et Okitsu et al. [12-14], qui corrélient la vitesse de réaction et la concentration. Serpone et al. [8] ont indiqué que la vitesse de disparition des chlorophénols par ultrasons suit une cinétique indépendante de la concentration et une autre dépendante de la concentration (équation (6)). La pertinente signification du mécanisme est que la réaction a lieu au sein de la solution à faibles concentrations en chlorophénols, tandis qu'aux concentrations plus élevées, la réaction est principalement produite à l'interface bulle/liquide [8]. Récemment, Okitsu et al. [12-14] ont rapporté qu'un modèle cinétique du type Langmuir (équation (5)), basé sur des réactions en systèmes hétérogènes, peut être appliqué à l'analyse de la dégradation sonochimique des colorants azoïques, de l'acide butyrique, de l'acide benzoïque et des alkylbenzènesulfonates.

Le but de cette étude est de modéliser la cinétique de dégradation sonochimique de composés organiques non- volatils tels que le phénol (Ph), le 4-isopropylphénol (4-IPP) et la rhodamine B (RhB) pour une large gamme de concentration de polluants par les modèles de Serpone et al. [8] et d'Okitsu et al. [12-14]. Les méthodes de régression linéaire et non-linéaire du modèle d'Okitsu et al. [12-14] sont comparées.

## **V.1. Matériel et méthodes**

### **V.1.1. Produits chimiques**

Le phénol, le 4-IPP et la RhB (qualité analytique) produits de Sigma-Aldrich sont utilisés sans purification préalable. L'acétonitrile (qualité CLHP-UV) est fourni par Acros Organics. L'eau pure est utilisée pour la préparation des solutions aqueuses et pour la préparation de la phase mobile pour l'analyse du Ph et du 4-IPP par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

### **V.1.2. Réacteur à ultrasons**

Les expériences sont conduites dans un réacteur cylindrique en verre à double enveloppe permettant une circulation d'eau afin de contrôler la température. Les ondes

ultrasonores (300 kHz, 80 W pour le phénol et le 4-IPP, 60W pour la RhB) sont introduites au fond du réacteur via un disque piézo-électrique fixé sur une plaque en Pyrex (de 5 cm de diamètre). La température de la solution est contrôlée à l'aide d'un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel. La température à l'intérieur du réacteur est maintenue constante. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur est estimée par la méthode colorimétrique [15]. Des échantillons sont régulièrement prélevés du réacteur pour analyse.

Les expériences sont réalisées à pH 6,5 pour le phénol et le 4-IPP et à pH 5,3 pour la RhB résultant de la dissolution des solutés dans l'eau pure sans aucun ajustement. Par conséquent, le phénol ( $pK_a = 9,99$ ) et le 4-IPP ( $pK_a = 10,2$ ) existent principalement sous la forme neutre, tandis que la RhB ( $pK_a = 3,7$ ) existe principalement sous la forme zwitterionique.

### V.1.3. Analyses

Les concentrations du phénol et du 4-IPP sont déterminées par CLHP (Waters modèle 515) équipé d'une colonne Supelcosil LC-18 (DI = 4,6 mm, longueur = 250 mm) et un détecteur UV (Waters modèle 486). L'injection d'échantillons est réalisée avec un système d'injection Rheodyne équipé d'une boucle de 20  $\mu\text{L}$  pour des concentrations de phénol et de 4-IPP supérieures à 1 mg/L et d'une boucle de 200  $\mu\text{L}$  pour les concentrations plus faibles. L'éluant utilisé est un mélange d'eau pure et d'acétonitrile (60:40 v/v) à un débit de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Les concentrations de la RhB dans la solution sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway 6405) à 551 nm.

Les concentrations de peroxyde d'hydrogène sont déterminées en utilisant la méthode iodométrique [16]. Les échantillons prélevés du réacteur sont ajoutés dans la cuve en quartz contenant des solutions d'iodure de potassium (0,1 M) et d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Le mélange est laissé pendant 5 min avant de mesurer l'absorbance. Toutes les expériences ont été répétées au moins trois fois.

## V.2. Fondement théorique

### V.2.1. Modèle d'Okitsu et al.

Dans des études antérieures [12-14], un modèle cinétique hétérogène basé sur un mécanisme du type Langmuir a été proposé. Ce modèle cinétique est basé sur les hypothèses suivantes: (i) la vitesse d'adsorption,  $r_1$ , de la molécule polluante de la solution

à l'interface des bulles de cavitation est proportionnelle à la concentration de ce polluant dans la solution et à  $(1 - \theta)$ , où  $\theta$  correspond à la fraction occupée par les molécules du polluant dans la région interfaciale des bulles de cavitation, (ii) la vitesse de désorption,  $r_{-1}$ , est proportionnelle à  $\theta$ . Par conséquent, les vitesses  $r_1$  et  $r_{-1}$  sont exprimées en fonction des constantes de vitesse  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $k_{-1}$  ( $\text{M min}^{-1}$ ) pour l'adsorption et la désorption respectivement :

$$r_1 = k_1 C_0 (1 - \theta) \quad (1)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta \quad (2)$$

où  $C_0$  est la concentration initiale du polluant dans la solution. A l'équilibre on a :

$$k_1 C_0 (1 - \theta) = k_{-1} \theta \quad (3)$$

$\theta$  est donc déterminée comme suit :

$$\theta = \frac{K C_0}{1 + K C_0} \quad (4)$$

où  $K$  est  $k_1/k_{-1}$  selon l'équation (4).

Lorsque les bulles oscillent dans un champ ultrasonore, la taille des bulles change d'un instant à l'autre. La taille des bulles devient importante durant le cycle de raréfaction des ultrasons, alors qu'elle est petite durant le cycle de compression. Cette oscillation de la taille des bulles peut affecter l'établissement de l'équilibre. Il est également difficile de définir la durée de vie des bulles. Par conséquent, un état pseudo-permanent doit être pris dans ce cas. Quand les molécules du polluant sont dégradées dans la région interfaciale des bulles de cavitation, la vitesse de dégradation peut être représentée par l'équation suivante :

$$r = k \theta = \frac{kK C_0}{1 + K C_0} \quad (5)$$

où  $r$  est la vitesse initiale de dégradation ( $\text{M min}^{-1}$ ),  $k$  est la pseudo-constante de vitesse ( $\text{M min}^{-1}$ ),  $K$  est la constante d'équilibre ( $\text{M}^{-1}$ ) et  $C_0$  ( $\text{M}$ ) est la concentration initiale du polluant.

Priya et Giridhar [17] ont développé un modèle similaire à celui d'Okitsu et al. pour la dégradation sonolytique de la rhodamine bleu et de la RhB.

### V.2.2. Modèle de Serpone et al.

Ce modèle a été proposé par Serpone et al. [8] pour la dégradation sonochimique de trois chlorophénols en milieu aqueux (Eq (6)).

$$r = K_b + \frac{kK C_0}{1 + K C_0} \quad (6)$$

où  $K_b$  est une constante représentant la vitesse de décomposition dans la phase liquide ( $M \text{ min}^{-1}$ ),  $r$  est la vitesse initiale de dégradation ( $M \text{ min}^{-1}$ ),  $k$  est la pseudo-constante de vitesse ( $M \text{ min}^{-1}$ ),  $K$  est la constante d'équilibre ( $M^{-1}$ ) et  $C_0$  ( $M$ ) est la concentration initiale du polluant.

L'expression (6) indique que la vitesse de disparition du polluant suit un chemin indépendant de la concentration et un parcours dépendant de la concentration [8]. Pour ce modèle, la vitesse globale de décomposition du soluté  $r$  est la somme des vitesses dans la solution et dans la couche interfaciale et peut être estimée par la diminution des concentrations observée dans des intervalles de temps courts.

Serpone et al. [8] ont indiqué que le deuxième terme de cette équation est analogue à l'équation de vitesse issue du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour un système solide/gaz. On ne peut pas conclure dans le cas où une interface bulle de gaz/solution est formée que les processus examinés ici sont des processus interfaciaux. En fait, le second terme de l'équation (6) est également retrouvé pour de nombreuses réactions en phase purement homogène, où aucune interface n'existe, et aussi rencontré dans le modèle de Michaelis-Menten pour la cinétique enzymatique. Ce type d'expression, comme le montre le second terme de l'équation (6), n'est rien qu'une manifestation d'une cinétique de saturation que ce soit en phase homogène ou hétérogène. Par conséquent, aucune des conclusions immédiates peuvent être tirées en se basant sur la cinétique seulement. D'autres données et arguments doivent être ajoutés pour argumenter les processus interfaciaux.

Récemment, Kidak et Ince [21] ont proposé un modèle similaire à celui de Serpone et al.

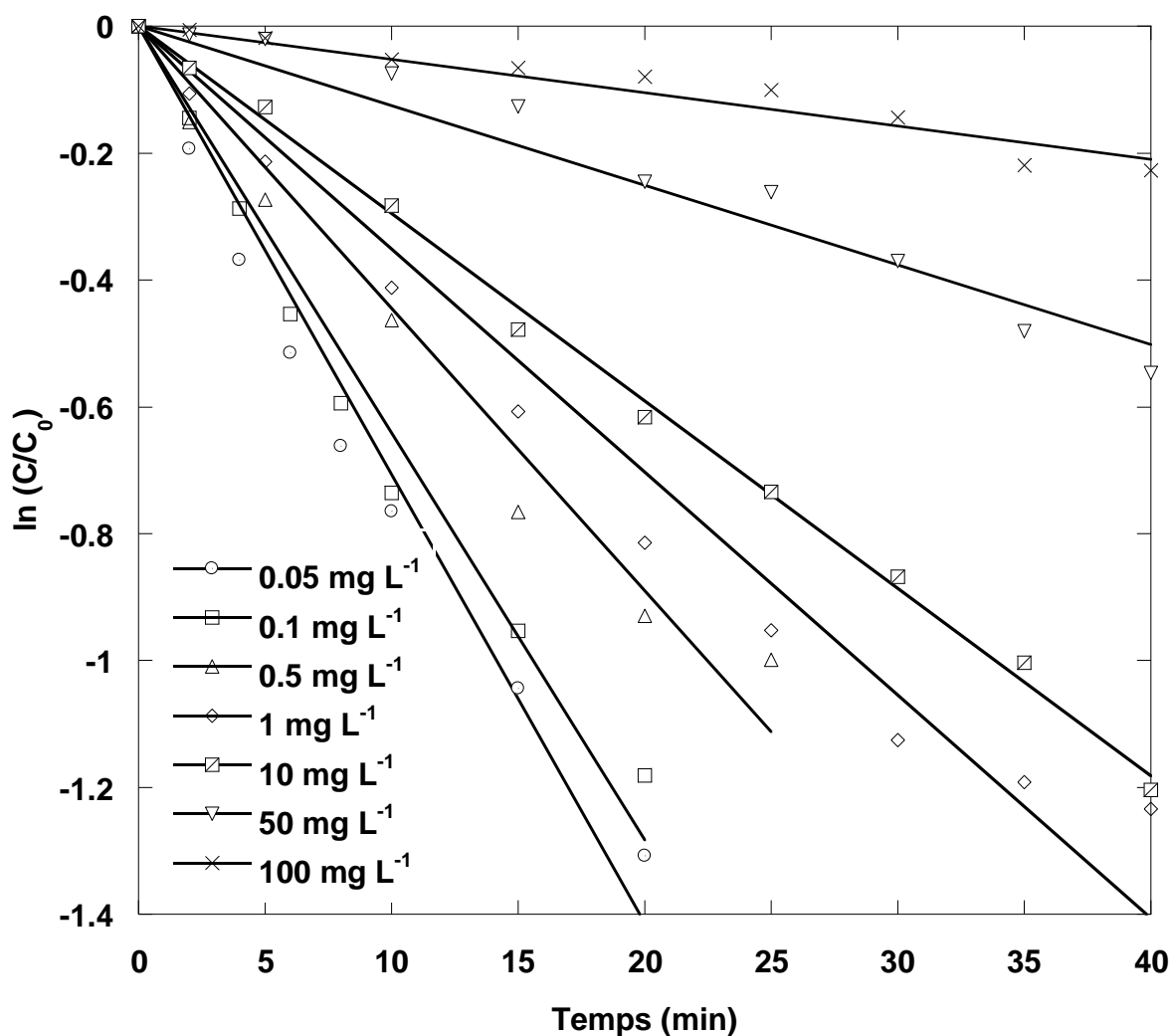
### V.3. Résultats et discussion

#### V.3.1. Dégradation sonochimique de polluants organiques non-volatils

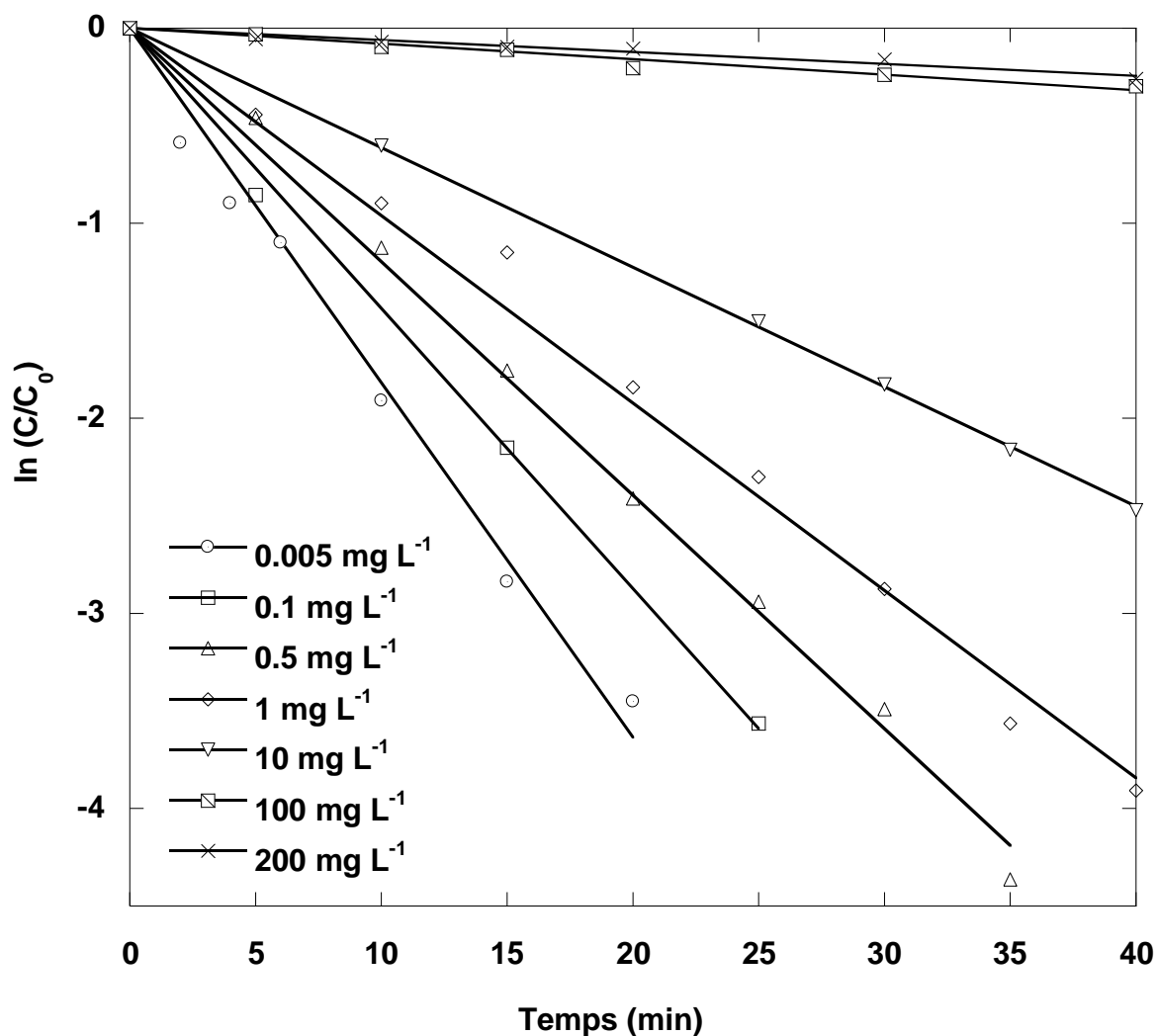
La cinétique de la dégradation sonochimique du phénol et du 4-IPP dans des solutions aérées est réalisée pour une large gamme de concentration initiale allant de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1,06 \times 10^{-7}$  à  $1,06 \times 10^{-3} \mu\text{M}$ ) pour le phénol, de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  à  $200 \text{ mg L}^{-1}$  ( $3,67 \times 10^{-8}$  à  $1,47 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) pour le 4-IPP et de  $1$  à  $500 \text{ mg L}^{-1}$  ( $2,09 \times 10^{-6}$  à  $1,04 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) pour la RhB. La concentration des composés testés diminue de façon exponentielle avec le



temps. Il est clair que la dégradation sonochimique ne suit pas une cinétique de premier ordre et ne peut être caractérisée par une constante de vitesse unique exprimée en  $\text{temps}^{-1}$  (Figure 1). Par conséquent, dans cette étude, les résultats de la dégradation sont représentés par des vitesses initiales ( $\mu\text{M min}^{-1}$ ), calculées durant les premières minutes du processus (4-20 min), plutôt qu'une représentation par des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre. Les vitesses de réaction sont présentées par l'expression  $\Delta C/\Delta t$  pendant les premières minutes de l'irradiation à partir des résultats donnant l'évolution de la concentration du soluté en fonction du temps.



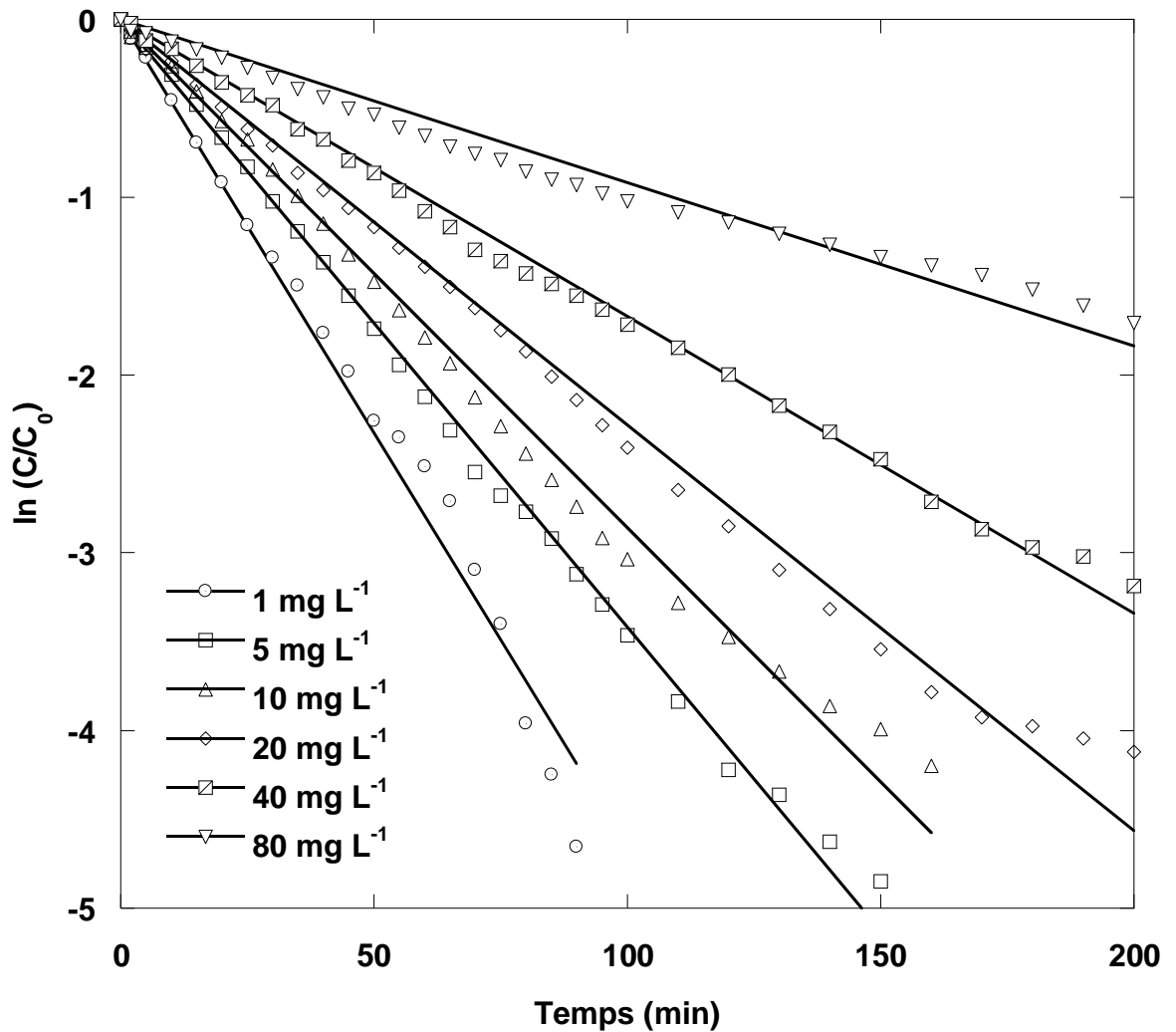
**Figure 1 (a).** Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du Ph (Conditions : Fréquence 300 kHz, puissance 80 W, volume 300 mL, pH naturel, température  $20 \pm 1$  °C).



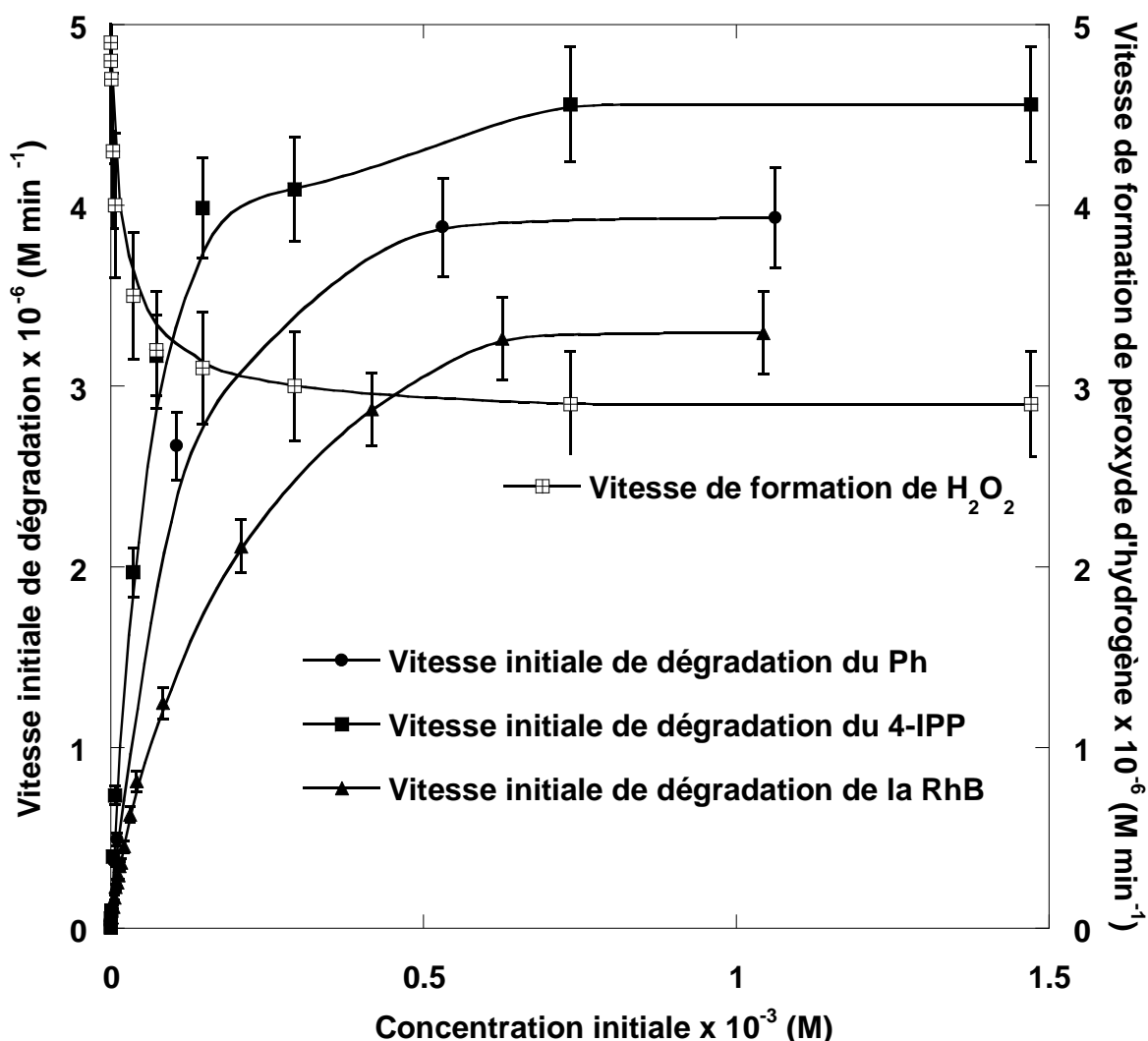
**Figure. 1 (b).** Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique du 4-IPP (Conditions : Fréquence 300 kHz, puissance 80 W, volume 300 mL, pH naturel, température  $20 \pm 1$  °C).

La Figure 2 montre l'évolution de la vitesse initiale de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale du substrat. Il est important de noter que la vitesse initiale de dégradation sonochimique augmente avec la concentration initiale, jusqu'à une valeur maximale, puis elle se stabilise pour les concentrations les plus élevées. Le fait que la vitesse de dégradation augmente proportionnellement avec la concentration, malgré la concurrence accrue pour les radicaux hydroxyles dans la solution, montre qu'à des

concentrations élevées, la décomposition est produite non seulement au sein de la solution, mais aussi à l'interface bulle-liquide. Cependant, une relation linéaire n'a pas été observée, comme prévu pour une loi cinétique du premier ordre.



**Figure 1(c).** Evolution de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps pour la dégradation sonochimique de la RhB (Conditions : Fréquence 300 kHz, puissance 60 W, volume 300 mL, pH naturel, température  $20 \pm 1$  °C).



**Figure 2.** Evolution de la vitesse initiale de dégradation et de la formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale du polluant (Conditions : Fréquence 300 kHz, puissance : 80 W (60 W pour la RhB), volume 300 mL, pH naturel, température  $20 \pm 1$  °C).

D'après la figure 2, il est également observé que la dégradation sonolytique conduit à la formation simultanée de peroxyde d'hydrogène qui est produit à une faible vitesse par rapport à celle obtenue dans l'eau pure sans substrat. En présence de la RhB, l'analyse du peroxyde d'hydrogène n'a pas été réalisée en raison de la couleur de la solution. À faibles concentrations du substrat, la réaction de combinaison du radical  $\bullet\text{OH}$  conduit à la

formation dominante du peroxyde d'hydrogène. En augmentant la concentration du substrat dans la solution, la probabilité d'attaquer les molécules du substrat par le radical  $\bullet\text{OH}$  augmente, ce qui conduit à une augmentation de la vitesse de dégradation. Cependant, si les molécules du substrat à des concentrations élevées atteignent un seuil de saturation à la surface de la bulle durant sa durée de vie, la vitesse de dégradation atteint une valeur presque constante.

Le phénol, le 4-IPP et la RhB présentent une faible fugacité et donc ne peuvent être dégradés par pyrolyse à l'intérieur de la bulle de cavitation en raison de leurs faibles constantes d'Henry (Tableau 1). Aussi, en raison de leurs coefficients de partage octanol/eau relativement élevés, les substrats testés peuvent s'acculer à l'interface de la bulle de cavitation. Ainsi, le radical  $\bullet\text{OH}$  est le principal responsable de la dégradation des composés testés. Pour les composés non volatils étudiés, il semble que les solutés sont décomposés par une série de réactions d'oxydation radicalaires dans la solution, mais principalement dans la région interfaciale, ce qui est compatible avec les résultats de la figure 2. Des résultats similaires ont été obtenus pour la dégradation sonolytique du phénol et du 4-chlorophénol [19], du bisphénol A [20], de l'ibuprofène [21], de l'éosine B [22] et du jaune martius [23].

**Table 1.** Propriétés physico-chimiques des solutés testés [30].

Propriétés	Ph	4-IPP	RhB
Solubilité dans l'eau ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$8,28 \times 10^4$	$1,10 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$
Constante d'Henry ( $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$3,33 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-21}$
Coefficient de partage Octanol/Eau ( $\log K_{\text{OW}}$ )	1,46	2,9	1,95

### V.3.2. Modélisation de la dégradation sonolytique des polluants organiques non-volatils

le but de ce travail est de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de la vitesse initiale de dégradation,  $r$ , en fonction de la concentration initiale du polluant, de comparer le comportement des composés organiques non-volatils et de déterminer les courbes théoriques.

Les valeurs expérimentales de la vitesse initiale de dégradation ( $r$ ) et de la concentration initiale ( $C_0$ ) sont d'abord traitées avec les équations linéaires et analysés par

les relations non linéaires afin de déterminer les paramètres des modèles et les courbes sont reconstitués à partir des valeurs déterminées. Les courbes obtenues montrent la superposition des résultats expérimentaux et les points calculés théoriquement. Les coefficients de détermination ( $R^2$ ) montrent l'adéquation entre les données expérimentales et les modèles, tandis que la moyenne du pourcentage d'erreur (MPE) calculée selon l'équation (7) indique l'adéquation entre les résultats expérimentaux et les valeurs estimées de la vitesse initiale de dégradation utilisées pour tracer les courbes présentant l'évolution des vitesses initiales de décomposition en fonction de la concentration initiale des composés organiques non-volatils testés.

$$\text{MPE (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{r_{\text{expérimentale}} - r_{\text{prédite}}}{r_{\text{expérimentale}}} \right|}{N} \times 100$$

où N est le nombre de données expérimentales.

L'équation d'Okitsu et al. est utilisée pour modéliser les données de la dégradation sonolytique. La régression linéaire est fréquemment utilisée pour déterminer le meilleur-ajustement et la méthode des moindres carrés est employée pour trouver les paramètres du modèle. Toutefois, le modèle d'Okitsu et al. peut être linéarisé en cinq différentes formes linéaires comme indiqué dans le tableau 2. Parmi les cinq formes linéaires de l'équation d'Okitsu et al., la forme-1 est la plus fréquemment utilisée [12-14,24]. Les données de la dégradation sonochimique du Ph, du 4-IPP et de la RhB sont analysées par la méthode de régression linéaire. Les détails des différentes formes linéaires de l'équation d'Okitsu et al. et la méthode d'estimation des constantes k et K du modèle à partir de ces courbes sont expliqués dans le tableau 2. Les valeurs des paramètres du modèle d'Okitsu et al. pour la destruction sonolytique du phénol, du 4-IPP et de la RhB en solutions aqueuses sont présentés dans le tableau 3. L'analyse linéaire en utilisant les différentes formes linéaires de l'équation d'Okitsu et al. affecte considérablement les calculs des paramètres du modèle. Les valeurs du coefficient de détermination obtenues à partir de la forme -2 pour le phénol et le 4-IPP et les formes-1 et 5 pour la RhB indiquent que la dégradation sonochimique des polluants non-volatils testés suit l'équation d'Okitsu et al. Les faibles valeurs des coefficients de détermination pour la forme-3 et la forme 4, en particulier pour le phénol, suggèrent qu'il n'est pas approprié d'utiliser ce type de linéarisation.

**Table 2.** Les formes linéaires du modèle d'Okitsu et *al.*

	<b>forme Linéaire</b>	<b>Tracé</b>	<b>Paramètres</b>
Forme-1	$\frac{1}{r} = \frac{1}{Kk} \frac{1}{C} + \frac{1}{k}$	$1/r = f(1/C)$	$k = 1/$ ordonnée à l'origine; $K =$ ordonnée à l'origine /pente
Forme-2	$\frac{C}{r} = \frac{1}{k} C + \frac{1}{Kk}$	$C/r = f(C)$	$k = 1/$ pente; $K =$ pente/ ordonnée à l'origine
Forme-3	$r = -\frac{1}{K} \frac{r}{C} + k$	$r = f(r/C)$	$k =$ ordonnée à l'origine; $K = -$ 1/(pente)
Forme-4	$\frac{r}{C} = -Kr + Kk$	$r/C = f(r)$	$k = -$ ordonnée à l'origine /pente; $K = -$ pente
Forme-5	$\frac{1}{C} = Kk \frac{1}{r} - K$	$1/C = f(1/r)$	$k = -$ pente/ ordonnée à l'origine; $K = -$ ordonnée à l'origine

D'après le tableau 3, il est observé que les valeurs des paramètres du modèle d'Okitsu et al. obtenues à partir des cinq expressions linéaires sont différentes. Il est clair que la transformation d'un modèle non-linéaire en une forme linéaire modifie implicitement la structure de l'erreur et peut aussi altérer la variance de l'erreur de la méthode des moindres carrés [25-27]. Les différents résultats montrent les réelles complexités et les problèmes pour l'estimation des paramètres du modèle d'Okitsu et al. par la technique de linéarisation. La distribution de l'erreur peut varier soit mieux ou pire selon la manière dont on fait la linéarisation de l'équation. Les différents résultats pour les différentes formes linéaires d'une seule équation non-linéaire pour le même ensemble de données expérimentales sont dus à la variation de la structure d'erreur lors de linéarisation d'une équation non-linéaire. Les résultats obtenus à partir des cinq équations linéaires sont également dus aux différents paramètres axiaux, ce qui modifie le résultat de la régression linéaire et influence le processus de détermination.

**Tableau 3.** Les paramètres du modèle d'Okitsu et *al.* obtenus à partir de la méthode de régression linéaire.

Forme	Paramètres	Ph	4-IPP	RhB
Forme-1	K (mM <sup>-1</sup> )	404.620	107.329	15.489
	k (μM min <sup>-1</sup> )	0.348	1.276	1.974
	R <sup>2</sup>	0.9699	0.9945	0.9976
	APE (%)	56.61	38.56	13.78
Forme-2	K (mM <sup>-1</sup> )	18.197	27.320	6.838
	k (μM min <sup>-1</sup> )	4.163	4.693	3.818
	R <sup>2</sup>	0.9984	0.9997	0.9964
	APE (%)	14.15	6.85	6.07
Forme-3	K (mM <sup>-1</sup> )	30.581	29.155	7.616
	k (μM min <sup>-1</sup> )	3.211	4.540	3.561
	R <sup>2</sup>	0.6899	0.9589	0.9450
	APE (%)	29.05	7.39	6.91
Forme-4	K (mM <sup>-1</sup> )	21.093	27.947	7.200
	k (μM min <sup>-1</sup> )	4.011	4.650	3.708
	R <sup>2</sup>	0.6899	0.9589	0.9450
	APE (%)	18.04	6.94	6.45
Forme-5	K (mM <sup>-1</sup> )	346.8	86.016	15.242
	k (μM min <sup>-1</sup> )	0.395	1.584	2.002
	R <sup>2</sup>	0.9699	0.9945	0.9976
	APE (%)	55.30	33.83	13.59



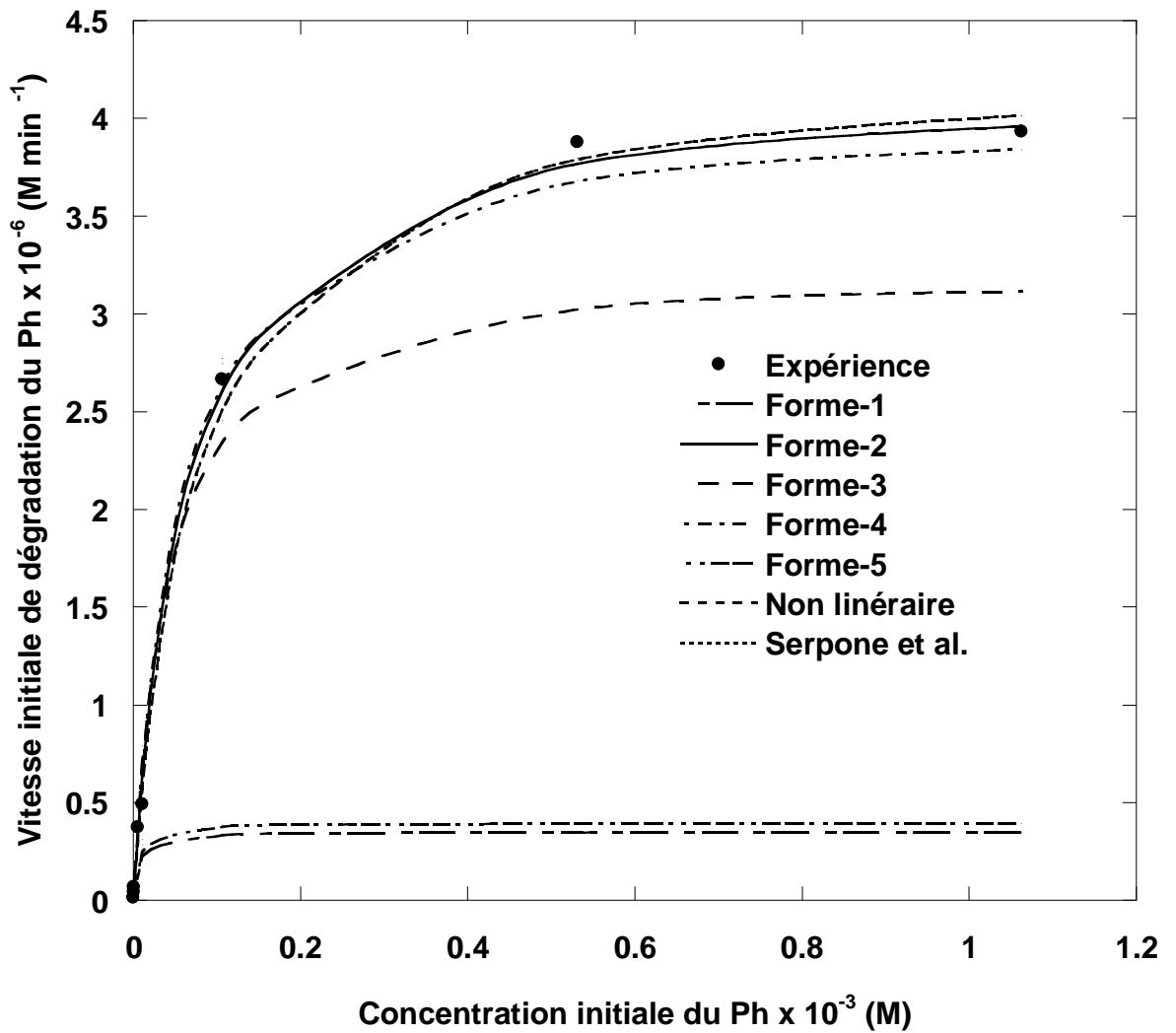
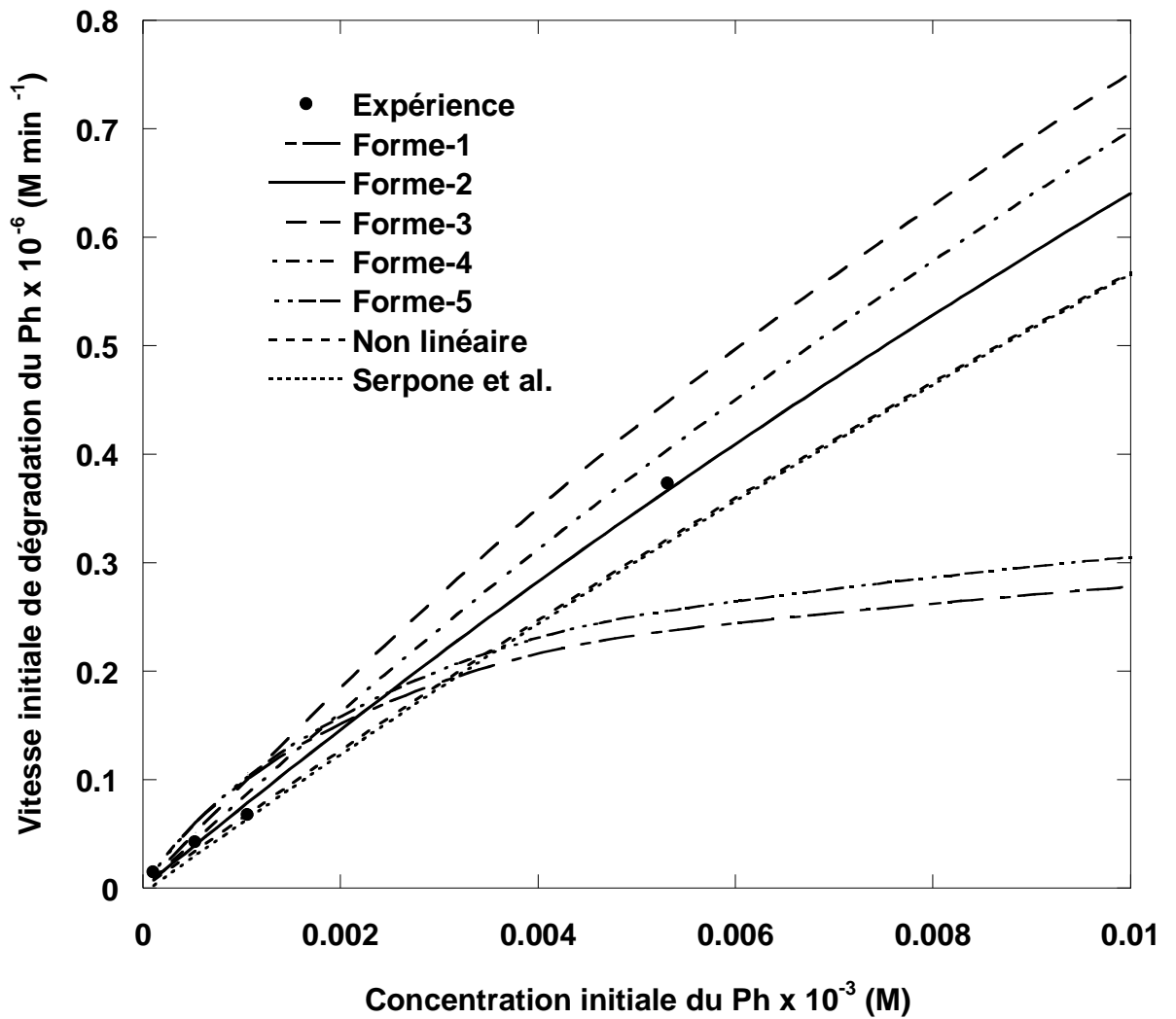


Fig 3(a). Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale du Ph.



**Figure. 3(a1).** Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique à faibles concentrations initiales de Ph.

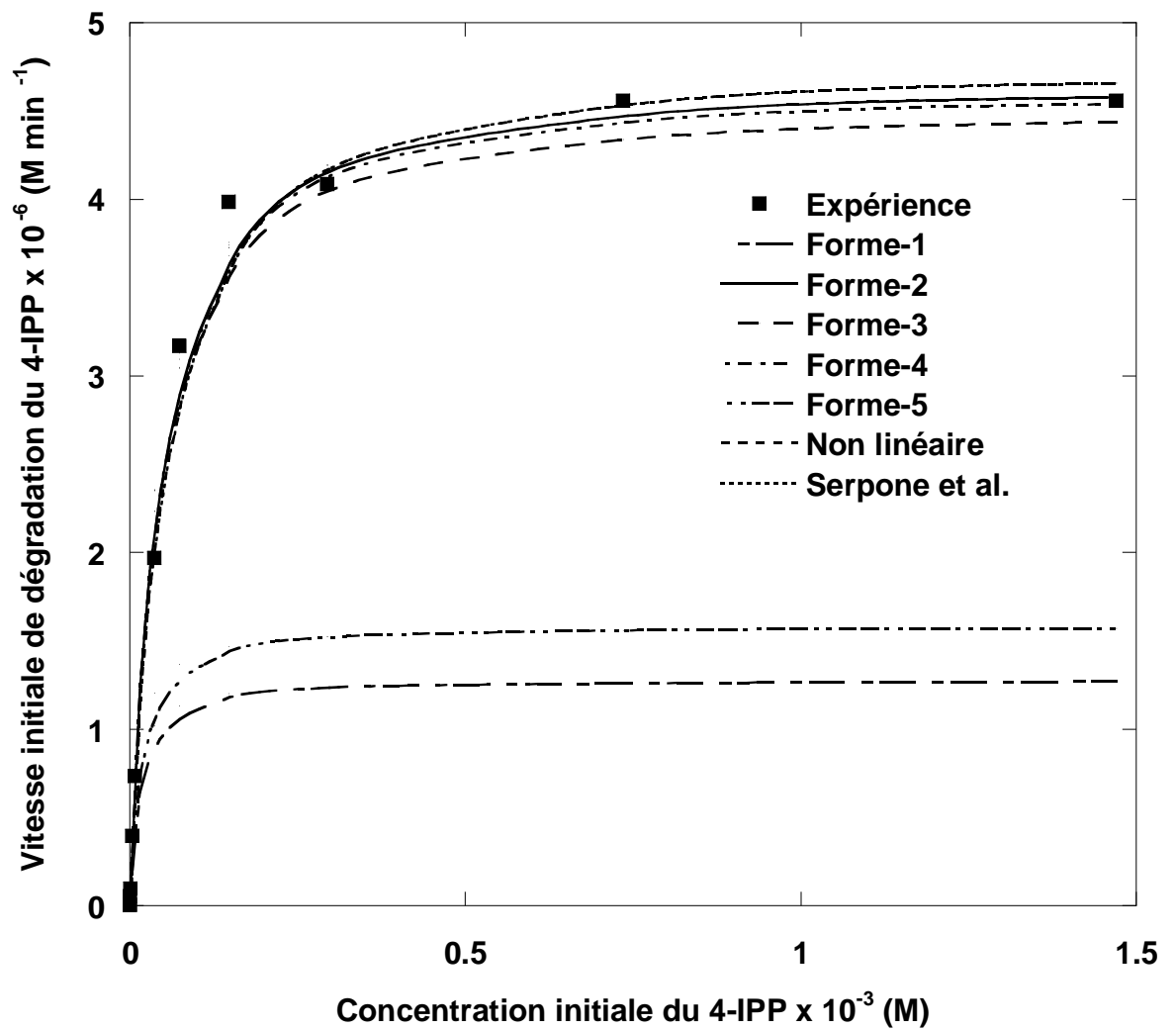


Fig. 3(b). Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale du 4-IPP.

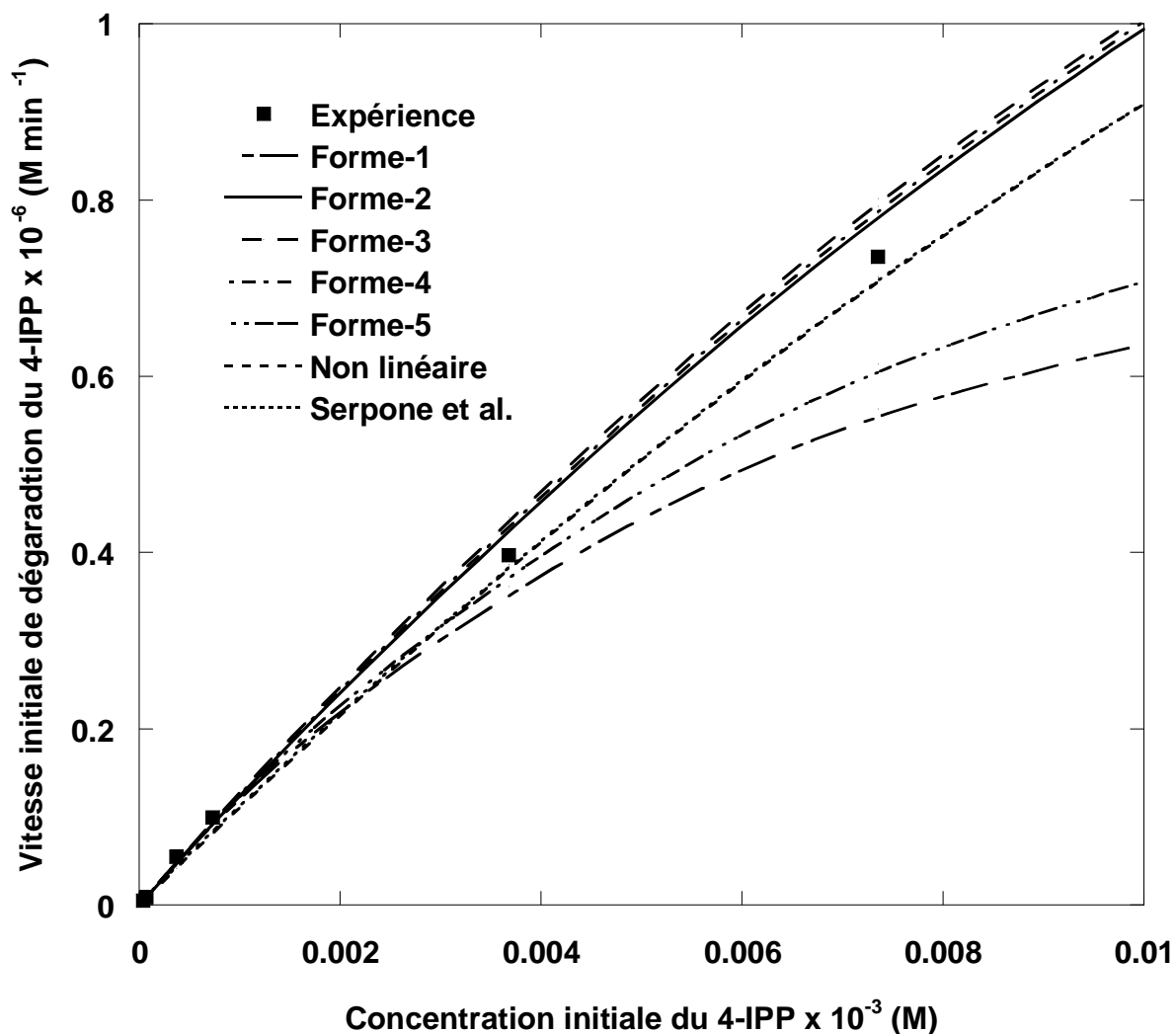


Fig. 3(b1). Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique à faibles concentrations initiales de 4-IPP.

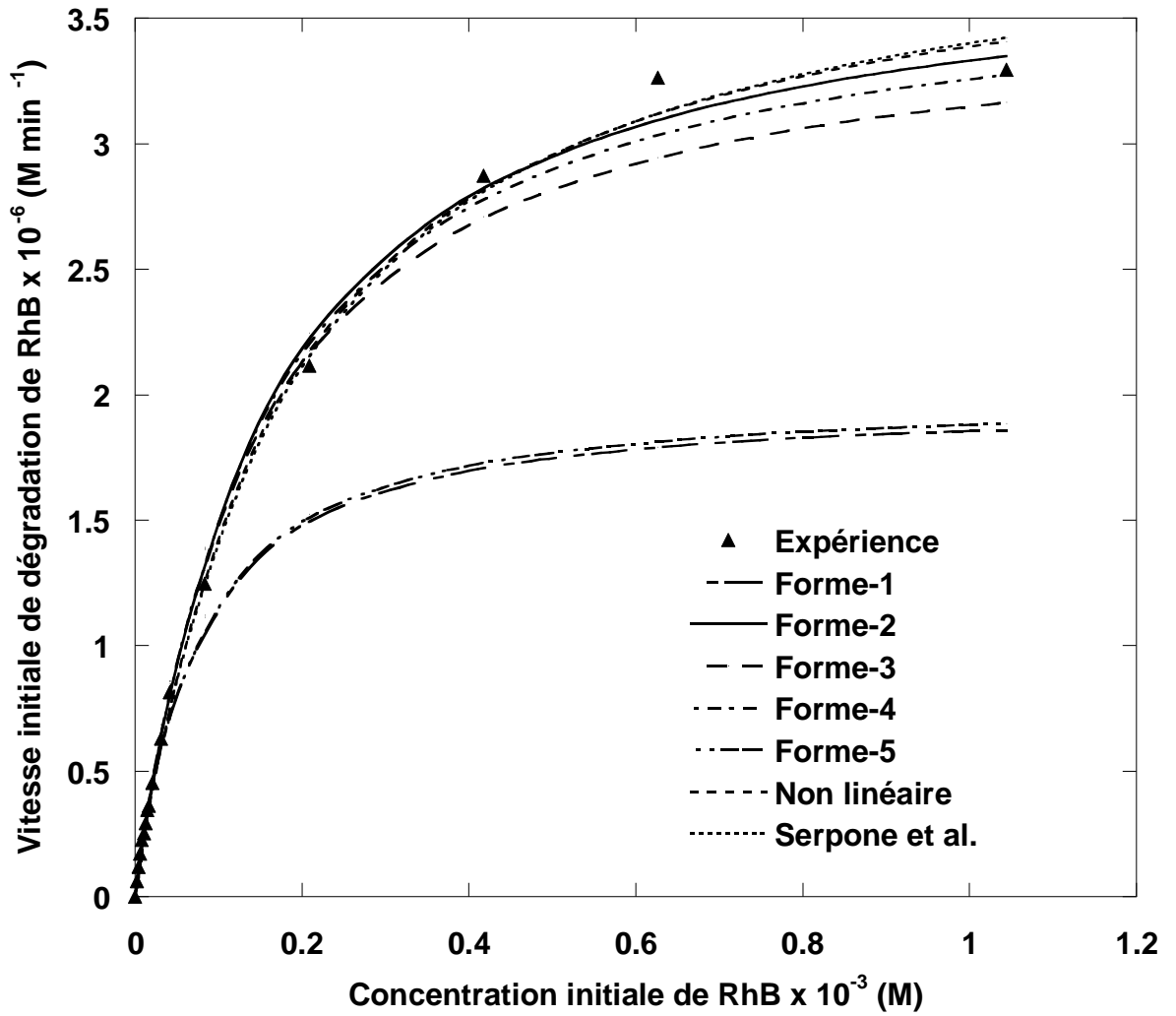


Fig. 3(c). Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique en fonction de la concentration initiale de la RhB.

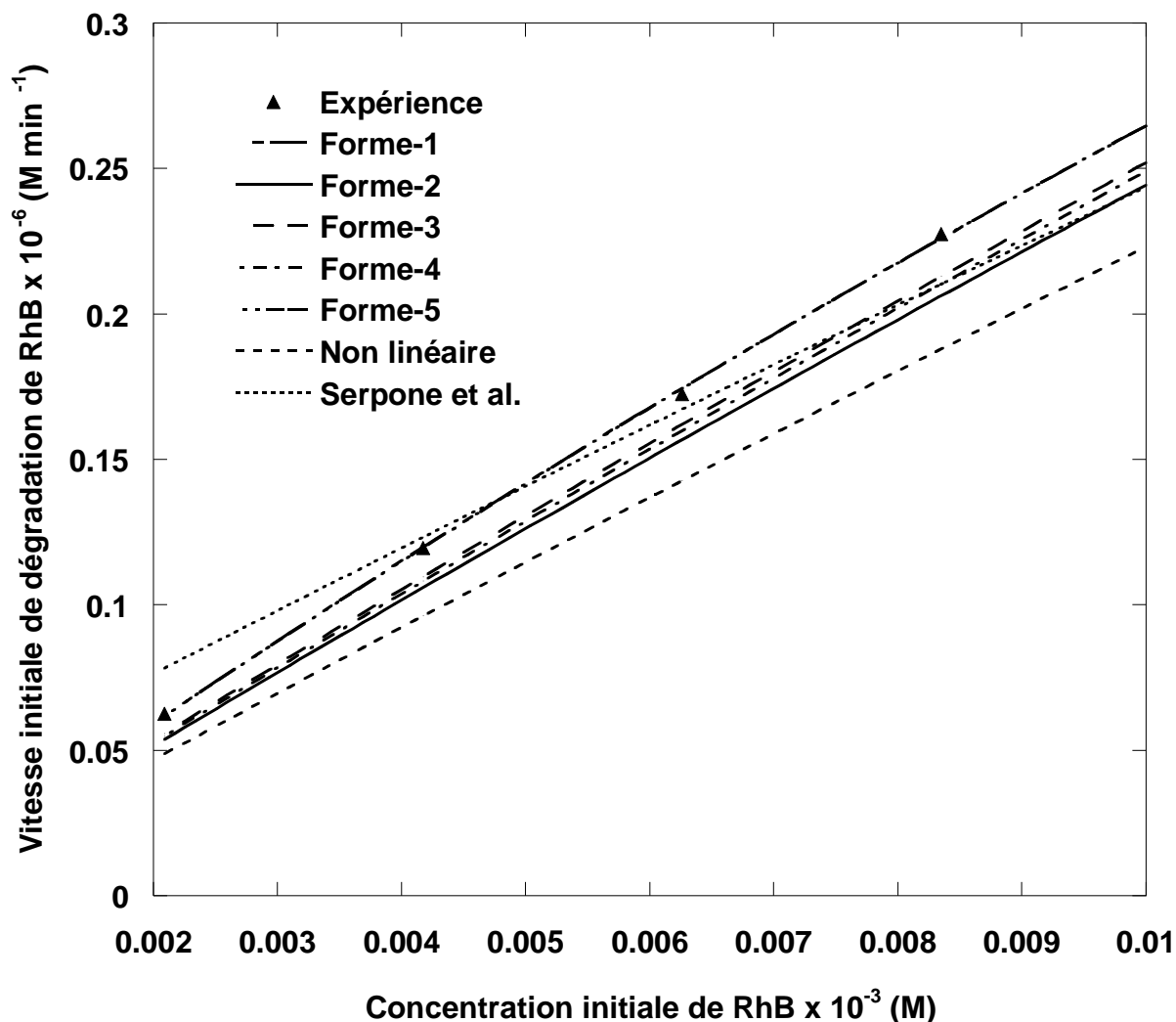


Fig. 3(c1). Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des vitesses initiales de dégradation sonochimique à faibles concentrations initiales de RhB.

Afin de vérifier la validité du modèle d'Okitsu et al., il est intéressant et essentiel de recalculer la vitesse initiale de dégradation en utilisant les valeurs de la concentration initiale et les paramètres déterminés par le modèle d'Okitsu et al. en utilisant les cinq formes linéaires de l'équation. Les moyennes du pourcentage d'erreur calculées sont regroupées dans le tableau 3. Les courbes simulées déterminées en utilisant les cinq expressions linéaires sont présentées sur la Figure 3. Cette figure montre la superposition des résultats expérimentaux et celles calculées théoriquement. D'après les moyennes du pourcentage d'erreur regroupées dans le tableau 3, on peut conclure que la forme-1, la

forme-3, la forme-4 et la forme-5 sont incapables de décrire les données de la dégradation sonolytique des composés étudiés. En dépit des valeurs élevées des coefficients de détermination obtenues en utilisant la forme-1, en particulier pour le 4-IPP et la RhB, ce modèle ne décrit pas parfaitement les données de la dégradation sonochimique en raison des valeurs élevées des moyennes du pourcentage d'erreur. Aussi, pour les forme-3 et forme-4, donnant de faibles coefficients de détermination dans le cas du Ph, les valeurs des moyennes du pourcentage d'erreur sont inférieures à celles obtenues en utilisant les expressions de la forme-1 et de la forme-5. Ainsi, il n'est pas approprié d'utiliser le coefficient de détermination de la méthode de régression linéaire pour comparer les meilleurs ajustements des équations.

D'après les résultats présentés dans le tableau 3 et sur la figure 3, il semble que la meilleure forme linéaire du modèle d'Okitsu et al., qui décrit bien les données de la dégradation sonochimique pour les composés organiques non volatils, est la forme-2 qui donne les plus faibles moyennes du pourcentage d'erreur et de bons coefficients de détermination.

Ainsi, il est plus approprié d'utiliser la méthode non-linéaire pour estimer les paramètres du modèle d'Okitsu et al. ou toute autre équation cinétique [25-27]. Aussi, l'avantage de la méthode non-linéaire est qu'elle n'altère pas la distribution de l'erreur comme dans le cas de la technique linéaire. Ainsi, dans cette étude, en plus de la méthode linéaire, la méthode non-linéaire est également utilisée pour déterminer les paramètres de l'équation d'Okitsu et al. Les données de la dégradation sonolytique des polluants non-volatils testés sont analysées par la méthode de régression non linéaire, en utilisant le logiciel Microcal<sup>TM</sup> Origin, pour décrire le modèle d'Okitsu et al. Le tableau 4 montre les paramètres du modèle obtenus en utilisant la méthode non-linéaire. D'après les tableaux 3 et 4, il est important de noter que les paramètres du modèle d'Okitsu et al. estimés pour les trois polluants testés par les méthodes linéaires et non linéaires sont différents.

La figure 3 montre les données expérimentales et les courbes estimées de la dégradation sonolytique du Ph, du 4-IPP et de la RhB en utilisant la méthode non-linéaire pour le modèle d'Okitsu et al. D'après la figure 3 et les tableaux 3 et 4, il semble que la forme-2 du modèle d'Okitsu et al. décrit adéquatement les données expérimentales et elle est meilleure que la méthode de régression non linéaire. Dans le cas du Ph, la forme-2 du modèle d'Okitsu et al. et la méthode non-linéaire donnent les mêmes valeurs de la moyenne du pourcentage d'erreur et de bons coefficients de détermination. Ainsi, il est

plus approprié d'utiliser la méthode non-linéaire pour estimer les paramètres qui interviennent dans l'équation cinétique d'Okitsu et al. pour éviter les différences entre les valeurs des paramètres de l'équation d'Okitsu et al. déterminés par diverses formes linéaires.

Les données expérimentales sont ensuite modélisées par l'équation de Serpone et al. à l'aide de la méthode de régression non linéaire. Les paramètres obtenus sont consignés dans le tableau 4. La figure 3 présente les données expérimentales et la courbe prédite obtenue en utilisant la méthode non-linéaire du modèle de Serpone et al. D'après le tableau 4 et la figure 3, il semble que les données expérimentales de la dégradation sonochimique de la RhB sont très bien décrites par le modèle de Serpone et al. Dans le cas du Ph, la constante  $K_b$  représentant la vitesse de décomposition au sein du liquide est négative, ce qui est surprenant, car que c'est une constante de vitesse et elle devrait être positive. Le fait d'avoir une valeur négative de  $K_b$  indique qu'il n'y a pas de dégradation du phénol au sein de la solution. Il semble que le phénol est dégradé à l'interface de la bulle de cavitation par réaction avec le radical  $\bullet\text{OH}$  comme l'ont indiqué de nombreux chercheurs [8,19,28,29]. A partir des moyennes du pourcentage d'erreur, il semble que le modèle de Serpone et al. n'est pas bien adapté pour la modélisation des données de la dégradation sonochimique du phénol et du 4-IPP.

Les valeurs de  $K_b$  regroupées dans le tableau 4 sont de  $2,48 \times 10^{-3}$  et  $32,2 \times 10^{-3} \mu\text{M min}^{-1}$  pour le 4-IPP et la RhB respectivement. A des concentrations élevées en soluté, les valeurs de  $K_b$  sont négligeables comparativement à la vitesse de dégradation. Lorsque  $K_b$  devient insignifiant, l'équation de Serpone et al. est réduite au modèle d'Okitsu et al.

Dans cette étude, une excellente représentation des résultats expérimentaux est obtenue en utilisant le modèle d'Okitsu et al. pour le phénol et le 4-IPP. Une description parfaite de la destruction sonolytique de la RhB est obtenue par le modèle de Serpone et al. Ces résultats indiquent que le phénol et le 4-IPP subissent essentiellement une dégradation à l'interface bulle/solution, alors que la RhB subit une dégradation à l'interface bulle/solution et dans la solution.

## CONCLUSION

La dégradation sonochimique du Ph, du 4-IPP et de la RhB pour une large gamme de concentrations initiales en phase aqueuse a été étudiée. La vitesse initiale de la dégradation du substrat et la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction des concentrations initiales ont



été déterminées. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de destruction augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat jusqu'à elle atteint un palier. La vitesse de formation de  $H_2O_2$  diminue avec l'augmentation de la concentration du substrat et atteint un minimum, puis elle se stabilise pour les concentrations élevées de substrat. Les modèles cinétiques basés sur un mécanisme du type Langmuir ont été utilisés pour décrire la dégradation sonochimique des composés organiques non volatils. L'analyse des données de la dégradation par le modèle d'Okitsu et al. montre que ce n'est pas approprié d'utiliser le coefficient de détermination de la méthode de régression linéaire pour comparer le meilleur ajustement avec précision. Parmi les cinq expressions linéaires du modèle cinétique d'Okitsu et al., la forme-2 décrit adéquatement les données de la dégradation du phénol et du 4-IPP. Afin d'éviter les différences entre les valeurs des paramètres de l'équation d'Okitsu et al. déterminée par diverses formes linéaires du modèle, la méthode d'ajustement non linéaire est la plus appropriée pour déterminer les paramètres du modèle. Une excellente description des résultats expérimentaux de la destruction sonolytique de la RhB est obtenue en utilisant le modèle de Serpone et al. Le modèle de Serpone et al. donne un mauvais ajustement des données de la dégradation sonolytique du phénol et du 4-IPP. Ces résultats indiquent que le phénol et le 4-IPP subissent essentiellement une dégradation à l'interface bulle/solution, alors que la RhB subit une dégradation à l'interface bulle/solution et dans la solution.

### Références bibliographiques

- [1] **P. Riez, T. Kondo**, Free radical formation induced by ultrasound and its biological implication, *Free Radical Biology & Medicine*, , 13, 247-257, 1992.
- [2] **C.H. Fischer, E. Hart, A. Henglein**, Ultrasonic irradiation of water in the presence of  $^{18}\text{O}_2$ : isotope exchange and isotopic distribution of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *Journal of Physical Chemistry*, 90, 1954-1960, 1986.
- [3] **C.H. Fischer, E. Hart, A. Henglein**, D Isotope exchange in  $\text{D}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system under the influence of ultrasound, *Journal of Physical Chemistry*, 90, 1222-1228, 1986.
- [4] **C.H. Fischer, E. Hart, A. Henglein**, Isotopic exchange in the sonolysis of aqueous solutions containing  $\text{D}_2$  and  $\text{CH}_4$ , *Journal of Physical Chemistry*, 91, 4166-4172, 1987.
- [5] **E. Hart, A. Henglein**, Sonochemistry of aqueous solutions:  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  combustion in cavitation bubbles, *Journal of Physical Chemistry*, 91, 3654-3660, 1987.
- [6] **E. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein**, Sonolysis of hydrocarbons in aqueous solution, *Radiation Physical Chemistry*, 36, 511-516, 1990.
- [7] **E. Hart, C.H. Fischer, A. Henglein**, Pyrolysis of acetylene in sonolytic cavitation bubbles in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 284-290, 1990.
- [8] **E. Hart, A. Henglein**, Sonolytic decomposition of nitrous oxide in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, 90, 5992-5998, 1986.
- [9] **A. Henglein, C.H. Fischer**, Sonolysis of chloroform, *Ber. Bunsenges. Journal of Physical Chemistry*, 88, 1196-1202, 1984.
- [10] **M. Gutiérrez, A. Henglein, C.H. Fischer**, Hot spot kinetics of the sonolysis of aqueous acetate solutions, *International Journal of Radiation and Biology.*, 50, 3131-3138, 1986.
- [11] **K.S. Sulslick, D.A. Hammerton, R.E. Celine**, The sonochemical hot spot, *Journal of Physical Chemistry*, 108, 5641-5647, 1986.
- [12] **K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang**, Alkane sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry*, 87, 2299-2307, 1983.
- [13] **M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer**, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, S163-S172, 1996.

- [14] **C. Pétrier, Y. Jiang, M.-F. Lamy**, Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science and Technology*, 32 1316–1318, 1998.
- [15] **A. Tauber, H.-P. Schuchmann, C. Von Sonntag**, Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 45–52, 2000.
- [16] **N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizzetti**, Ultrasonic Induced Dehalogenation and Oxidation of 2-, 3-, and 4-Chlorophenol in Air-Equilibrated Aqueous Media. Similarities with Irradiated Semiconductor Particulates, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 2634–2640, 1994.
- [17] **K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda**, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration OH radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 255–262, 2005.
- [18] **K. Okitsu, B. Nanzai, K. Kawasaki, N. Takenaka, H. Bandow**, Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: Understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 155–162, 2009.
- [19] **B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, and H. Bandow**, Sonochemical degradation of alkylbenzene sulfonates and kinetics analysis with a langmuir type mechanism, *Journal of Physical Chemistry, C* 113, 3735–3739, 2009.
- [20] **M.H. Priya, M. Giridhar**, Kinetics of TiO<sub>2</sub>-catalysed ultrasonic degradation of Rhodamine dyes, *Industrial Engineering Research*, 45, 913-921, 2006.
- [21] **R. Kidak, N.H. Ince**, A novel Adsorption/saturation approach to ultrasonic degradation of phenol, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 11, 583–587, 2008.
- [22] **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, 415–422, 2006.
- [23] **R. A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin**, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 605–611, 2008.

- [24] **F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin**, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Research*, 42, 4243–4248, 2008.
- [25] **M. Goel, H. Hongqiang, A.S. Mujumdar, M.B. Ray**, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study, *Water Research*, 38, 4247–4261, 2004.
- [26] **R. Singla, F. Grieser, M. Ashokkumar**, Sonochemical degradation of martius yellow dye in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 28–34, 2009.
- [27] **Z. Frontistis, M. Papadaki, D. Motzavinos**, Modelling of sonochemical processes in water treatment, *Water Science and Technology*, 55, 47-52, 2007.
- [28] **O. Hamdaoui, E. Naffrechoux**, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophénol onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equation allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Material*, 147, 381-394, 2007.
- [29] **O. Hamdaoui, E. Naffrechoux**, Modeling of adsorption of phenol and chlorophénol onto granular activated carbon Part II. Models with more than two-parameter, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 401-411, 2007.
- [30] **I. Ghodbane, L. Nouri, O. Hamdaoui, M. Chiha**, Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 148-158, 2008.
- [31] **N. Serpone, R. Terzian, P. Colarusso, C. Minero, E. Pelizzetti, H. Hidakka**, Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media : catechol, hydroquinone, and benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects, *Research Chemical Intermediated*, 18, 183-202, 1992.
- [32] **C. Petrier, D. Casadonte**, In *advances in Sonochemistry, Ultrasound in Environmental Protection*; Mason, T.J., Tiehm, A. Eds.; vol. 6, JAI Press Inc., London, 2001, pp. 91-110.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE

Les principales sources de pollution des eaux par les substances toxiques prioritaires, tels les perturbateurs endocriniens, sont les effluents issus des activités industrielles. Comme la plupart du temps ces substances sont biorécalcitrantes, d'autres modes de traitement sont nécessaires. Le plus souvent, il faut recourir à des techniques novatrices d'épuration. Parmi les divers procédés innovants, nous nous sommes orientés vers celui qui ne requiert aucun ajout de produits chimiques au milieu à traiter. Le choix a été arrêté sur une technique innovante : la dégradation par ultrasons.

Dans ce travail, la destruction sonochimique de deux composés organiques du type alkylphénol a été étudiée. Ces substances, qui sont très utilisées dans l'industrie des plastiques et des détergents, ne peuvent être complètement éliminées par les systèmes classiques de traitement des eaux et leur présence à très faibles concentrations pourraient apporter des perturbations des systèmes endocriniens.

Dans un premier temps, ce travail a porté sur l'étude de la dégradation sonochimique d'une molécule modèle d'alkylphénol, le 4-cumylphénol (4-CyP), dans l'eau. L'effet de différents paramètres opératoires tels que la concentration initiale du 4-CyP, la fréquence, la puissance, la température et le gaz dissous sur la destruction du substrat est examiné. Les résultats obtenus montrent que le rendement de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale du substrat. La cinétique de dégradation du 4-CyP est influencée par la fréquence des ultrasons. La vitesse de décomposition augmente proportionnellement avec la puissance des ultrasons et la température du milieu. La réaction de dégradation est plus favorable à pH acide. La destruction du 4-CyP en présence des gaz testés est dans l'ordre suivant : argon > air > azote. La dégradation du 4-CyP est inhibée en présence d'azote en raison du piégeage des radicaux libres en phase vapeur dans les bulles de cavitation. La dégradation sonochimique du 4-CyP est clairement intensifiée en présence des ions bromures et cet effet est plus prononcé lorsque la concentration en bromure est élevée. A faibles concentrations en 4-CyP (0,05 mg/L), les ions hydrogénocarbonates améliorent de façon notable la vitesse de dégradation du polluant. Les expériences menées en utilisant une eau naturelle montrent une nette amélioration de la dégradation du 4-CyP par rapport à celle obtenue dans l'eau distillée.

L'objectif de la seconde partie a été d'évaluer l'influence des matrices minérale et organique sur la dégradation sonochimique du perturbateur endocrinien 4-isopropylphénol

(4-IPP) dans l'eau. Les ions hydrogénocarbonates comme matrice minérale et le saccharose en tant que compétiteur organique ont été testés afin d'étudier leur effet sur la cinétique de dégradation sonochimique du 4-IPP. A faible concentration en 4-IPP, la dégradation sonochimique est clairement intensifiée en présence des ions hydrogénocarbonates. Cette intensification est due à la production du radical carbonate formé via la réaction du radical hydroxyle avec l'ion hydrogénocarbonate. La dégradation sonochimique du 4-IPP à faible concentration n'est pas affectée en présence d'un large excès de saccharose. En revanche, en présence des ions hydrogénocarbonates, le saccharose peut réduire la vitesse de dégradation sonochimique du 4-IPP par une réaction de compétition avec les radicaux carbonates formés dans la solution.

La dégradation sonochimique du phénol (Ph), du 4-IPP et de la Rhodamine B (RhB) en solutions aqueuses pour une large gamme de concentrations initiales a également été examinée dans l'objectif d'analyser la cinétique de la réaction de destruction. Les vitesses initiales de dégradation des substrats et la formation de peroxyde d'hydrogène ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du substrat jusqu'à atteindre un plateau, et que la destruction sonolytique est principalement réalisée par une réaction avec les radicaux hydroxyles dans la région interfaciale des bulles de cavitation. La vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration du substrat. Pour des concentrations élevées en 4-IPP, la production du peroxyde d'hydrogène est presque constante. Les données de la dégradation sonochimique sont analysées par les modèles d'Okitsu *et al.* et de Serpone *et al.* développés en se basant sur un mécanisme du type Langmuir. Les cinq formes linéaires de l'équation d'Okitsu *et al.* ainsi que l'analyse par la méthode de régression non-linéaire sont discutées. Les résultats indiquent qu'il n'est pas adéquat d'utiliser le coefficient de détermination de la méthode de régression linéaire pour comparer l'ajustement des courbes. Parmi les cinq expressions linéaires du modèle cinétique d'Okitsu *et al.*, la forme-2 décrit convenablement les données de la dégradation du Ph et du 4-IPP. La méthode non-linéaire d'ajustement des courbes est la plus appropriée pour déterminer les paramètres du modèle. Une excellente représentation des résultats expérimentaux de la destruction de la RhB est obtenue en utilisant le modèle de Serpone *et al.* L'équation de Serpone *et al.* donne un mauvais ajustement des données de la dégradation sonolytique du Ph et du 4-IPP. Ces résultats montrent que le Ph et le 4-IPP subissent essentiellement une dégradation à l'interface bulle-solution, alors que la RhB est dégradée à l'interface bulle-solution et dans la solution.

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant la dégradation des polluants organiques par la technique sonochimique. Des recherches futures pourront être consacrées au développement et à l'optimisation du procédé à l'échelle industrielle. La validation en termes d'efficacité épuratoire et de coût énergétique sera indispensable pour en faire une alternative aux procédés couramment utilisés.

Dans ce travail, de nombreux résultats ont été interprétés en vue d'expliquer les mécanismes observés; toutes fois, la complexité du sujet et la quantité des voies expérimentales explorées ouvrent un vaste champ de travaux à réaliser pour parfaire la connaissance de ces phénomènes :

- essayer d'identifier les sous-produits de la dégradation sonochimique et approfondir les mécanismes de la destruction des molécules testées,
- étudier la biodégradabilité et la toxicité des produits de dégradation,
- coupler les ultrasons avec d'autres procédés d'oxydation avancés (ozonation, électrochimie, photochimie et photocatalyse) dans l'objectif d'améliorer le traitement.