

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2013

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT 3^{ème} Cycle**

Traitement Sonochimique des Eaux Contaminées par le Vert de Malachite

Option :

Génie de l'Environnement

Par

MOUMENI Ouarda

DIRECTEUR DE THESE : HAMDAOUI Oualid

Professeur

Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	AOUF Nour-Eddine	Professeur	Université BM - Annaba
EXAMINATEURS :	AFFOUNE Abed Mohamed	Professeur	Université de Guelma
	DERRADJI Ahmed	Professeur	Université BM - Annaba
	SAMAR Mohamed El-Hadi	Professeur	Université BM - Annaba
	KHERRAT Rochdi	Professeur	Université BM - Annaba

ملخص

المرمر الأخضر هو عبارة عن ملون قاعدي يستخدم على نطاق واسع في صناعة الاستزراع المائي كمبيد بيولوجي و في صناعة المنسوجات والورق. الهدف من هذه الرسالة هو دراسة معالجة المياه الملوثة بهذا النوع من الاصبغة العضوية وذلك باستعمال تقنية الموجات فوق الصوتية عالية التردد (300 كيلو هرتز).

التجارب المنجزة في إطار هذا البحث أكدت فعالية الموجات فوق الصوتية في إنتهاج العناصر المؤكسدة و ذلك بواسطة معايير يودير البوتاسيوم و 4-نيتروفينول و تفاعل فريك. كما أن إنتاج بيروكسيد الهيدروجين يتناقص مع زيادة تركيز الملون (المرمر الأخضر). في المقابل، وفي غياب تام للملون، تتجمع جذور الهيدروكسيل لتشكل نسب عالية من بيروكسيد الهيدروجين. سرعة زوال الملون تحت تأثير الموجات فوق الصوتية متعلقة بدرجة كبيرة بتركيزه الابتدائي، بشدة الطاقة المستعملة، و بالـ pH. إضافة الحديد إلى المحلول يرفع بقدر محسوس سرعة تفكك المرمم الأخضر، وخاصة عند التراكيز المنخفضة للملون.

إضافة شوارد البروميد تحسن من التفكيك الفوق الصوتي للملون، أما بالنسبة لإضافة كبريتات الصوديوم و كلوريد الصوديوم فليس لهما أي تأثير على إزالة الملون. و في وجود شوارد البروميد، بينت التجارب المنجزة باستعمال المياه الطبيعية أن سرعة التفاعل في الماء المعدني الطبيعي وماء البحر تتحسن ولكن تبقى اقل من السرعة المتحصل عليها باستعمال الماء المقطر.

التفكك الفوق الصوتي للملون في وجود كميات مرتفعة للمحفز (ثاني اوكسيد التيتانيوم) يقلل من سرعة التفاعل. إضافة تراكيز مختلفة لثاني اكسيد التيتانيوم يحفز عملية إزالة المرمم الأخضر بالأكسدة الضوئية في وجود الموجات فوق البنفسجية (365 نانوميتر). كما أن الجمع بين الأشعة الفوق البنفسجية بحضور ثاني اكسيد التيتانيوم و الموجات فوق الصوتية يعطي نتائج متميزة لإزالة الملون.

الكلمات المفتاحية: الموجات فوق الصوتية، ملون قاعدي، المرمم الأخضر، تفكك، جذور الهيدروكسيل، جذور الديبروميد، ثاني اوكسيد التيتانيوم، المياه الطبيعية.

Résumé

L'onde ultrasonore, suite au phénomène de cavitation qu'elle engendre, est susceptible de dégrader, en solution aqueuse, des molécules organiques dissoutes rebelles aux méthodes classiques. Ce travail est consacré donc à l'étude du traitement des eaux contaminées par un colorant basique récalcitrant, le vert de malachite, par l'application d'ondes ultrasonores de haute fréquence (300 kHz).

La production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse est déterminée par les dosimétries KI et de 4-nitrophénol et par la réaction de Fricke. La production de peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration du vert de malachite. En revanche, en l'absence de substrat, la formation de peroxyde d'hydrogène est maximale car tous les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ se recombinent pour le former. La vitesse de dégradation du vert de malachite dépend de la concentration initiale du colorant, de la puissance acoustique et du pH. L'ajout du fer(II) améliore significativement la vitesse de dégradation du vert de malachite surtout pour les faibles concentrations du colorant.

L'addition des ions bromures améliore la dégradation sonochimique du colorant. L'ajout de sulfate de sodium et de chlorure de sodium n'a aucun effet significatif sur la dégradation. Par contre, l'ion bromure a montré un effet positif sur l'élimination sonochimique du vert de malachite. Aussi, en présence des ions bromures, la cinétique de dégradation du vert de malachite dans de l'eau distillée est plus rapide que celles obtenues dans les eaux naturelle et de mer.

Le procédé sonocatalytique est influencé par la quantité de dioxyde de titane ajoutée et il est inhibé pour des concentrations élevées en catalyseur. La dégradation photocatalytique du vert de malachite à 365 nm est plus rapide que l'oxydation photochimique seule. Une amélioration significative de la dégradation du colorant est obtenue par la combinaison des irradiations ultraviolettes et ultrasonores en présence de TiO_2 (sonophotocatalyse).

Mots-clés: Sonochimie, Vert de Malachite, Dégradation, Radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$), Radicaux $\text{Br}_2^{\bullet-}$, Matrices complexes, Dioxyde de titane.

Abstract

Sonochemical treatment is one of the recent advanced oxidation processes and proven to be effective for removing organic pollutants from aqueous streams and thus protecting environment. In this study, the removal of malachite green (MG), a cationic triphenylmethane dye, for water by 300 kHz ultrasound was investigated.

The production of oxidizing species by ultrasound was evaluated by potassium iodide dosimetry, 4-nitrophenol dosimetry and Fricke reaction. The rate of hydrogen peroxide formation decreases with increasing substrate concentration and reaches a minimum, followed by almost constant production rate for higher MG concentrations. The effects of operating parameters such as initial dye concentration, ultrasound power and initial pH on the sonochemical degradation were studied. In the presence of 10 mg/L Fe(II), the initial degradation rate of MG became 2 times larger for initial dye concentration of 5 mg/L and 1.5 times larger for initial substrate concentration of 10 mg/L, respectively.

The obtained results clearly demonstrated the considerable enhancement of sonochemical destruction of MG in the presence of bromide. No significant differences were observed in the presence of chloride and sulfate, excluding the salting-out effect. Addition of bromide to natural and sea waters induces a slight positive effect on MG degradation. In the absence of bromide, ultrasonic treatment for the removal of MG was promoted in complex matrices such as natural and sea waters.

The sonocatalytic treatment is influenced by the amount of titanium dioxide added and the process is inhibited by high concentrations of catalyst. The photocatalytic degradation of malachite green at 365 nm is faster than the photochemical oxidation alone. A significant improvement in the degradation of MG is obtained by the combination of ultraviolet and ultrasonic irradiations in the presence of TiO₂ (sonophotocatalysis).

Key-words: Sonochemistry, Degradation, Malachite green, Hydroxyl radicals (HO[•]), Dibromine radical anion, Complex matrices, Titanium dioxide.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	7
Liste des tableaux	10
Introduction générale	11
CHAPITRE I	
Etude bibliographique	
INTRODUCTION	14
I.1 COLORANTS	14
I.1.1 GENERALITES SUR LES COLORANTS	14
I.1.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS	15
I.1.2.1 Classification chimique	16
I.1.2.2 Classification tinctoriale	17
I.1.3 VERT DE MALACHITE	18
I.1.4 TRAITEMENT DES EFFLUENTS COLORÉS	19
I.2 PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POA)	21
I.2.1 Généralités	21
I.2.2 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA	23
I.3 ULTRASONS ET SONOCHIMIE	24
I.3.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ULTRASONS	25
I.3.1.1 Génération des ondes ultrasonores	26
I.3.1.1.1 Sifflet acoustique	27
I.3.1.1.2 Magnétostriction	27
I.3.1.1.3 Piézo-Électricité	27
I.3.2 CAVITATION ULTRASONORE	28
I.3.2.1 Définition	28
I.3.2.2 Dynamique d'une bulle de cavitation	28
I.3.2.2.1 Naissance	28
I.3.2.2.2 Croissance	29
I.3.2.2.3 Implosion et sonoluminescence	30
I.3.2.3 Seuil de cavitation	31
I.3.2.4 Théorie du "point chaud"	32
I.3.2.5 Effets microscopiques induits par la cavitation	33
I.3.2.5.1 Conditions de température et de pression	33
I.3.2.5.2 Ondes de choc et jets de liquide	34
I.3.2.6 Zones de réactivité sonochimique	34
I.3.3 EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS EN SOLUTION	36
I.3.3.1 Sonolyse de l'eau	36
I.3.3.2 Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté	38
I.3.4 EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS	38
I.3.4.1 Effets thermiques	38
I.3.4.2 Courants acoustiques	39
I.3.4.3 Geyser acoustique	39
I.3.4.4 Courant de microagitation (microstreaming)	39
I.3.5 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA SONOCHIMIE	39
I.3.5.1 Nature des gaz dissous	39
I.3.5.2 Fréquence	40
CONCLUSION	41
Références Bibliographiques	43

**CHAPITRE II
DEGRADATION SONOCHIMIQUE
DU VERT DE MALACHITE DANS L'EAU**

INTRODUCTION	51
II.1 MATERIEL ET METHODES	52
II.1.1 Réactifs	52
II.1.2 Appareillage	53
II.1.3 Méthodes	54
II.2 RESULTATS ET DISCUSSION	55
II.2.1 Caractérisation du réacteur ultrasonore	55
II.2.1.1 Méthode calorimétrique	55
II.2.1.2 Dosimétrie KI	57
II.2.1.3 Dosimétrie de Fricke	58
II.2.1.4 Dosimétrie de 4-nitrophénol	59
II.2.2 Dégradation du vert de malachite et formation de peroxyde d'hydrogène	60
II.2.3 Effet de la concentration initiale du colorant	64
II.2.4 Effet de la puissance	66
II.2.5 Effet du pH initial	68
II.2.6 Effet de l'addition de Fe(II)	71
CONCLUSION	73
Références Bibliographiques	74

**CHAPITRE III
INFLUENCE DES IONS BROMURES
SUR LA DEGRADATION
SONOCHIMIQUE DU VERT DE MALACHITE**

INTRODUCTION	79
III.1 MATERIEL ET METHODES	80
III.1.1 Réactifs	80
III.1.2 Méthodes	81
III.2 RESULTATS ET DISCUSSION	81
III.2.1 Effet des ions bromures sur la dégradation du vert de malachite à diverses concentrations en colorant	81
III.2.2. Effet des sels sur la dégradation du vert de malachite	84
III.2.3 Participation du radical $Br_2^{\cdot\cdot}$	85
III.2.4 Effet de l'addition de sels sur la dégradation du VM en présence des ions bromures	87
III.2.5 Effet d'une matrice naturelle sur la dégradation du VM en présence des ions bromures	89
CONCLUSION	91
Références Bibliographiques	93

**CHAPITRE IV
DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE ET SONO-
PHOTOCATALYTIQUE DU VERT DE MALACHITE
EN MILIEU AQUEUX**

INTRODUCTION	98
IV.1 MATERIEL ET METHODES	99
IV.1.1 Réactifs	99
IV.1.2 Appareillages	100
IV.2 RESULTATS ET DISCUSSION	101

IV.2.1 Sonocatalyse	101
IV.2.2 Photocatalyse	103
VI.2.3. Sonophotocatalyse	107
VI.2.3.1 Effet de la concentration du TiO ₂	107
VI.2.3.2 Effet du pH initial	110
CONCLUSION	111
Références Bibliographiques	113
Conclusion générale	114
ANNEXE	116
Publication 1	
Publication 2	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure I-1:** Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).
- Figure I-2:** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.
- Figure I-3:** Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance.
- Figure I-4:** Céramique de 300 kHz (vue de dessus).
- Figure I-5:** Dynamique d'une micro-bulle soumise aux ultrasons.
- Figure I-6:** Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore.
- Figure I-7:** Micro-crevasses à la surface d'une particule solide.
- Figure I-8:** Zones de réactivité sonochimique.

CHAPITRE II

- Figure II-1:** Schéma du sonoréacteur opérant à 300 kHz.
- Figure II-2:** Exemple de variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau.
- Figure II-3:** Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur.
- Figure II-4:** Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation.
- Figure II-5:** Formation de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke.
- Figure II-6:** Formation de 4-nitrocatéchol en fonction du temps d'irradiation de la solution de 4-nitrophénol.
- Figure II-7:** Dégradation sonochimique du VM et formation du peroxyde d'hydrogène en l'absence et en présence du colorant.
- Figure II-8:** Changement dans les spectres d'absorption UV-Vis au cours de la dégradation sonochimique du VM.
- Figure II-9:** Evolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du VM.
- Figure II-10:** Evolution de la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale du VM.

Figure II-11: Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique du VM.

Figure II-12: Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique du VM.

Figure II-13: Evolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction du pH initial.

Figure II-14: Evolution des nitrates et des nitrites durant la dégradation sonochimique du VM.

Figure II-15: L'effet du fer(II) sur la dégradation sonochimique du VM.

CHAPITRE III

Figure III-1(a): Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique de VM (5 mg/L).

Figure III-1(b): Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique de VM (10 mg/L).

Figure III-1(c): Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique de VM (2 mg/L).

Figure III-2: Effet des sels sur la dégradation sonochimique du VM.

Figure III-3: Influence de NaCl sur la dégradation sonochimique du VM en présence des ions bromures.

Figure III-4: Influence de NaHCO₃ sur la dégradation sonochimique du VM en présence des ions bromures.

Figure III-5: Dégradation sonochimique du VM en l'absence et en présence des ions bromures dans l'eau naturelle.

Figure III-6: Dégradation sonochimique du VM en l'absence et en présence des ions bromures dans l'eau de mer.

CHAPITRE IV

Figure IV-1: Schéma du réacteur US-UV.

Figure IV-2(a): Dégradation sonocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (2 mg/L).

Figure IV-2(b): Dégradation sonocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (5 mg/L).

Figure IV-2(c): Dégradation sonocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (10 mg/L).

Figure IV-3: Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO₂.

Figure IV-4(a): Dégradation photocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (2 mg/L).

Figure IV-4(b): Dégradation photocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (5 mg/L).

Figure IV-4(c): Dégradation photocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (10 mg/L).

Figure VI-5(a): Dégradation sonophotocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (2 mg/L).

Figure VI-5(b): Dégradation sonophotocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (5 mg/L).

Figure VI-5(c): Dégradation sonophotocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (10 mg/L).

Figure VI-6: Effet de pH sur la dégradation sonophotocatalytique du VM (2 mg/L).

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Tableau I-2 :Classification chimique des colorants

Tableau I-3 :Classification tinctoriale des colorants

Tableau I-4 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.

Tableau I-5 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.

Tableau I-6 : Principaux avantages et inconvénients des POA.

Tableau I-7 : Classification des procédés d'oxydations avancés.

INTRODUCTION

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit la substance la plus présente sur notre planète, elle n'est constituée qu'à hauteur de 2,53% d'eau douce, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 de cette eau douce sont en outre immobilisés dans les glaciers et les neiges.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Depuis quelques années, des efforts sont déployés pour le développement de procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage de l'eau dans les procédés existants, la modernisation des systèmes d'exploitation, etc. Malheureusement, on estime qu'encre à l'heure actuelle la grande majorité des eaux polluées ne sont pas acheminées vers une station d'épuration, mais évacuée dans le milieu naturel.

Le traitement biologique, technique largement appliquée pour la dépollution des eaux en zones urbaines ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent pour la plupart des composés organiques nonbiodégradables et/ou bactéricides et pour la plupart persistant. C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancés (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) à température ambiante.

La sonochimie, une des techniques récentes d'oxydation avancées, est basée sur le phénomène de cavitation généré par des ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux. En effet, lorsqu'une onde de pression périodique est appliquée à un liquide, il y a création et évolution de bulles de cavitation. Soumises aux fluctuations de pression, ces bulles vont croître puis s'effondrer brutalement. La durée de l'effondrement de ces cavités est de l'ordre de 1 μs . Au stade final de l'implosion de la bulle, la température atteint plusieurs milliers de degré et la pression plusieurs centaines d'atmosphère; la bulle se

comporte alors comme un réacteur multifonctions. Des radicaux (HO^\bullet , H^\bullet , HOO^\bullet), issus de la sonolyse de l'eau, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution (polluants hydrophiles et non volatils).

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité des ultrasons de haute fréquence sur la dégradation d'un contaminant biorécalcitrant modèle, le vert de malachite, qui est un colorant triarylméthane, largement utilisé dans l'industrie de l'aquaculture en tant que biocide, ainsi que dans les industries de textile et du papier.

Ce travail comporte 4 chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants industriels et leurs classifications, leurs effets sur l'environnement, aux procédés d'oxydation avancés et aux effets induits par le passage des ondes ultrasonores dans un liquide à travers le phénomène de cavitation.

Dans le second chapitre, la méthode calorimétrique et quatre méthodes dosimétriques (oxydation de KI, dégradation du 4-nitrophénol, réaction de Fricke et production de H_2O_2) sont utilisées pour caractériser le sonoréacteur opérant à une fréquence de 300 kHz. De plus, l'influence de différents paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique, le pH initial et l'ajout de fer(II) sur la destruction sonochimique du vert de malachite est étudiée.

Le troisième chapitre de ce mémoire de thèse examine l'influence des ions bromures sur la dégradation sonochimique du vert de malachite en l'absence et en présence de différents additifs tels que les chlorures et les hydrogénocarbonates. Aussi, le traitement sonochimique en présence des ions bromures est évalué dans des matrices complexes comme les eaux naturelle et de mer.

Le dernier chapitre a pour but d'étudier et de comparer la dégradation du vert de malachite par divers procédés innovants d'oxydation à savoir la sonolyse, la photocatalyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

INTRODUCTION

Cette revue bibliographique est consacrée à la présentation des colorants, aux procédés de traitement des effluents chargés en colorant et aux procédés d'oxydation avancés qui sont tous basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très fort ; le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). L'accent est mis sur la sonochimie. Les classifications et les principales propriétés des colorants ainsi que leurs importantes utilisations sont présentées. Les effets d'une contamination des eaux par les colorants ainsi que les procédés de traitement des effluents chargés en colorants sont également revus. La définition et le principe de base des procédés avancés d'oxydation, qui sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante, sont révisés. Aussi, les ultrasons et les effets qu'ils induisent à travers le phénomène de cavitation sont également présentés.

1.1 COLORANTS

1.1.1 GENERALITES SUR LES COLORANTS

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le Tableau I-1 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux

de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [1].

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [2].

1.1.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1.2.1 Classification chimique

Le classement selon la structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I-2). Selon la classification chimique, les principaux groupes sont regroupés dans le Tableau I-2.

Tableau I.2: Classification chimique des colorants [3,4].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc...; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau ...etc.
Antraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'antracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage;
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donateurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

I.1.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [2]. Les principaux groupes de cette classification sont rassemblés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Classification tinctoriale des colorants [3-6].

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

I.1.3 VERT DE MALACHITE

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert (Figure I-1 et Tableau I-4). Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert de malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [7].

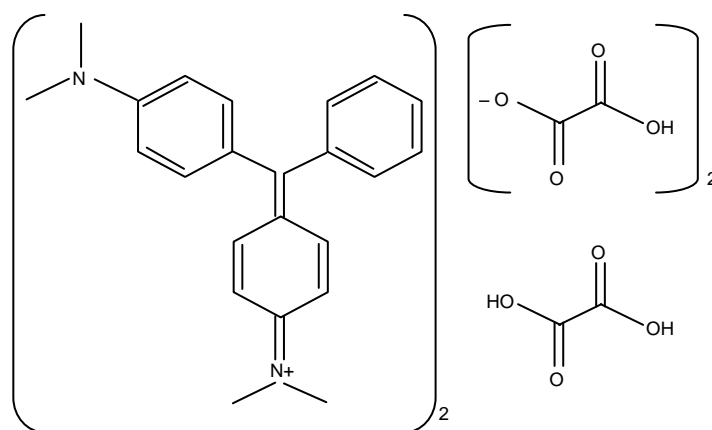


Figure I-1: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).

Fernandes *et al.* [8], Rao [9] et Culp *et al.* [10] ont établi que le vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement toxique pour les mammifères. Il fait partie de la famille des

triphénylméthanés, qui sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [11–15].

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [16] ou levure [17,18]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [15]. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [10]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [19]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [20]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

Tableau I-4 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.

Formule brute		Propriétés physiques	
Nom	$C_{50}H_{52}N_4O_8 \cdot C_2H_2O_4$	Masse molaire	929 g/mol
Numéro CAS	[2437-29-8]	pKa	6,9
Apparence	cristaux verts foncés	Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)

1.1.4 TRAITEMENT DES EFFLUENTS COLORÉS

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus au moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surface à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage ...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [22,23], se divisent en trois types :

➤ **Physique**

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération,

➤ **Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions,

➤ **Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie,

La présence d'une matière organique non-biodégradable rend impossible l'élimination de la pollution organique résiduelle. Dans ce cas, de nouvelles techniques ont été développées dans ce sens (oxydation des matières récalcitrantes aux traitements biologiques et chimiques). Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [24,25]. Les POA peuvent intervenir comme post traitement après le traitement physicochimique et avant l'épuration biologique.

I.2 PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POA)

I.2.1 Généralités

Les techniques d'oxydation avancées sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

L'ensemble des POA est basé sur la génération *in situ* des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 V (Tableau I-5). Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant.

Tableau I-5 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [26].

Oxydant (pH=0)	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
$\cdot\text{OH}$	2,8
$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$	2,55
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$\text{HO}_2\cdot$	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Pour une application à large échelle, le coût élevé des réactifs utilisés est un facteur limitant. La charge polluante de l'effluent constitue aussi un handicap pour l'utilisation de ces techniques. Ainsi, pour des concentrations en carbone organique supérieures à 10 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des POA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent. Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, l'ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- (2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\cdot OH$.
- (3) La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- (4) La radiolyse : des espèces telles que $\cdot OH$, $H\cdot$ et e_{aq}^- sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- (5) Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau) [3].
- (6) La sonolyse: elle s'appuie sur le phénomène de cavitation générée par des ondes ultrasonores et apparaît adaptée au traitement de la pollution organique [27].

Les principaux avantages et inconvénients des POA sont rassemblés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Principaux avantages et inconvénients des POA [24].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Production <i>in situ</i> de radicaux réactifs ➤ Pas ou peu de produits chimiques utilisés ➤ Minéralisation des polluants ➤ Dégradation rapide 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Procédés émergents ➤ Problèmes économiques ➤ Contraintes techniques ➤ Non adapté au traitement de grands volumes

1.2.2 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire $\cdot\text{OH}$ par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [25]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 10 g/L peuvent être traités par ces techniques, car des valeurs élevées de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la Figure I-2.

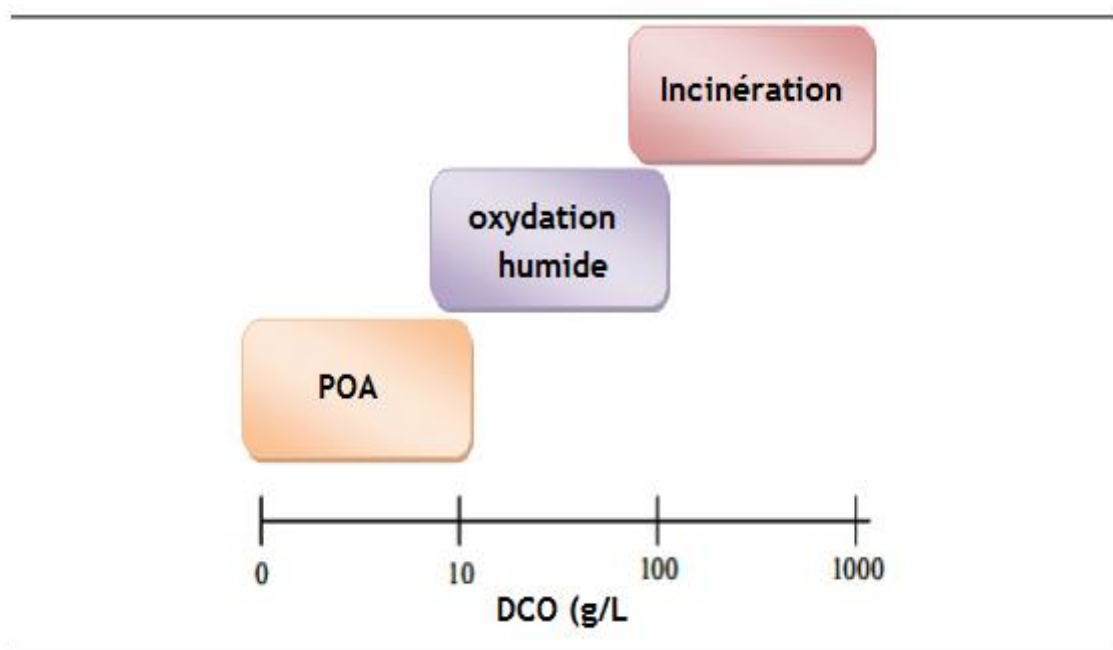


Figure I-2 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [25].

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimique, photochimique, biologique ou électrochimique. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est présentée dans le Tableau I-7.

Tableau 1-7 : Classification des procédés d'oxydation avancés.

$H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{3+})$	Fenton
$H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{3+})/UV$	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
$TiO_2/UV/O_2$	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2/UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie

1.3 ULTRASONS ET SONOCHIMIE

La sonochimie est l'étude des réactions chimiques dont l'origine est due à la présence d'ondes sonores qui causent la cavitation. Bien que connus depuis plus de 60 ans, les ultrasons n'ont pas attiré de façon significative les chimistes, notamment ceux qui travaillent dans le domaine des synthèses. L'intérêt n'a été réellement suscité que depuis le début des années 70 et s'est considérablement développé. Avec l'arrivée d'appareils de source d'ultrasons moins coûteux, l'application de la sonochimie est exploitée dans un domaine de réaction de plus en plus large [26].

Les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique, en chimie des polymères, ou en catalyse [27, 28,29]. En fait, de nombreuses études ont également été réalisées sur la dégradation ou la destruction de composés organiques lorsque ceux-ci sont soumis à un champ ultrasonore. La dégradation de nombreux produits organiques (benzène, toluène, phénol,...) [30,31], notamment des composés chlorés (CCl_4 , chlorobenzène, dichlorobenzène, 2-,3- et 4-chlorophénols, pentachlorophénol,...) [32-36] ou nitrés (4-nitrophénol, 2,4-dinitrophenol,...) [37,38] a ainsi été étudiée.

De tous les phénomènes observés lors du passage d'une onde acoustique intense au travers d'un liquide, la cavitation est probablement le plus connu mais le moins compris. La notion de cavitation est basée sur la formation, la croissance et l'implosion de bulles ou cavités au sein d'un liquide. Cette implosion qui a lieu sous certaines conditions, produit une très forte chaleur et une très forte pression et des

radicaux très réactifs. Ce phénomène peut donc être une très importante source de réactions physico-chimiques [26]. Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels, sont aussi capables d'oxyder la majorité des composés organiques [39].

1.3.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ULTRASONS

Le spectre sonore est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de l'onde émise [40] :

- les infrasons dont la fréquence est comprise entre 0 et 16 Hz ;
- les sons audibles dont la fréquence est comprise entre 16 Hz et 16 kHz ;
- les ultrasons dont la fréquence est comprise entre 16 kHz et 10 MHz
- les hypersons dont la fréquence est supérieure à 10 MHz ;

Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence.

Les ultrasons peuvent se classer en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence [41–45] et de leur puissance [41,44] (Figure I-3). Ainsi, les ultrasons de basse fréquence se situent entre 20 et 100 kHz, les ultrasons de haute fréquence entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très haute fréquence entre 1 et 10 MHz. Il est également possible de distinguer entre les ultrasons de faible puissance et les ultrasons de puissance.

Dans la gamme des ultrasons de puissance, l'effet recherché est une modification du milieu principalement grâce à la cavitation : cette modification peut être physique (décapage, dégazage) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres) [42,45,46]. Cette dernière application est nommée sonochimie. C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés, l'exemple le plus connu et le plus utilisé est le nettoyage par ultrasons fonctionnant à des fréquences inférieures à 50 kHz [42,43]. Cependant, il n'est pas rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au mégahertz [42,47].

		16 Hz	16 kHz	100 kHz	1 MHz	10 MHz
			Basse fréquence	Haute fréquence	Très haute fréquence	
			Ultrasons de puissance		Ultrasons de faible puissance	
infrasons	Sons audibles	Ultrasons				Hypersons

Figure I-3 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance [41, 42].

Contrairement au cas précédent, les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance (ultrasons de diagnostic) ne génèrent pas des modifications physicochimiques des milieux qu'ils traversent. Le but est d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore (absorption par le milieu, réflexion, transmission,...). Ils sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics et dans les contrôles non destructifs [41,42–47]. Cette catégorie des ultrasons est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions.

1.3.1.1 Génération des ondes ultrasonores

Un dispositif produisant des ultrasons est communément appelé transducteur (Figure I-4). La technologie des transducteurs est actuellement basée sur des générateurs électriques. On utilise les propriétés des matériaux piézoélectriques pour convertir l'énergie électrique en énergie mécanique ultrasonore [40]. Pour fournir une onde ultrasonore, il faut fournir au transducteur une tension électrique de fréquence égale à sa fréquence de résonance. Il existe trois grands types de transducteurs.

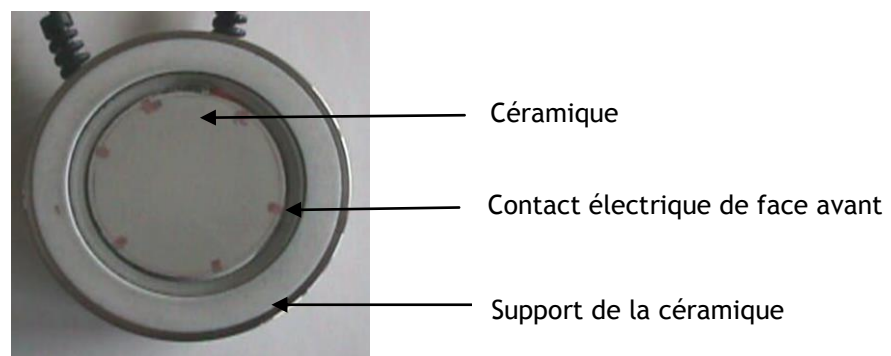


Figure I-4 : Céramique de 300 kHz (vue de dessus).

1.3.1.1.1 Sifflet acoustique

Il est inspiré du sifflet pour chiens. Une version, dans laquelle un jet de liquide à grande vitesse s'impacte sur une lame vibrante, est utilisée, notamment pour réaliser des opérations d'homogénéisation de mélanges. Ce procédé n'est toutefois pas utilisé en sonochimie [15].

1.3.1.1.2 Magnétostriction

Elle consiste à utiliser la modification de forme d'un alliage métallique sous l'effet d'un champ magnétique, et constitue une voie pour la production d'ultrasons de très forte puissance. Elle reste limitée aux fréquences ne dépassant pas 70 kHz et n'est guère utilisée en sonochimie. L'application majeure actuelle est le sonar [40].

1.3.1.1.3 Piézo-Électricité

Les transducteurs piézoélectriques utilisent l'effet piézoélectrique inverse de monocristaux naturels ou synthétiques (comme le quartz) ou de céramiques en titanate de baryum ou titano-zirconate de plomb (PZT) de formule chimique $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$, qui sont fortement piézoélectriques et facilement usinables. Ils se présentent le plus souvent sous la forme d'un disque, d'une plaque ou d'un anneau sur les faces desquels sont fixées deux électrodes métallisées. Lorsqu'une tension électrique est appliquée à ces deux électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique. L'épaisseur de la céramique augmente si le champ électrique appliqué est dans le même sens que le champ électrique de polarisation de la céramique. Si l'on renverse le sens du champ électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression. Inversement, en appliquant une force sur le matériau, une tension apparaît aux bornes des électrodes, permettant de créer ainsi des détecteurs.

Les amplitudes de déplacement, ou vibrations, des céramiques sont très faibles, d'environ quelques micromètres. Les céramiques ne sont que très rarement utilisées seules. Classiquement, la céramique est collée ou bridée sur une masse (et parfois une contre masse) en métal ou en verre afin de l'isoler du milieu liquide dans lequel sont transmis les ultrasons. Le transducteur, constitué de cet assemblage, développe un déplacement maximal à certaines fréquences particulières qui dépendent de sa

géométrie. Ces fréquences sont appelées fréquences de résonance. L'utilisation des transducteurs est généralement limitée à ces fréquences particulières, qui minimisent les pertes d'énergie. Pour fournir une onde ultrasonore, il suffit donc de fournir au transducteur une tension électrique de fréquence égale à sa fréquence de résonance. Un générateur électrique doit être utilisé pour transformer la tension du secteur (220 V - 50/60 Hz) en une tension alternative à la fréquence de résonance du système (par exemple 1000 V - 20 kHz). Un contrôle permanent des conditions de résonance est nécessaire pour corriger les déviations entre la fréquence fournie par le générateur électronique et la fréquence de résonance du transducteur, afin d'éviter une mauvaise transmission de la puissance. Les rendements de conversion de l'énergie électrique fournie au générateur en énergie acoustique transmise au milieu sont actuellement proches de 30 à 40 % dans le meilleur des cas et leur optimisation représente un enjeu technologique important pour le développement à l'échelle industrielle d'application potentielle mettant en œuvre les ultrasons [40].

1.3.2 CAVITATION ULTRASONORE

1.3.2.1 Définition

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide est rompue et des microbulles se forment [39]. La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion ou effondrement.

1.3.2.2 Dynamique d'une bulle de cavitation

1.3.2.2.1 Naissance

La propagation d'une onde dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de mégapascals. Blake [49] a établi un modèle basé sur les forces statiques en présence. Il détermine l'amplitude acoustique minimale, appelée pression acoustique critique ou seuil de Blake, pour générer une bulle de cavitation au sein d'un liquide pur. Dans

ces conditions, la cavitation semble difficile à générer. C'est grâce aux impuretés présentes dans le liquide qu'elle apparaît. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous, appelés nucléi, qui favorisent l'apparition de la cavitation à des tensions plus faibles.

1.3.2.2 Croissance

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

Selon Crum [50], 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 de diffusion 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 (Figure I-5).

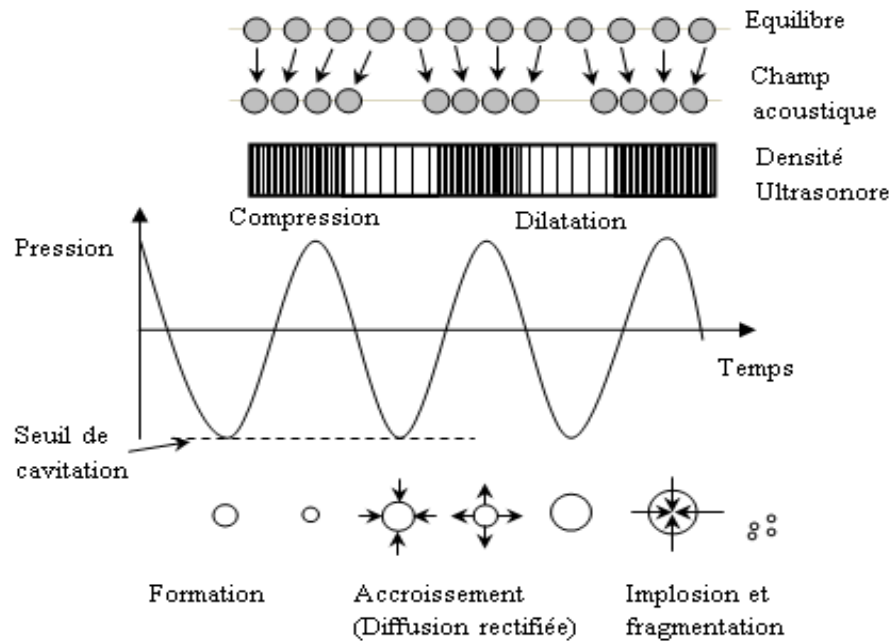


Figure I-5 : Dynamique d'une micro-bulle soumise aux ultrasons.

1.3.2.2.3 Implosion et sonoluminescence

Sous l'action de la pression, les bulles transitoires s'effondrent brusquement. La bulle de cavitation libère alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Quelques auteurs ont entrepris l'observation de la dynamique d'une bulle de cavitation. Lauterborn [51] a observé les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. Plus récemment, Putterman [52] 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 I-6). Initialement de quelques micromètres, le rayon de la bulle croît jusqu'à 45 μm puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle implose sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.

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.* [53] qui étudient la cavitation stable d'une bulle d'air dans l'eau, la durée du flash lumineux serait inférieure 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.

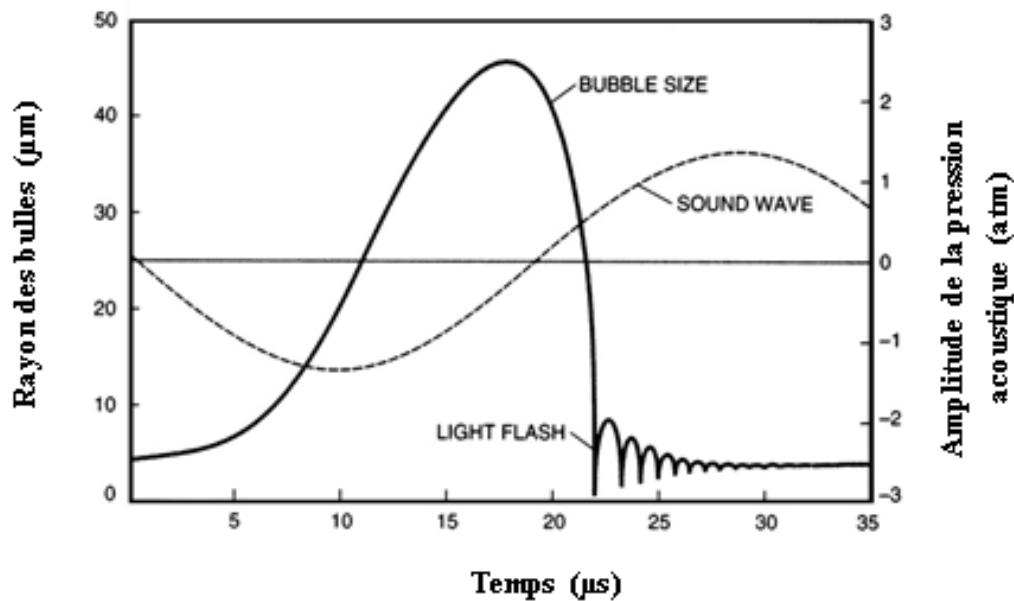


Figure I-6: Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz) [52].

1.3.2.3 Seuil de cavitation

La pression acoustique ou l'intensité minimale indispensable pour provoquer le phénomène de cavitation est désignée sous le terme de seuil de cavitation [27, 55,56, 58,61]. Dans l'eau, il a été estimé à une valeur voisine de 1500 atm [27]. En pratique, la cavitation se produit 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 [27]. 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 [41]. De même, la présence de particules solides, de poussières, et plus précisément de microbulles de gaz ou de vapeurs piégés dans les micro-crevasses à la surface de ces particules solides et poussières, abaissent également la valeur du seuil de cavitation et favorisent le phénomène [27]. Lors de la phase de dilatation de l'onde acoustique, lorsque la pression régnant au sein du liquide diminue, l'interface gaz-liquide devient progressivement plus convexe, l'angle de contact avec le solide diminue jusqu'à ce que, pour une pression suffisamment basse, une bulle se détache de la surface du solide (Figure I-7) [2].

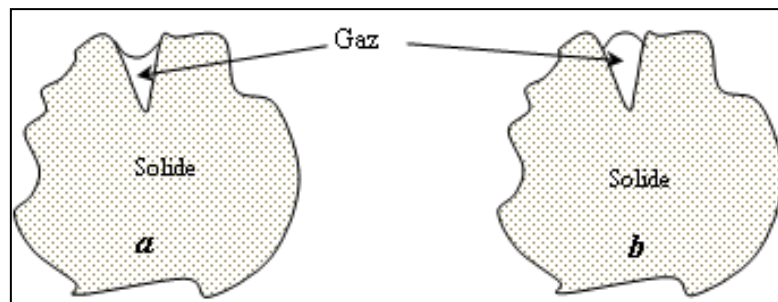


Figure I-7: Micro-crevasses à la surface d'une particule solide [61]

(a) en phase de compression, (b) en phase de dilatation.

En revanche, plus un liquide sera visqueux, c'est-à-dire plus les forces de cohésion du liquide seront importantes, plus la valeur du seuil de cavitation sera élevée. De même, lorsque la fréquence de l'onde sonore augmente, la production des bulles de cavitation devient plus difficile à induire et des intensités d'autant plus élevées seront nécessaires pour provoquer le phénomène [27,54,55,60]. Conjointement, ce seuil de cavitation varie en fonction de la nature du gaz saturant la solution [27].

Le seuil de cavitation est également sensible à la température. En général, la limite du seuil augmente lorsque la température décroît [55,27]. Ceci peut résulter soit d'une augmentation de la tension de surface du liquide ou d'une augmentation de la viscosité du liquide lorsque la température diminue, soit d'une diminution de la tension de vapeur du liquide [55,27]. Dans de nombreux cas, la tension de surface d'un liquide varie de façon inversement proportionnelle à la température. Parallèlement, la tension de vapeur augmente rapidement avec l'élévation de la température. Par conséquent, des intensités d'autant plus faibles suffiront à réaliser la cavitation dans les liquides à pression de vapeur élevée ou à faible tension de surface [27,54,57,58].

1.3.2.4 Théorie du "point chaud"

Selon cette théorie, l'implosion de la bulle de cavitation correspondrait à une brutale compression qui, en concentrant l'énergie acoustique, conduirait à des températures et des pressions très élevées à l'intérieur de la bulle. Le modèle établi sur la base de ces hypothèses par Nolting et Neppiras [41,61,62] permet d'estimer la pression et la température maximale à plusieurs dizaines de mégapascals et plusieurs milliers de Kelvin. Le temps d'implosion serait quant à lui de l'ordre de la

microseconde. Le modèle établi par Flint et Suslick [41,63] a pour objet 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 recombinaison électron-molécule ionisée dont le spectre d'émission se situe dans le visible [41, 61, 64]. Roth et Gloersen [65] montrent aussi que la recombinaison de deux atomes de xénon et le retour de la molécule à l'état fondamental est également suivi d'une émission lumineuse. Finkelburg [66] estime qu'il y a une grande probabilité pour que cette recombinaison s'accompagne d'une émission de la lumière mais selon Griffing et Sette [67], il est peu probable que la sonoluminescence soit due à la recombinaison de radicaux.

Il existe une autre théorie qui est la théorie électrique proposée par Margilus mais elle a été abandonnée.

1.3.2.5 Effets microscopiques induits par la cavitation

1.3.2.5.1 Conditions de température et de pression

L'implosion des bulles engendre des conditions locales de température et de pression très élevées. Très difficile voire quasiment impossible à mesurer expérimentalement, certains auteurs ont néanmoins tenté de les estimer en se basant sur des cas particuliers. Deux démarches expérimentales permettent de déterminer les températures régnant au sein de la bulle lors de son implosion.

La première est d'utiliser le spectre d'émission de sonoluminescence pour mesurer l'énergie des photons émis et en déduire les températures associées. C'est ce que réalisent Flint et Suslick [41,63] en examinant le spectre d'émission de bulles d'argon dans de l'huile de silicone. En modélisant la molécule d'argon de manière à représenter ses énergies de vibration et de rotation, ils montrent qu'il est possible d'en déduire les énergies de transition de la molécule et estiment la température de cavitation à 5000 K. Ces résultats sont controversés par Hiller [41,53] qui étudie la cavitation d'une bulle d'air dans l'eau et détermine une température de plus de 40000 K à l'intérieur de la cavité au moment de l'implosion. Ces énormes variations d'une étude à l'autre peuvent s'expliquer par des conditions expérimentales très

différentes. En effet, Flint et Suslick [41,63] étudient une multitude de bulles d'argon dans de la silicone alors que Hiller s'est intéressé à une bulle unique d'air dans de l'eau. Crum [41,50] explique qu'il existe plusieurs types de sonoluminescence qui dépendent des conditions opératoires et vont donner lieu à des spectres d'émission lumineuse et des températures sensiblement différentes. Par exemple, dans le cas d'une multitude de bulles, leur proximité engendrerait une compression dissymétrique provoquant l'intrusion de liquide au sein des cavités. La lumière émise serait alors caractéristique à la fois du gaz et du liquide présents dans la bulle qui seraient échauffés simultanément lors de l'implosion. La dissymétrie lors de l'implosion participerait également à l'abaissement de la température finale. Dans le cas d'une bulle unique de cavitation, l'implosion serait symétrique, l'élévation de la température beaucoup plus importante et l'émission de lumière uniquement caractéristique du gaz présent à l'intérieur de la bulle.

La deuxième technique destinée à estimer la température au moment de l'implosion consiste à utiliser les constantes de vitesse de disparition de composés organiques susceptibles de réagir dans la bulle. En assimilant la réaction sonochimique à une réaction de type pyrolytique, il est alors possible d'en déduire les températures de réaction et de ce fait, la température au sein de la bulle. Suslick [41,68] étudie du décane et estime par cette méthode la température régnant au sein de la cavité à 5200 K.

1.3.2.5.2 Ondes de choc et jets de liquide

L'implosion de la bulle donne également lieu à des ondes de choc violentes et des jets de liquide générant un phénomène d'érosion très utilisé dans les procédés de nettoyage. Les ondes de choc produites sont estimées à plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de méga-pascals [41,68,69] et les vitesses des jets de liquide sont susceptibles de dépasser $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [41,58]. Ces jets de liquide et ces ondes de choc génèrent un micromélange très important [41,70–73].

1.3.2.6 Zones de réactivité sonochimique

L'interaction des ultrasons avec la matière à travers le phénomène de cavitation permet d'accéder à des énergies non disponibles par les méthodes usuelles (chauffage, modifications de pression, interaction photon-matière,...). Le solvant ou

les autres espèces présentes dans la bulle vont se dissocier pour donner d'autres espèces très réactives, généralement des radicaux, qui induisent un certains nombres de réactions chimiques. D'après la théorie du point chaud, il apparaît lors de l'implosion, trois zones de réactivité chimique distinctes (Figure I-8) [27-31,55]:

- a. L'intérieur de la bulle renfermant les gaz et les vapeurs. Dans cette zone, règnent des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 500 bars (voire 1000 bars [74]) suite à l'implosion des bulles [55]. Il en résulte la formation de radicaux et d'atomes et une chimie radicalaire en phase gazeuse.
- b. Une zone à l'interface gaz/liquide où l'implosion génère des températures de l'ordre de 2000 K [77] et une onde de choc. Il s'y déroule une chimie radicalaire en solution ainsi que des réactions de décompositions thermiques.
- c. Le volume de la solution qui n'est pratiquement pas affecté. Seule une élévation de température de quelques degrés traduisant la dispersion de la majeure partie de l'énergie sous forme de chaleur s'y produit. Ce phénomène est utilisé pour quantifier l'intensité ultrasonore transmise à la solution.

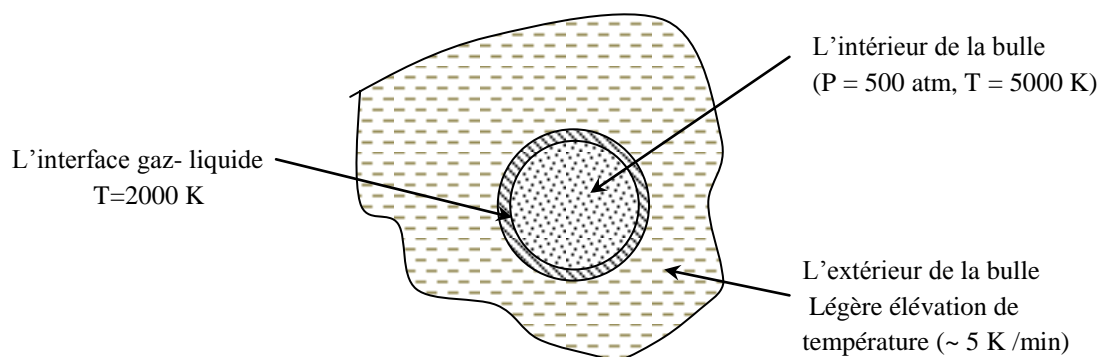


Figure I-8 : Zones de réactivité sonochimique [74-76].

Les conditions extrêmes de température et de pression générées lors de l'implosion des bulles de cavitation créent un environnement chimique exceptionnel qui favorise des réactions chimiques inhabituelles à température et pression ambiantes [27].

En conclusion, il faut noter que le phénomène de cavitation qui conduit à l'implosion des bulles est la cause d'un effet chimique. Toutefois, il faut souligner qu'un effet de cavitation maximum ne conduira pas forcément à un effet chimique maximum. En effet, la réaction chimique primordiale concerne la quantité de matière

dans l'environnement de la bulle, à l'intérieur ou à l'interface [27]. Ensuite, ce sont les produits issus de cette réaction primordiale qui donneront lieu à la sonochimie.

1.3.3 EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS DANS L'EAU

Dans l'eau, qui est le milieu le plus étudié en sonochimie, la transmission d'une onde ultrasonore induit la formation d'espèces radicalaires telles que HO[•] et H[•] et des espèces moléculaires comme H₂O₂, H₂ et O₂ [32,78, 79]. Lorsque des solutés sont présents en solution aqueuse, soit le soluté peut réagir directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse), soit il peut réagir avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO[•] par exemple), soit avec les produits de recombinaison de ces radicaux (H₂O₂ par exemple).

1.3.3.1 Sonolyse de l'eau

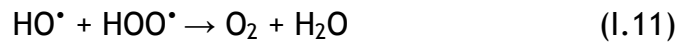
L'effet des ultrasons sur l'eau est très largement décrit dans la littérature [27, 55, 74,75, 80-82]. Ainsi, sous atmosphère d'oxygène, il est connu que la transmission d'une onde ultrasonore dans l'eau conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène H₂O₂, d'hydrogène moléculaire (H₂) et de faibles quantités d'oxygène moléculaire (O₂) [60, 74, 77-79]. Le mécanisme généralement admis pour rendre compte de la formation de ces produits comporte une première étape de décomposition homolytique des molécules d'eau et d'oxygène dans les bulles de cavitation sous l'effet des hautes températures développées. Les radicaux HO[•], H[•] et HOO[•] ainsi que les atomes d'oxygène (O) sont alors formés (Réactions I.1 à I.4) [27,55]:



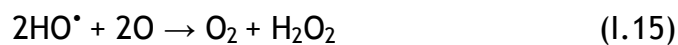
La capture des radicaux H[•] par les atomes et les molécules d'oxygène dans la bulle et à la surface mène à une augmentation de la concentration des radicaux HO[•] et HOO[•] (Réactions I.5 à I.7) [78]:



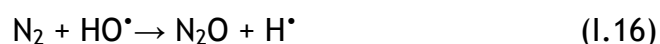
La majorité de ces radicaux va se combiner en phase gazeuse, c'est-à-dire à l'intérieur de la bulle, pour reformer l'eau, l'oxygène et les atomes d'oxygène (Réactions I.8 à I.11) [77,79]:



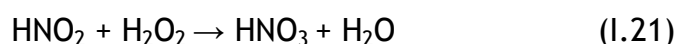
Il a été estimé qu'environ 90% des radicaux générés initialement vont se combiner à l'interface de la bulle de cavitation [83]. Les radicaux se trouvent alors refroidis et forment par combinaison les produits finaux: H_2 et H_2O_2 (Réactions I.12 à I.15). La fraction restante des radicaux formés peut diffuser vers la solution [77].



Lorsque de l'eau est irradiée en présence d'air, il se forme, en plus de H_2 , H_2O_2 et O_2 , de l'acide nitrique HNO_3 et de l'acide nitreux HNO_2 [60,71,79,82,84]. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces produits comporte une première étape d'oxydation de l'azote moléculaire N_2 par les radicaux HO^\bullet et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions I.16 à I.19) [79]:



L'oxydation du NO par les radicaux HO^\bullet et les atomes d'oxygène (O) conduit à la formation de l'acide nitreux HNO_2 (Réaction I.20) qui à son tour va être oxydé par le H_2O_2 pour produire de l'acide nitrique (Réaction I.21) [77, 82,84]:



1.3.3.2 Sonolyse d'une solution aqueuse renfermant un soluté

Les radicaux présents majoritairement à l'intérieur de la bulle de cavitation sont très réactifs, présentent des durées de vie très brèves et vont conduire principalement à toute une chimie radicalaire à l'intérieur et à la surface de la bulle durant son implosion. Il est admis donc qu'en présence de solutés des réactions chimiques peuvent se dérouler dans la bulle de cavitation ou dans son voisinage très proche [28,55]. Il faudra donc considérer deux cas [28,60, 77]:

Les solutés qui ne sont pas volatils et qui ne peuvent pas entrer dans la bulle de cavitation. Dans ce cas, ces composés sont oxydés à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution par l'intermédiaire des radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO^{\bullet} , H^{\bullet}) ainsi que l'oxydation par les atomes d'oxygène provenant de la dissociation du dioxygène.

Les solutés qui sont volatils et pénètrent dans la bulle de cavitation. Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle sont pyrolysés par la haute température générée lors de l'implosion.

1.3.4 EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation [41].

1.3.4.1 Effets thermiques

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution [41].

1.3.4.2 Courants acoustiques

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'œil nu[41].

1.3.4.3 Geysers acoustiques

L'onde ultrasonore exerce une force sur la source qui l'émet et sur tout objet disposé dans le champ. Elle résulte de la différence des densités d'énergie de part et d'autre d'une surface de séparation. Cette force de radiation, si l'intensité de l'onde est suffisante, se concrétise à l'interface liquide-atmosphère par le soulèvement de la surface formant le geysers acoustique. Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébuliseurs ultrasonores [41].

1.3.4.4 Courant de microagitation (microstreaming)

Le courant de microagitation (souvent appelé *microstreaming*) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de sources vibrantes. Il n'est pas lié à l'atténuation spatiale mais aux forces de friction qui s'appliquent entre une frontière et un milieu vibrant. Le courant de microagitation engendré par les bulles présente un grand intérêt ; Luche [86] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques.

1.3.5 INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA SONOCHIMIE

La traduction quantitative en termes chimiques du phénomène de cavitation fait actuellement l'objet de nombreuses études souvent contradictoires. Il est toutefois possible de dégager au moins quelques paramètres pour lesquels les travaux sont mieux acceptés chez les sonochimistes [27].

1.3.5.1 Nature des gaz dissous

Les effets sonochimiques sont d'autant plus marqués que le gaz emprisonné présente un rapport de chaleurs massiques (C_p/C_v) élevé [55,74,87]. C'est pourquoi les gaz monoatomiques (He, Ar, Ne) sont utilisés préférentiellement aux gaz diatomiques (N_2 , O_2 , air) [37,55,88]. Les effets sonochimiques dépendent également de la conductivité thermique des gaz. Plus la conductivité thermique du gaz est élevée, plus la quantité de chaleur, formée dans les bulles suite à l'implosion, est dissipée

facilement dans le liquide environnant, diminuant ainsi la température T_{\max} disponible [27,55,84]. Cependant, aucune corrélation stricte entre la conductivité thermique des gaz et leurs effets sonochimiques n'a encore été établie. De plus, l'augmentation de la quantité de gaz dissous dans les liquides permet d'abaisser le seuil de cavitation, mais parallèlement, cela diminue l'intensité de l'onde de choc libérée lors de l'implosion des bulles. Il est fort probable que l'utilisation de gaz de solubilité élevée contribuera également à diminuer à la fois le seuil et l'intensité de cavitation [55,84]. Plus le gaz est soluble dans le milieu, plus la quantité qui pénètre dans les cavités est importante et moins l'onde de choc créée par implosion est intense. Par ailleurs, plus le gaz est soluble, plus il va se dissoudre dans le milieu au cours de la phase de compression du cycle acoustique, influant ainsi l'intensité de l'implosion [27].

Enfin, certains gaz, notamment les gaz polyatomiques (N_2 , O_2 ,...), peuvent d'une part réagir directement avec les radicaux créés dans le milieu [84] et, d'autre part, être partiellement dissociés dans les bulles de cavitation au moment de l'implosion pour donner naissance à d'autres espèces réactives [89]: ils sont alors chimiquement actifs.

1.3.5.2 Fréquence

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

Toutefois, des études récentes tendent à mettre en évidence un effet de fréquence sur quelques réactions sonochimiques. Ainsi, Entezari et Kruus [90] ont montré que la vitesse d'oxydation des ions iodure en iode est environ deux fois plus élevée à 900 kHz qu'à 20 kHz. Entezari *et al.* [91] ont montré que les rendements d'oxydation du phénol et les rendements de formation de H_2O_2 dans l'eau sont nettement plus élevés pour une fréquence de 500 kHz que pour une fréquence de 20 kHz. Pétrier *et al.* [31] ont montré que la vitesse de dégradation du phénol dans l'eau est 6 à 7 fois plus élevée à 487 kHz qu'à 20 kHz. De même, pour des fréquences de 20,

200, 500 et 800 kHz, la vitesse de formation de H_2O_2 ainsi que la dégradation du phénol dans l'eau sont maximales pour une fréquence de 200 kHz [81]. Récemment, Kidak et Ince [82] ont montré que, pour des fréquences de 20, 300 et 520 kHz, la dégradation du phénol est maximale à 300 kHz.

Malheureusement, de telles études sont encore trop ponctuelles pour en tirer des lois générales décrivant l'effet réel de la fréquence sur les réactions sonochimiques.

CONCLUSION

L'étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitement des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que de la supprimer. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants par des procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés (POA) sont basés sur la production *insitu* d'un oxydant très puissant, le radical hydroxyle (HO^*), qui réagit avec la matière organique pour conduire à sa minéralisation.

Parmi les procédés d'oxydation avancés, la sonochimie, qui s'appuie sur le phénomène de cavitation générée par des ondes ultrasonores, semble bien adaptée au traitement de la pollution organique. Cette méthode est relativement simple, rapide et ne présente aucun danger de contaminations. Les ultrasons agissent par l'intermédiaire de la cavitation sur les interactions intra et intermoléculaires et, par

conséquent, modifient la forme et la taille de la molécule. Cette étude présente la mise en œuvre des ultrasons pour le traitement des eaux polluées par un colorant cationique modèle, le vert de malachite, à l'échelle du laboratoire.

Références Bibliographiques

- [1] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [2] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986) 479–491.
- [3] E.Z. Guivacrch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [4] H.L. Needles, *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [5] MSN encarta, http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540_colorants.html.
- [6] J.J. Donzé, *Colorants textiles*, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.
- [7] A. Peters, H.Freeman. *Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments*. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [8] C. Fernandes, V. S. Lalitha, K. V. K. Rao, Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839–845.
- [9] K. V. K. Rao, Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter, *Toxicology Letters* 81 (1995) 107–113.
- [10] S. J. Culp, F. A. Beland, R. H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* (506/507) (2002) 55–63.
- [11] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 98 (1982) 101–243.
- [12] M. A. Brown, S. C. Devito, Predicting azo dye toxicity. Critical review, *Environmental Science and Technology* 12 (1993) 405–414.

- [13] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds, *Mutation Research /Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 465 (2000) 11–26.
- [14] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103–33–3, may 1998.
- [15] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leucomalachite Green, *Chemical Research in Toxicology* 16 (2003) 285–294.
- [16] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, Biodegradability of Azo and Triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *Journal of The Society of Dyers and Colourists* 97 (1981) 166–169.
- [17] K. Kwasniewska, Biodegradation of crystal violet (hexamethyl-p-rosaniline chloride) by oxidative red yeasts, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 34 (1985) 323–330.
- [18] J. A. Bumpus, B. J. Brock, Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology* 54 (1988) 1143–1150.
- [19] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme and Microbial Technology* 22 (1998) 185–191.
- [20] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 58 (1978) 269–276.
- [21] http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_de_malachite
- [22] N. Koprivanac, G. Bosanac, Z. Grabaric, S. Papic. Treatment of wastewater from dye industry, *Environmental Technology* 14 (1993) 385–390.
- [23] B.H. Tan, T.T. Teng, A.K.M Omar, Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Water Research* 34(2000).597-601.
- [24] G. Crini, P.M. Bado, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [25] A. Gaid, *Traitement des eaux usées résiduelles*, Techniques de l'Ingénieur, C 5 220v2, 2008.
- [26] C. Raghavacharya, Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologies, *Chemical Engineering World* 32 (1997) 53–54.

- [27] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [28] K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, Sonochemical synthesis of iron colloids, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 11960-11961.
- [29] G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, Formation of peroxyxynitrite by sonication of aerated water, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 3781-3782.
- [30] M. Goela, H. Hongqianga, A.S. Mujumdarb, M.B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - a comparative study, *Water Research* 38 (2004) 4247-4261.
- [31] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
- [32] J. Liang, S. Komarov, N. Hayashi, E. Kasai, Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9 (2007) 47-55.
- [33] I. Hua, M. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl₄: intermediates and byproducts, *Environmental Science and Technology* 30 (1996) 864-871.
- [34] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 115-120.
- [35] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 317-323.
- [36] W. Z. Tang, *Physicochemical treatment of hazardous wastes*, CRC Press, New York, 2005.
- [37] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 163-168.

- [38] Z. Guoa, R. Feng, J.Li , Z. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 164-169.
- [39] H.Suty, C. De Traversay et M. Coste. Application of advanced oxidation processes: Present and future. Dans: *Proceedings of the 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, 18 au 22 mai, Goslar, Allemagne, (2003) pp. 8.
- [40] M. Draye, J. Estager, M. Malacria, J. Goddard, C. Ollivier, *Sonochimie organique, Techniques de l'ingénieur*, K 1 250-12.
- [41] O. Hamdaoui. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004
- [42] Z. Fröbe, S. Fingler, V. Drevenkar, M. Juracic. Sorption behaviour of some chlorophenols in natural sorbents. 1. Validity of the partition model for sorption of phenolates. *The Science of the Total Environment* 155 (1994) 199-213.
- [43] Merck Index, 11ème édition, 1989.
- [44] S.R. Wild, S.J. Harrard, K.C. Jones. Chlorophenols in digested U. K. sewage sludges. *Water Research* 27 (1993) 1527-1534.
- [45] www.eau-normandie.fr/fileadmin/etude2008/guidetoxique/chlorophenol.pdf
- [46] B.V. Chang, K.S. Chen, S.Y. Yuan. Dechlorination of the 2,4,6-trichlorophenol by an anaerobic mixed culture. *Chemosphere* 31 (1995) 3803-3811.
- [47] P. Kjeldsen, J. Kjolholt, B. Schultz, T.H. Christensen, J.C. Tjell. Sorption and degradation of chlorophenols, nitrophenols and organophosphorus pesticides in subsoil under landfills. *Journal of Contaminant Hydrology* 6 (1990) 165-184.
- [48] K.S. Suslick. *Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects*, VCH Publishers, New York, 1988.
- [49] F.G. Blake, Tech. Mem. N°9, Acoustics Research Laboratory, Harvard University, Massachusetts, 1949.
- [50] L.A. Crum, Acoustic cavitation series: part five rectified diffusion. *Ultrasonics* 22 (1984) 215-223.

- [51] W. Lauterborn, Vogel A. Modern optical techniques in fluid mechanistic. AnnualReview of Fluid Mechanics, 16 (1984) 223-244.
- [52] S.J. Putterman, Sonoluminescence: sound into light. Scientific American (1995) 32-37.
- [53] R. Hiller, S.J. Putterman, B. Barber. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence, The American Physical Society 69 (1992) 1182-1184.
- [54] S. Merouani, Dégradation sonohimique de la rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2010.
- [55] L.H. Thompson, L.K .Doraiswamy. Sonochemistry: science and engineering, Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (1999) 1215-1249.
- [56] F. Laugier. Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [57] M.A.Tarr. Chemical degradation methods for wastes and pollutants. Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York , 2003.
- [58] K.S. Suslick. The chemical effects of ultrasound, Scientific American, February 1989.
- [59] F.R. Young. Sonoluminescence, CRC Press LLC, New York, 2005.
- [60] Y.G. Adewuyi. Sonochemistry: environmental science and engineering applications, Industrial and Engineering Chemistry Research 40 (2001) 4681-4715.
- [61] B.E. Nolting, E.A Neppiras. Cavitation produced by ultrasonics. Proceedings of the Physical Society 63 (1950) 674-685.
- [62] E.A. Neppiras. Acoustic cavitation. Physics Reports 61 (1980) 160-251.
- [63] E.B. Flint, K.S. Suslick. The temperature of cavitation. Science 253 (1991) 1397-1399.
- [64] P. Gunter, E. Heim, H. Borgstedt. Continous sonoluminescence spectra of aqueous solutions. Z. Elektrochem. 63 (1959) 43-47.
- [65] W. Roth, P. Gloersen. Shock-tube study of luminosity in xenon, Journal of Chemical Physics 29 (1966) 820-824.
- [66] W. Finketburg. Remarks on the significance of the continuous spectra of flames and arc discharges. Zeitschrift für Physik 93 (1935) 201-205.

- [67] V. Griffing, D. Sette. Luminescence produced as a result of intense ultrasonic waves. *Physical Review* 87(1952) 234-238.
- [68] K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang. Alkane sonochemistry. *The Journal of Physical Chemistry* 87(1983) 2299-2301.
- [69] M.G. Sirotyuk. Ultrasonic cavitation. *Soviet Physics Acoustics* 8(1962) 255-272.
- [70] H. Monnier, A.M. Wilhelm, H. Delmas. Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids. *Ultrasonics Sonochemistry* 6(1999) 67-74.
- [71] H. Monnier, A.M. Wilhelm, H. Delmas. The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Science* 54(1999) 2953-2961.
- [72] V. Frenkel, R. Gurka, A. Liberzon, U. Shavit, E. Kimmel. Preliminary investigations of ultrasound induced acoustic streaming using particle image velocity. *Ultrasonics* 39(2001)153-156.
- [73] P. Boldo, V. Renaudin, N. Gondrexon, M. Chouvellon. Enhancement of the knowledge on the ultrasonic reactor behaviour by an interdisciplinary approach. *Ultrasonics Sonochemistry* 11(2004) 27-32.
- [74] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation 2: heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 8557-8570.
- [75] K.S. Suslick, Sonoluminescence and Sonochemistry, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd Ed, Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [76] N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen, P.G. Apikyan, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 167-176.
- [77] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [78] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 415-422.
- [79] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.

- [80] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et sonochimie, Techniques de l'ingénieur, AF 6 310, 2008.
- [81] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [82] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1453-1457.
- [83] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598.
- [84] I. Gultekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [85] M. Chouvellon. Étude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Étienne, 1999.
- [86] J.L. Luche. Synthetic organic sonochemistry. Plenum Press, New-York et Londres, Chapter1, 1998.
- [87] M. Dükkancı, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [88] M.H. Lim S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khim, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [89] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 546-551.
- [90] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19-24.
- [91] M.H. Entezari, C. Pétrier, P. Devidal, Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 103-108.

Chapitre II
Dégradation Sonochimique du Vert de
Malachite dans l'eau

CHAPITRE II

DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU VERT DE MALACHITE DANS L'EAU

INTRODUCTION

La présence de couleur dans l'eau pour toute utilisation n'est pas souhaitable. Même avec la présence de très petites quantités de colorants dans l'eau (moins de 1 mg/L pour certains colorants), la couleur est très visible [1]. Dans certains cas, les colorants peuvent être des composés nocifs ou dangereux et peuvent provenir des sous-produits par oxydation, hydrolyse ou d'autres réactions chimiques ayant lieu dans la phase des déchets [2]. Les colorants sont généralement classés en fonction de leur groupe chromophore. Le vert de malachite (VM) est un colorant triarylméthane ou triphénylméthane largement utilisé dans l'industrie de l'aquaculture dans le monde entier en tant que biocide, ainsi que comme colorant pour la soie, la laine, le coton, le cuir et les industries du papier. En outre, il est également employé comme agent thérapeutique pour traiter les parasites, les champignons et les infections bactériennes chez les poissons et les œufs de poissons, et comme antiseptique mais seulement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [3].

La sonochimie, qui s'appuie sur le phénomène de cavitation générée par des ondes ultrasonores, apparaît comme une technique adaptée au traitement des eaux usées. L'implosion des cavités formées lors du passage d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide engendre des conditions extrêmes de température et de pression (une température de 5000 K et une pression de 300 bars) [4,5]. Dans le traitement des eaux usées, une bulle de cavitation peut fonctionner comme un microréacteur qui détruit les composés organiques volatils [5]. La cavité peut aussi être considérée comme une source de radicaux H^\bullet , $^{\bullet}OH$, HOO^\bullet (réactions (II.1) et (II.5)) qui réagissent avec les polluants au sein de la solution [6-8]:



En l'absence de composé organique, ces radicaux HO[•] et HO₂[•] se combinent pour produire le peroxyde d'hydrogène qui est libéré dans le milieu (réactions (II.6) et (II.7)).



De nombreux chercheurs ont étudié l'efficacité des ultrasons de basse fréquence pour l'élimination du VM en milieux aqueux [9-12]. Cependant, il semble que l'application des ultrasons de haute fréquence pour le traitement de l'eau contaminée par le VM a encore besoin de nouvelles recherches. Aussi, l'effet du pH sur la dégradation du colorant n'a jamais été examiné.

Le but de ce travail est de déterminer l'efficacité des ultrasons de haute fréquence (300 kHz) dans le procédé d'enlèvement de VM en solution aqueuse. Des expériences ont été menées pour étudier les effets des différents paramètres opératoires sur la performance du système de traitement.

II.1 MATERIEL ET METHODES

II.1.1 Réactifs

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

- **Vert de malachite** (Basic Green 4) est un colorant cationique de formule générale C₅₂H₅₆N₄O₁₂ ; poids moléculaire : 929 g/mole; pKa=6,9. (produit de Sigma-Aldrich). Les propriétés physico-chimiques du vert de malachite ainsi que sa structure moléculaire sont présentées au chapitre I.
- **Iodure de potassium** (pureté 99%; formule moléculaire: KI; poids moléculaire: 166 g/mole) : produit de Riedel de Haën.
- **Acide sulfurique** (pureté 96-98% ; formule moléculaire : H₂SO₄ ; poids moléculaire : 98,08 g/mole) : produit de Biochem Chemopharma.
- **Hydroxyde de sodium** (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire: 40 g/mole) : produit de Biochem Chemopharma.
- **Ammonium heptamolybdate tétrahydraté** (pureté 99%; formule moléculaire: (NH₄)₆Mo₇.4H₂O; poids moléculaire: 1235,86 g/mole) : produit d'Aldrich.

- **4-nitrophenol** (pureté 99,5%; formule moléculaire : $O_2NC_6H_4OH$; poids moléculaire : 139,11 g/mole) : produit d'Aldrich.
- **Sel de Mohr** (pureté 99%; formule moléculaire: $Fe(NH_4)_2(SO_4).6H_2O$; poids moléculaire: 392,14 g /mole): produit de Panreac.
- **Sulfate ferreux** (pureté: 99 %; formule moléculaire: $FeSO_4.7H_2O$; poids moléculaire:278,01 g/mole): produit de Sigma-Aldrich.
- **Eau de mer** contient principalement du chlore de sodium (de 30 à 40 g de sel dissous pour 1 kg d'eau de mer)
- **Eau minérale naturelle Ifri** contient 160 mg/L d'hydrogénocarbonate et son pH est de 7,22.

II.1.2 Appareillage

L'appareillage utilisé dans cette étude a été développé par l'équipe du Professeur C. Pétrier à l'Université Joseph Fourier de Grenoble en France. Toutes les expériences ont été réalisées dans un réacteur ultrasonore, d'une capacité de 500 mL, composé d'une double enveloppe cylindrique en verre, permettant le refroidissement du milieu. Les irradiations ultrasonores sont introduites à l'aide d'une céramique piézoélectrique de 4 cm de diamètre, opérant à une fréquence de 300 kHz (Figure II-1). Les puissances acoustiques dissipées dans la solution sont évaluées par la méthode calorimétrique [13,14].

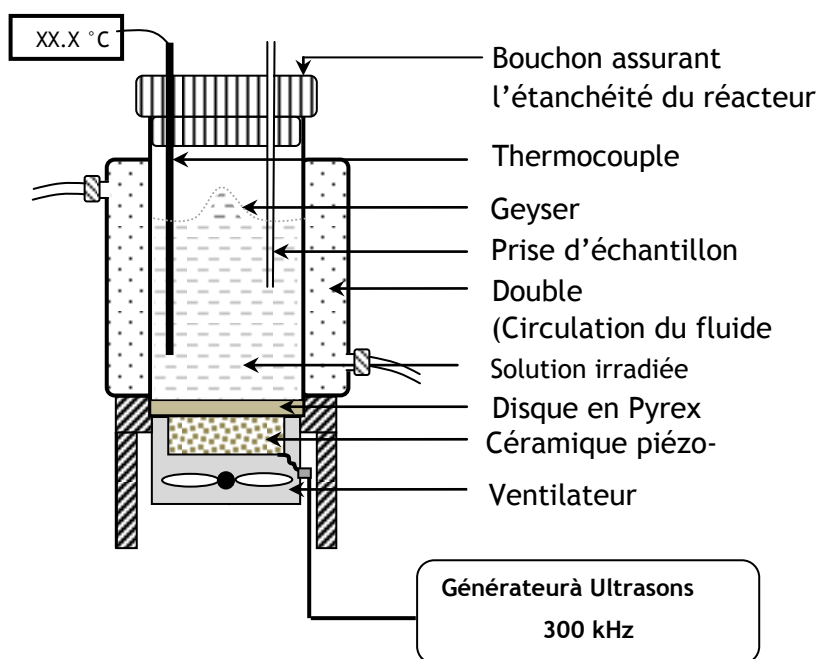


Figure II-1. Schéma du sonoréacteur opérant à 300 kHz.

II.1.3 Méthodes

Les expériences réalisées pour quantifier la production des espèces oxydantes ont été réalisées par irradiation d'un volume connu d'une solution aqueuse (eau distillée, solution de KI ou solution de Fricke) dans le réacteur ultrasonore.

Pour la dosimétrie KI, les solutions ont été préparées par dissolution de KI dans l'eau distillée à la concentration choisie et agitées jusqu'à dissolution complète. L'application des ultrasons à une solution de KI conduit à la formation de I_3^- . L'absorbance des ions I_3^- formés au cours de la sonolyse est mesurée par spectrophotométrie à 353 nm ($\epsilon = 26300$ L/mole cm) [15-17].

La solution de Fricke a été préparée par dissolution de $Fe(NH_4)_2(SO_4).6H_2O$ (1 mM), H_2SO_4 (0,4 M) et NaCl (1 mM) dans l'eau distillée [15]. La solution obtenue est irradiée par ultrasons et l'absorbance de Fe^{3+} formé dans la solution est mesurée à 303 nm ($\epsilon = 2197$ L/mole cm) [15-17].

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau est déterminée par la méthode iodométrique [18]. L'analyse de H_2O_2 produit est réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200 μ L d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20 μ L d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance [18].

Toutes les expériences ont été réalisées au moins trois fois.

L'efficacité du procédé proposé est évaluée par le suivi de la dégradation du vert de malachite en mesurant l'absorbance à 618 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405). La résolution de longueur d'onde et la largeur de bande sont respectivement de 1 et 0,5 nm. La longueur du trajet optique dans la cellule en verre est de 1 cm. Par conséquent, la concentration de VM dans le mélange réactionnel à différents temps de réaction est déterminée en mesurant l'intensité d'absorption à 618 nm. Avant la mesure, une courbe d'étalonnage a été obtenue en utilisant des solutions de VM à des concentrations connues. Dans certains cas, une dilution appropriée est nécessaire pour obtenir une absorbance mesurable.

Les expériences de la dégradation sonolytique du vert de malachite ont été réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution

est maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe. Le pH des solutions de VM est ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide sulfurique (H₂SO₄).

II.2 RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1 Caractérisation du réacteur ultrasonore

II.2.1.1 Méthode calorimétrique

Plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature pour la quantification de la puissance dissipée dans un milieu liquide, mais elle est classiquement évaluée par calorimétrie [19, 20]. Cette méthode consiste à mesurer l'échauffement d'une masse d'eau connue sous l'effet de l'irradiation ultrasonore. L'augmentation de la température est supposée être exclusivement due à l'absorption de l'onde ultrasonore. Moyennant des précautions expérimentales, cette méthode est une solution dont la mise en œuvre facile fait le succès. Elle permet de comparer les résultats obtenus dans le domaine chimique avec la puissance dissipée. Le fait de remonter à la puissance électrique consommée autorise des comparaisons énergétiques [19].

Les mesures calorimétriques sont faites avec de l'eau distillée en utilisant un volume égal au volume utilisé pour les expériences de dégradation du colorant. La double enveloppe du réacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple plongé dans la solution. L'évolution de la température mesurée en fonction du temps est enregistrée chaque 30 secondes pendant 5 minutes pour une puissance électrique fixe. L'évolution de la température en fonction du temps est linéaire lors des premières minutes de l'irradiation ultrasonore. En négligeant le terme de dissipation externe de chaleur pendant les premiers instants de la sonification, nous pouvons écrire :

$$P_{ac} = m C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (II-1)$$

où m (kg) est la masse du liquide soumise aux ultrasons (en général, l'eau est utilisée pour mesurer la puissance acoustique), C_p (en J/kg K) est la capacité calorifique du liquide et $\left(\frac{dT}{dt} \right)$ est la pente de la courbe donnant la variation de la température du

milieu en fonction du temps. Ainsi, la puissance thermique dissipée est calculée à partir de la pente à l'origine de la courbe $T=f(t)$ [21].

Pour chaque puissance électrique délivrée par le générateur d'ultrasons, l'évolution de la température en fonction du temps enregistrée pendant 5 minutes (Figure II-2) est répétée quatre fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Pour chaque mesure, le positionnement de la sonde de température dans le réacteur a été conservé.

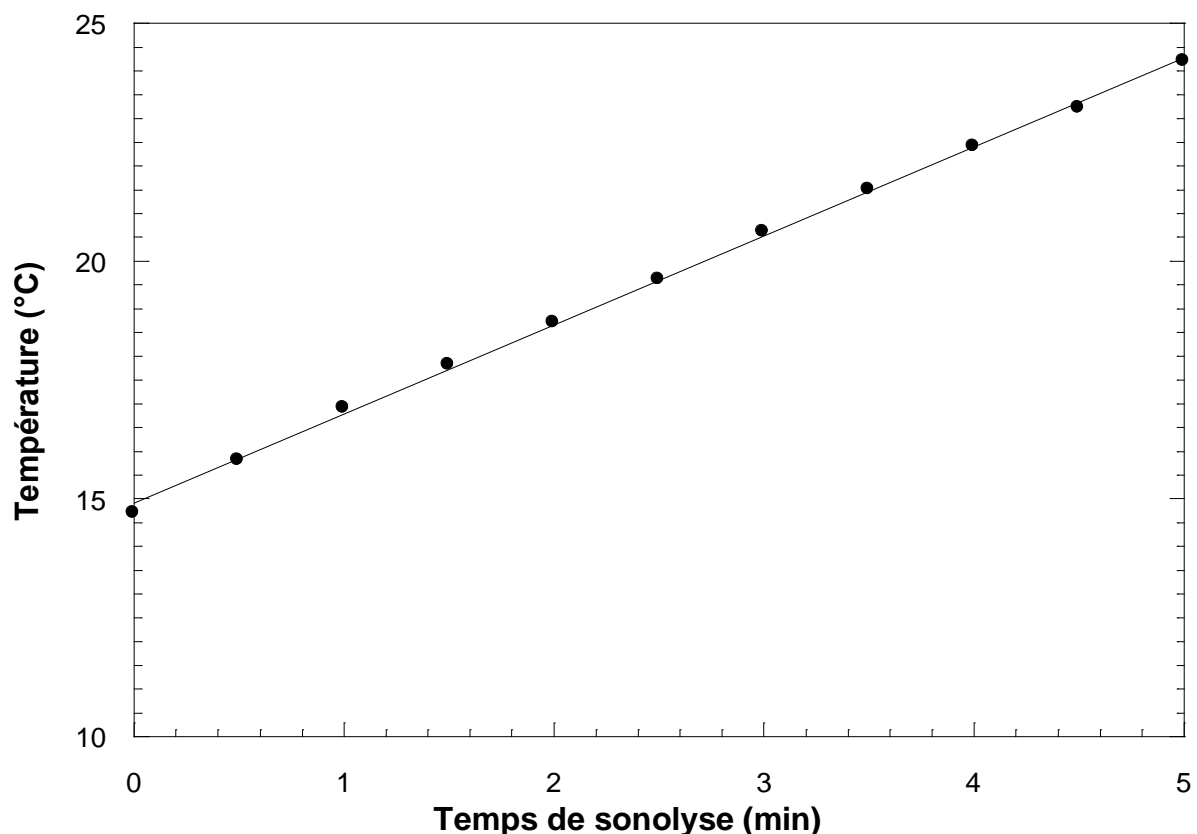


Figure II-2. Exemple de variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

En mesurant l'élévation de la température pour quelques puissances électriques imposées, il est alors possible de déterminer la puissance acoustique fournie au système (Figure II-3). Il ressort de la Figure II-3 que la puissance acoustique délivrée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur. Des résultats similaires ont été trouvés par Kimura et al. [22].

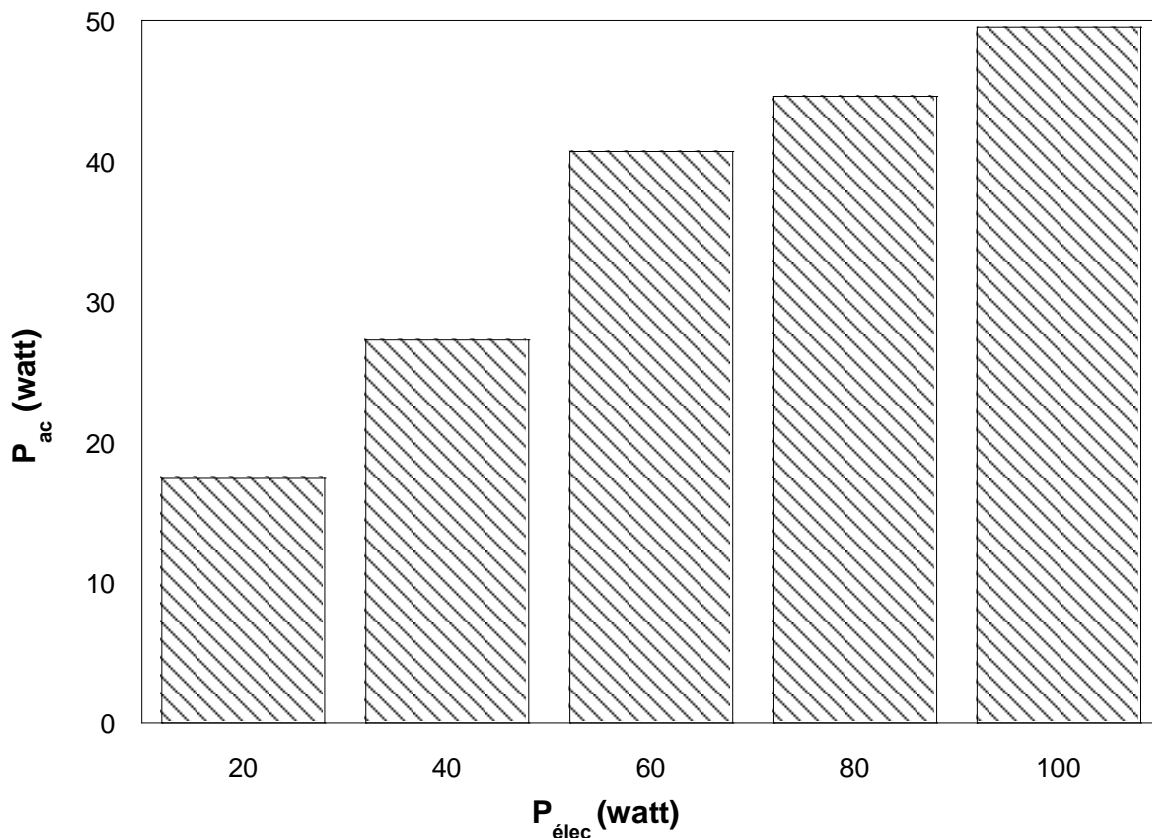


Figure II-3. Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $f = 300 \text{ kHz}$).

II.2.1.2 Dosimétrie KI

Dans cette dosimétrie, les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) réagissent avec les ions iodure (I^-) pour former I_2 . Comme les ions iodure sont en excès dans la solution, I_2 réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions triiodure (I_3^-) qui absorbe à une longueur d'onde de 353 nm [15]. La formation des ions I_3^- au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivante [15]:



La cinétique de formation de I_3^- durant la sonolyse à 300 kHz et 60 W est présentée sur la Figure II-4. Les résultats de cette figure montrent que la

concentration de I_3^- évolue de manière linéaire avec le temps durant 30 minutes de sonolyse et la quantité de I_3^- formé est de 104,86 μM pour un volume de 300mL.

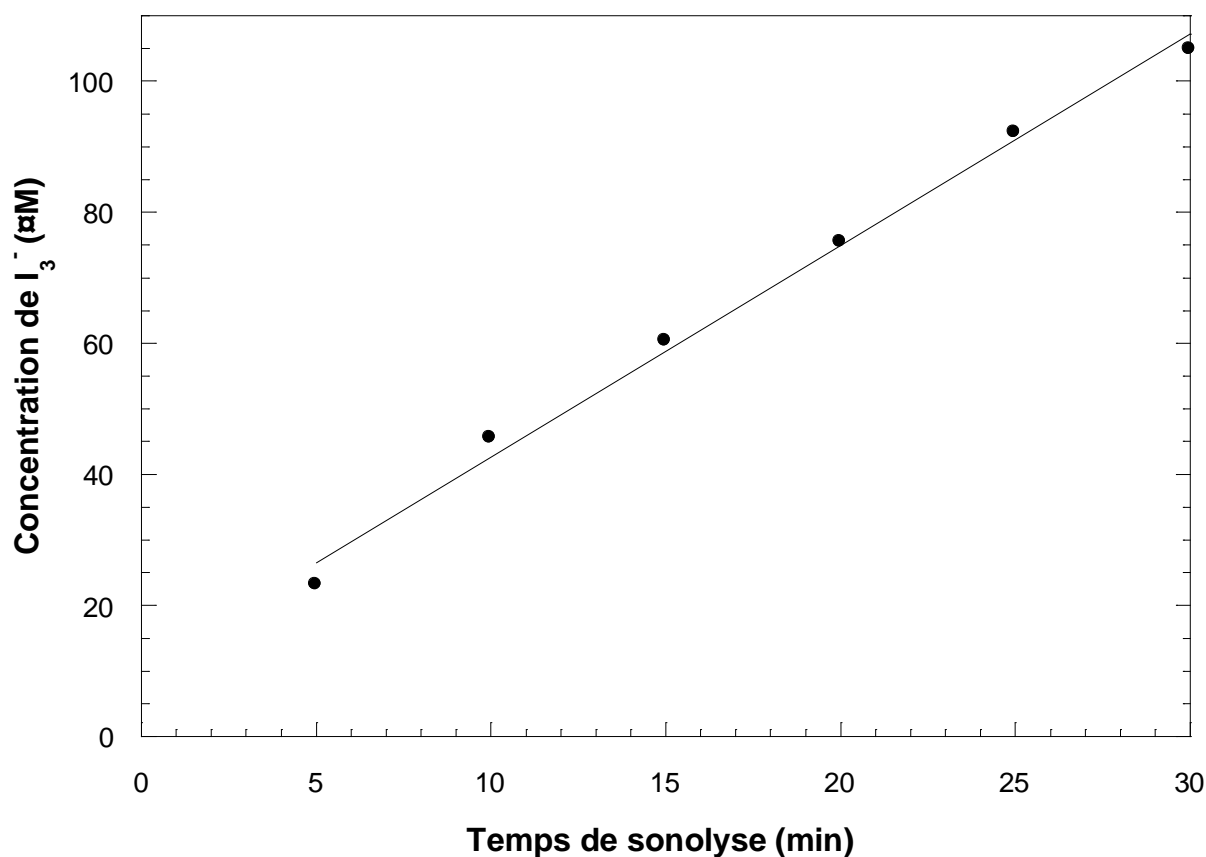
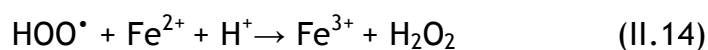
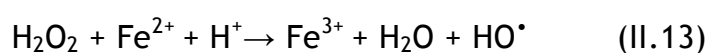
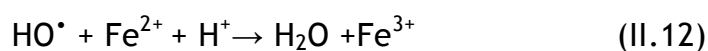


Figure II-4. Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation.

II.2.1.3 Dosimétrie de Fricke

Dans la dosimétrie de Fricke, l'oxydation des ions Fe^{2+} par les radicaux HO^\bullet , HOO^\bullet et par le H_2O_2 conduit à la formation des ions Fe^{3+} (Réactions II.12 à II.14) [15]. L'ion Fe^{3+} en solution absorbe à une longueur d'onde de 296 nm ($\epsilon = 2197$ L/mole cm) [15].



L'évolution de la concentration de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la Figure II-5. La quantité de Fe^{3+} produite augmente linéairement en fonction du temps. Pour un temps d'irradiation de 30 min, la quantité de Fe^{3+} formé est de 344,4 μM .

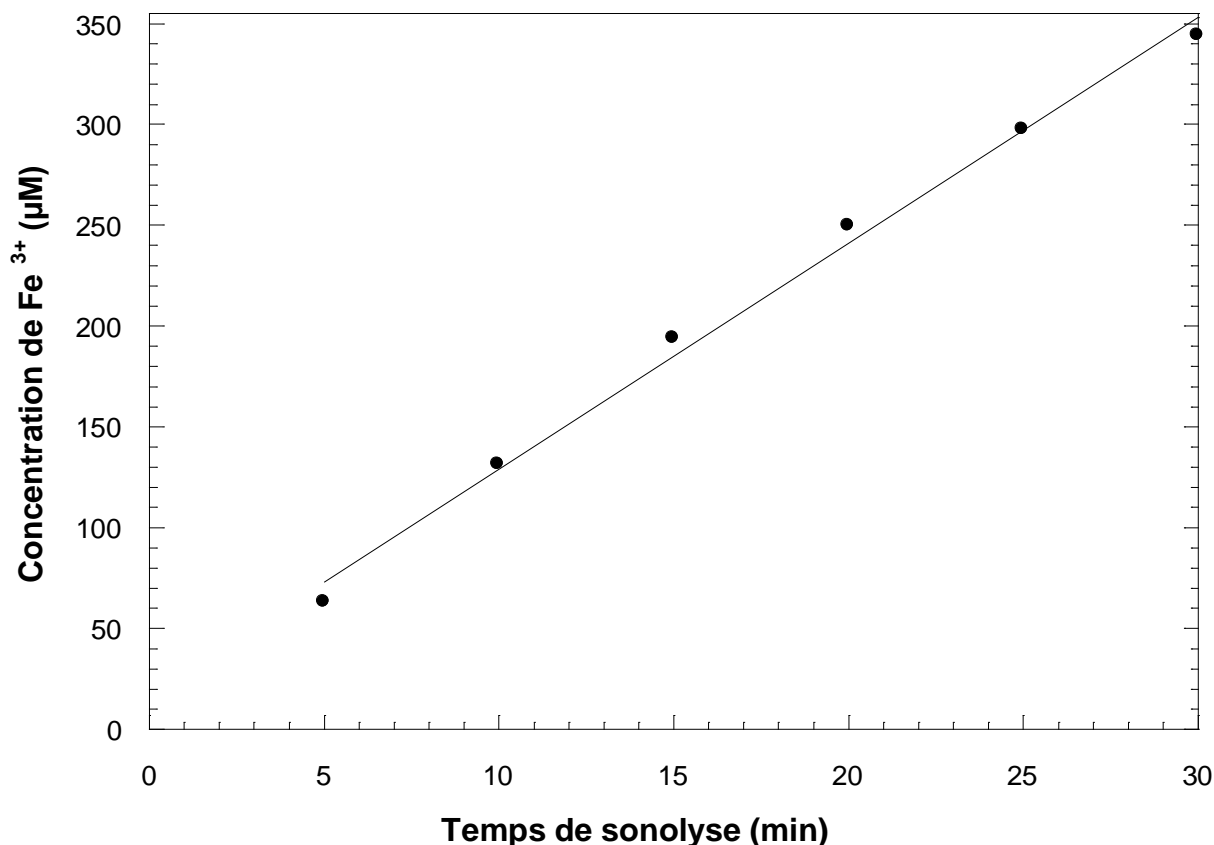


Figure II-5. Formation de Fe^{3+} en fonction du temps d'irradiation de la solution de Fricke.

II.2.1.4 Dosimétrie de 4-nitrophénol

La dosimétrie du 4-nitrophénol (4-NP) est utilisée pour évaluer la vitesse de formation des radicaux hydroxyles en surveillant l'oxydation du 4-NP en 4-nitrocatechol (4-NC) par spectrophotométrie. La solution aqueuse de 4-NP a un maximum d'absorption à 399 nm et le produit hydroxylé 4-NC a un maximum d'absorption à 510 nm. Le nombre de radicaux hydroxyles formés lors de la sonication est quantifié par l'observation de la quantité de produit formé. Une solution de 4-NP est préparée à une concentration de 0,139 g/L et son pH est ajusté à 5. Un volume de 300 mL de cette solution est irradié dans le réacteur ultrasonore opérant à 300 kHz et 60 W, pendant 60 minutes. Un volume de 1,5 mL de la solution irradiée est prélevé

dans une cuve en quartz pour être analysé par spectrophotométrie UV-Vis. Avant l'analyse, une quantité égale (1,5 mL) de NaOH 0,2 M est ajoutée à la cuve, ce qui résulte à une concentration finale de 0,1 M NaOH. Des spectres sont tracés de 190 nm à 700 nm pour divers temps d'irradiation ultrasonore. Ces spectres montrent une diminution de la concentration du 4-NP (399 nm) et la production simultanée de 4-NC (510 nm). Les coefficients d'extinction molaire du 4-NP et du 4-NC sont de 19200 et 12300 mole/L cm respectivement. L'évolution de la concentration de 4-NC en fonction du temps est présentée sur la Figure II-6. La quantité de 4-NC formé augmente linéairement en fonction du temps de sonolyse. Par conséquent, la vitesse de formation des radicaux $\bullet\text{OH}$ est de 0,922 $\mu\text{M}/\text{min}$.

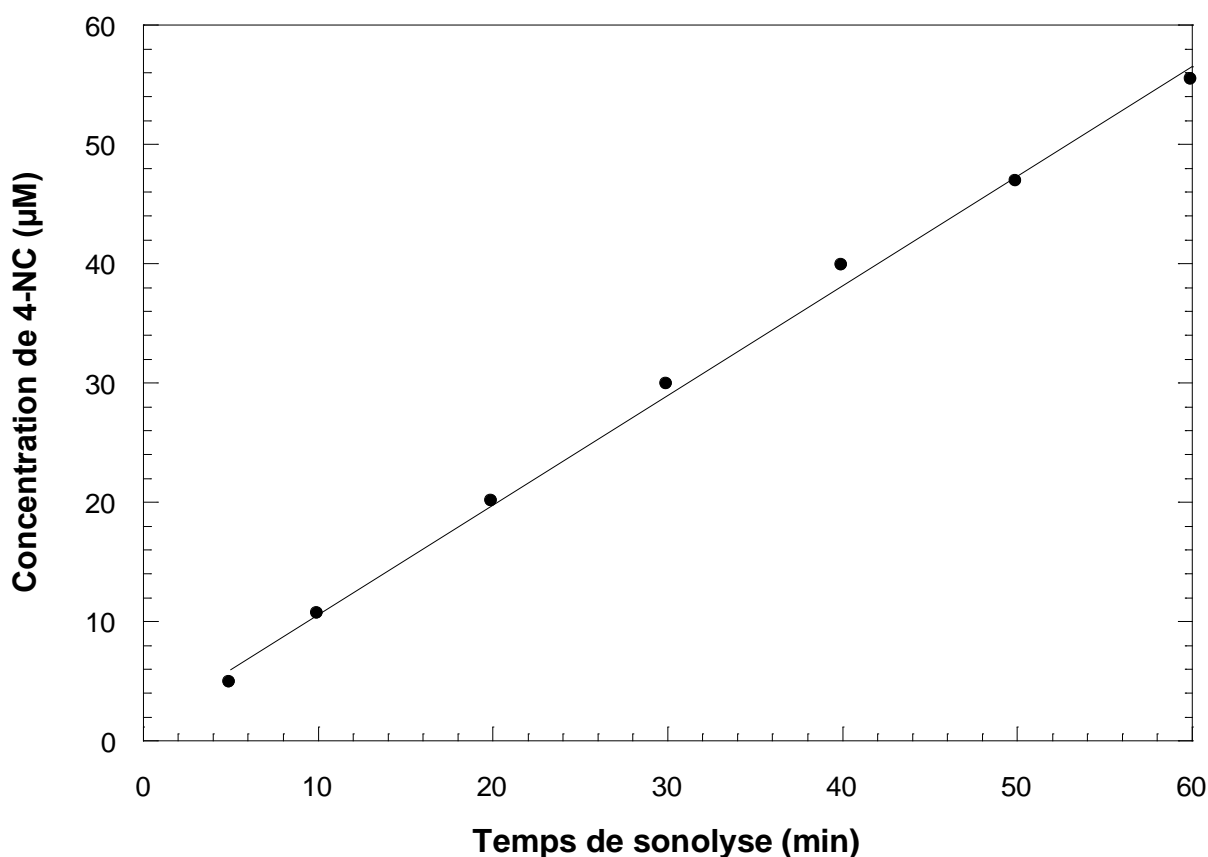


Figure II-6. Formation de 4-nitrocatechol en fonction du temps d'irradiation de la solution de 4-nitrophénol.

II.2.2 Dégradation du vert de malachite et formation de peroxyde d'hydrogène

Des expériences sont réalisées en appliquant des ondes ultrasonores de haute fréquence (300 kHz et 60 W) à 300 mL de solution contenant (5 et 10 mg/L de VM). La

Figure II-7 montre clairement la diminution de la concentration initiale du colorant en fonction du temps de sonolyse.

La production de peroxyde d'hydrogène est mesurée à la fois en l'absence et en présence de 5 et 10 mg/L de VM (Figure II-7). La formation de peroxyde d'hydrogène augmente linéairement en fonction du temps de l'irradiation ultrasonore. Il est important de noter qu'en présence du colorant, la production de peroxyde d'hydrogène est inférieure à celle obtenue dans la solution irradiée en l'absence de VM. La réaction des radicaux hydroxyles avec le VM est en compétition avec la combinaison des radicaux $\bullet\text{OH}$ (réaction (II.6)). Par conséquent, la présence du colorant va diminuer la formation de peroxyde d'hydrogène. Le rendement de formation de peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration de VM, ce qui indique que les radicaux hydroxyles sont efficacement piégés par les molécules du colorant. En l'absence de substrat, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ se recombinaient facilement pour former le peroxyde d'hydrogène, ce qui explique la production maximale en l'absence de VM.

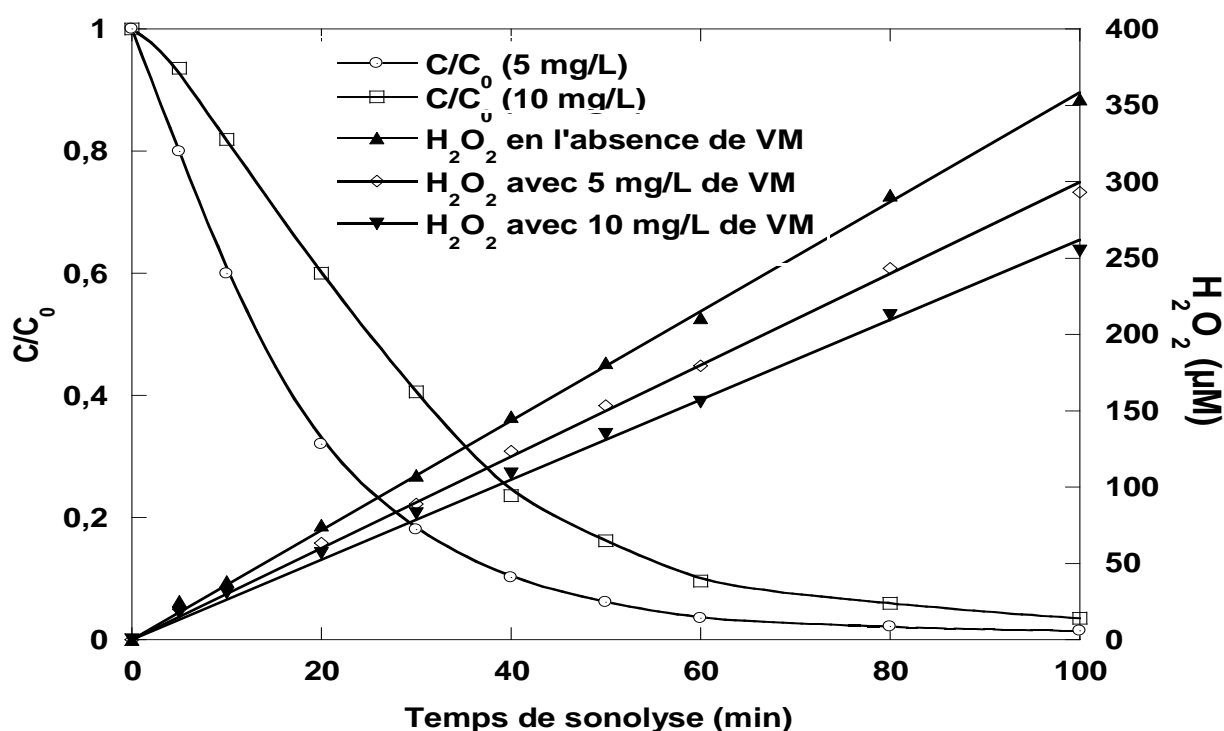


Figure II-7. Dégradation sonochimique du VM et formation du peroxyde d'hydrogène en l'absence et en présence du colorant (Concentration initiale du VM : 5 et 10 mg/L; $V = 300$ mL; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$; $f = 300$ kHz; $P_{\text{elec}} = 60$ W).

Il existe trois sites potentiels pour les réactions sonochimiques en solutions aqueuses : (i) la région gazeuse de la bulle de cavitation où les espèces volatiles et hydrophobes sont facilement dégradées par des réactions pyrolytiques ainsi que par des réactions impliquant la participation des radicaux hydroxyles, (ii) l'interface bulle-solution où les radicaux hydroxyles sont localisés et, par conséquent, des réactions radicalaires peuvent prédominer, bien que des réactions de pyrolyse peuvent se produire, et (iii) la solution où l'activité sonochimique peut principalement avoir lieu par l'intermédiaire des radicaux libres qui s'échappent de l'interface et sont libérés dans la solution [23]. La chimie impliquée dans la destruction des polluants organiques n'est pas identique pour tous les contaminants organiques. Le chemin de la réaction dépend de la volatilité, de l'hydrophobicité et l'activité de surface (tensioactivité) du composé [24].

La sonolyse des composés organiques en solution aqueuse est produite par deux types de réaction: (i) la molécule volatile est capable de pénétrer à l'intérieur de la bulle de cavitation et peut donc être thermiquement dégradée par pyrolyse et (ii) le composé organique non-volatile est principalement éliminé par les radicaux $\bullet\text{OH}$ à l'extérieur de la bulle de cavitation: les composés hydrophobes se dégradent à l'interface bulle-solution, tandis que les composés hydrophiles au sein de la solution. Le vert de malachite est un composé non-volatile et les réactions pyrolytiques jouent un rôle mineur dans le cas des solutés non-volatils. Aussi, le vert de malachite est un colorant cationique ce qui lui confère des propriétés hydrophiles. Par conséquent, nous spéculons que l'enlèvement du vert de malachite par le traitement ultrasonore doit vraisemblablement se dérouler au sein de la solution par réaction avec les radicaux hydroxyles, tandis que quelques réactions radicalaires peuvent aussi avoir lieu à l'interface bulle-solution [25,26].

La Figure II-8 représente les changements dans les spectres UV-visible du colorant en fonction du temps d'irradiation. A partir de ces spectres, il apparaît qu'avant l'oxydation, le spectre d'absorption de VM dans l'eau est caractérisé par deux principales bandes dans la région visible, avec leur absorption maximum à 425 et 618 nm, et par une autre bande dans la région de l'ultraviolet situé à 315 nm. Après une période de sonolyse, ces bandes d'absorption caractéristiques diminuent en intensité et subissent une modification de leur forme spectrale, indiquant la dégradation du

colorant et la formation d'un produit absorbant dans la région UV-visible. Il est important de noter que l'absorption de la bande visible à 618 nm diminue et, dans quelques cas, un petit déplacement hypsochrome survient simultanément avec l'augmentation du temps de sonication. Cette diminution rapide de l'absorption maximale indique une suppression complète de la structure conjuguée du colorant. Les pics d'absorption à 425 et 315 nm ont évidemment diminué, ce qui indique que la structure conjugué chromophore du VM a été détruite. En plus de l'effet rapide de décoloration, la diminution de l'absorbance à 315 nm, liée à l'absorbance des noyaux aromatiques, est considérée comme une évidence de la dégradation des fragments de la molécule du colorant et de ses intermédiaires.

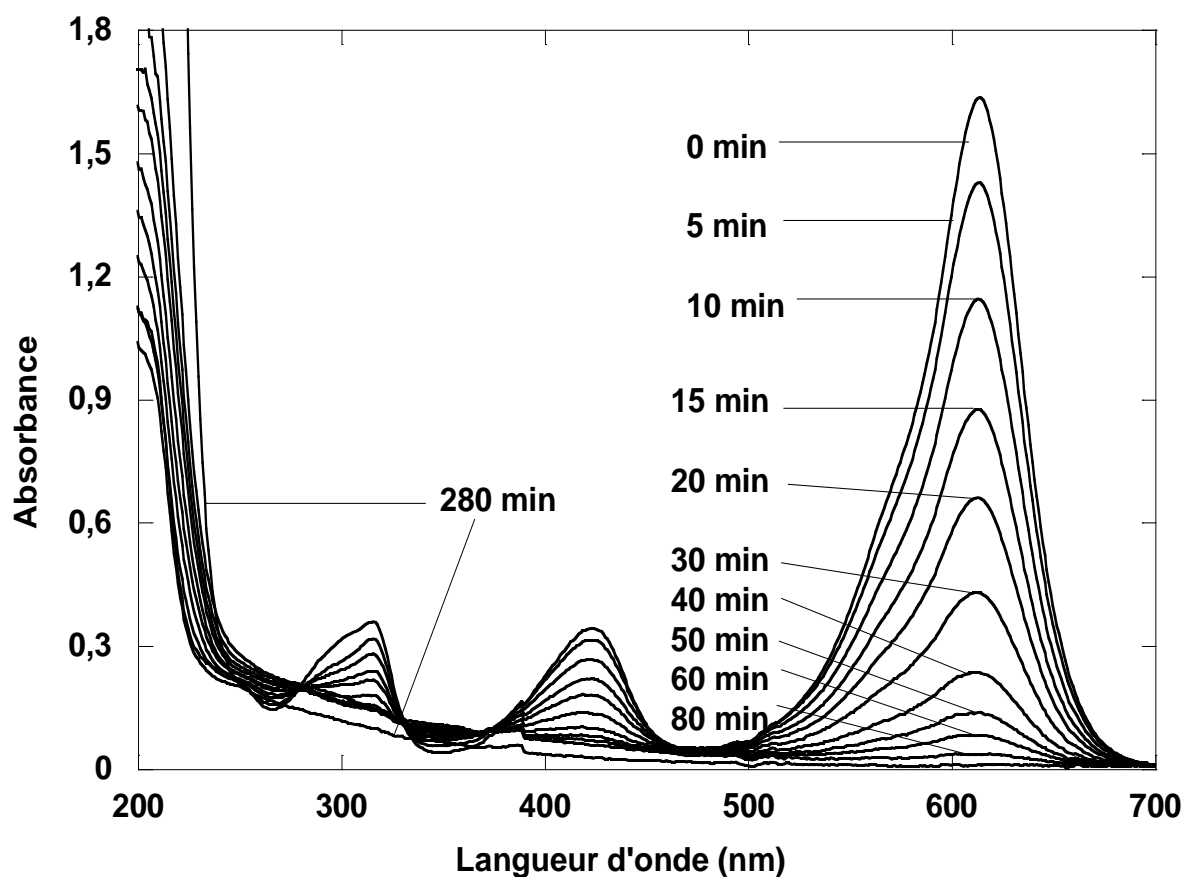


Figure II-8. Changement dans les spectres d'absorption UV-Vis au cours de la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale du VM : 10 mg/L; V = 300 mL; T = 25±1 °C; f = 300 kHz; P_{élec} = 60 W).

II.2.3 Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore, des solutions de VM à différentes concentrations (5-500 mg/L) ont été irradiées à 300 kHz. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-9. D'après cette figure, il apparaît clairement que la dégradation ne suit pas une cinétique de pseudo-premier ordre comme il est généralement rapporté dans la littérature. De ce fait, la cinétique de dégradation ne peut pas être caractérisée par une constante de vitesse unique exprimée en 1/temps. Dans cette étude, les résultats sont présentés en utilisant la vitesse initiale de dégradation (mg/L min) plutôt que des constantes cinétiques de premier ordre.

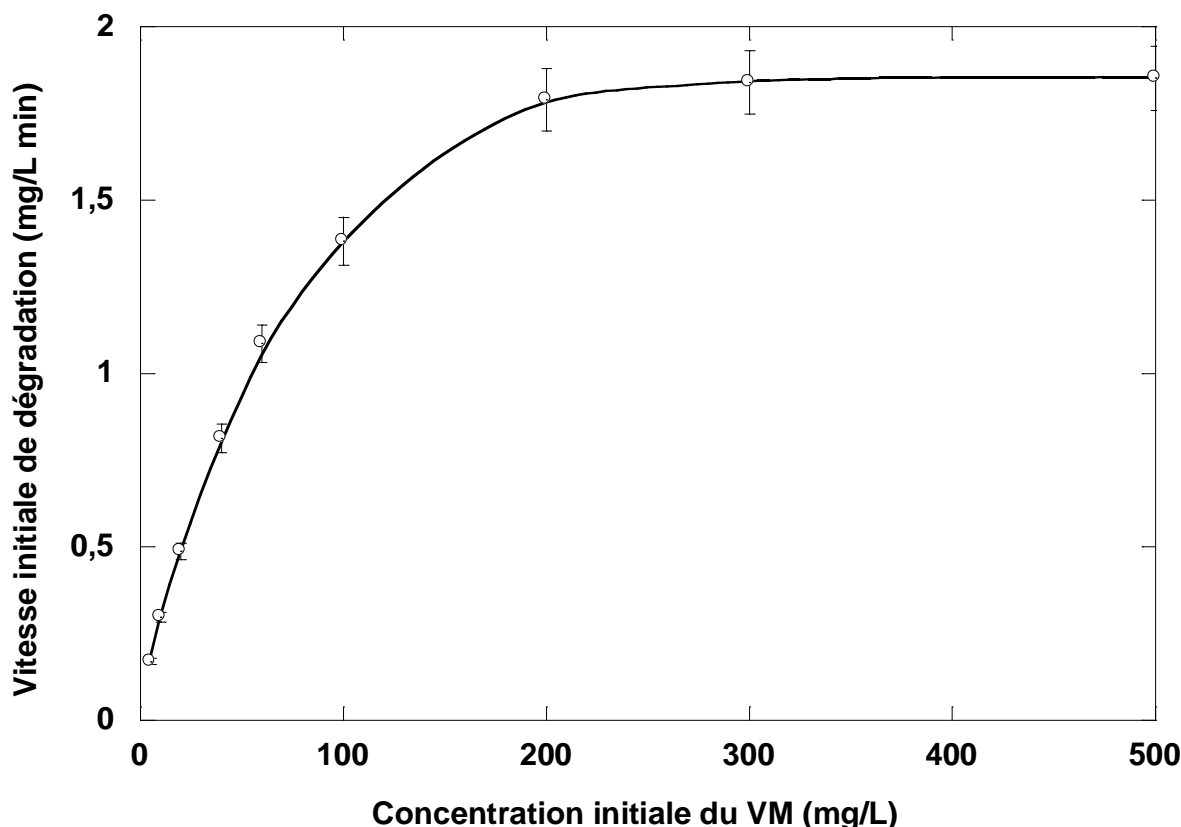


Figure II-9. Evolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du VM (Concentration initiale du VM : 0,125-500 mg/L; V = 300 mL; T = 25 ± 1 °C; pH naturel = 5,3 ; f = 300 kHz; P_{élec} = 60 W)

La vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de VM jusqu'à 200 mg/L, et la vitesse de dégradation sonochimique est presque constante pour des concentrations plus élevées. En augmentant la concentration initiale du vert de malachite, la proportion des radicaux $\cdot\text{OH}$ captés par les molécules du colorant augmente et la dégradation est effectuée dans ce cas à l'interface bulle-solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. Lorsque la concentration du vert de malachite atteint une valeur telle qu'il y a une saturation sur la surface de la bulle par les molécules du colorant, le piégeage des radicaux $\text{HO}\cdot$ par les molécules du vert de malachite devient constant. Aussi, les molécules du colorant ainsi que les produits intermédiaires formés peuvent entrer en compétition pour réagir avec les radicaux $\text{HO}\cdot$ à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution. La quantité de produits intermédiaires de dégradation formés est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Ainsi, la diminution de l'efficacité de dégradation est probablement due à la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec la concentration initiale de VM [27].

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Pétrier et al. [27] qui ont indiqué que la vitesse initiale de dégradation du phénol augmente avec la concentration initiale jusqu'à atteindre une valeur constante. De même, Jiang et al. [28] ont souligné la présence d'une vitesse initiale limite obtenue pour des concentrations très élevées en 4-chlorophénol. D'autres résultats similaires ont été rapportés par Torres et al. [29] qui ont étudié la dégradation du bisphénol A à 300 kHz et 80 W.

La dégradation sonochimique des composés organiques non-volatils est fortement sensible à deux principaux paramètres : la quantité des radicaux $\text{HO}\cdot$ et la concentration des molécules du colorant. La vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène pour chaque concentration initiale de VM est représentée sur la Figure II-10. La plus grande vitesse de formation de peroxyde d'hydrogène est obtenue pour la plus faible concentration du colorant. Pour une concentration élevée en VM, la vitesse de formation de peroxyde d'hydrogène est faible. En augmentant la concentration initiale du colorant, la recombinaison des radicaux $\text{HO}\cdot$ est faible et les molécules de

VM réagissent avec les radicaux hydroxyles. En l'absence du colorant, les radicaux HO^\bullet se combinent pour produire le peroxyde d'hydrogène.

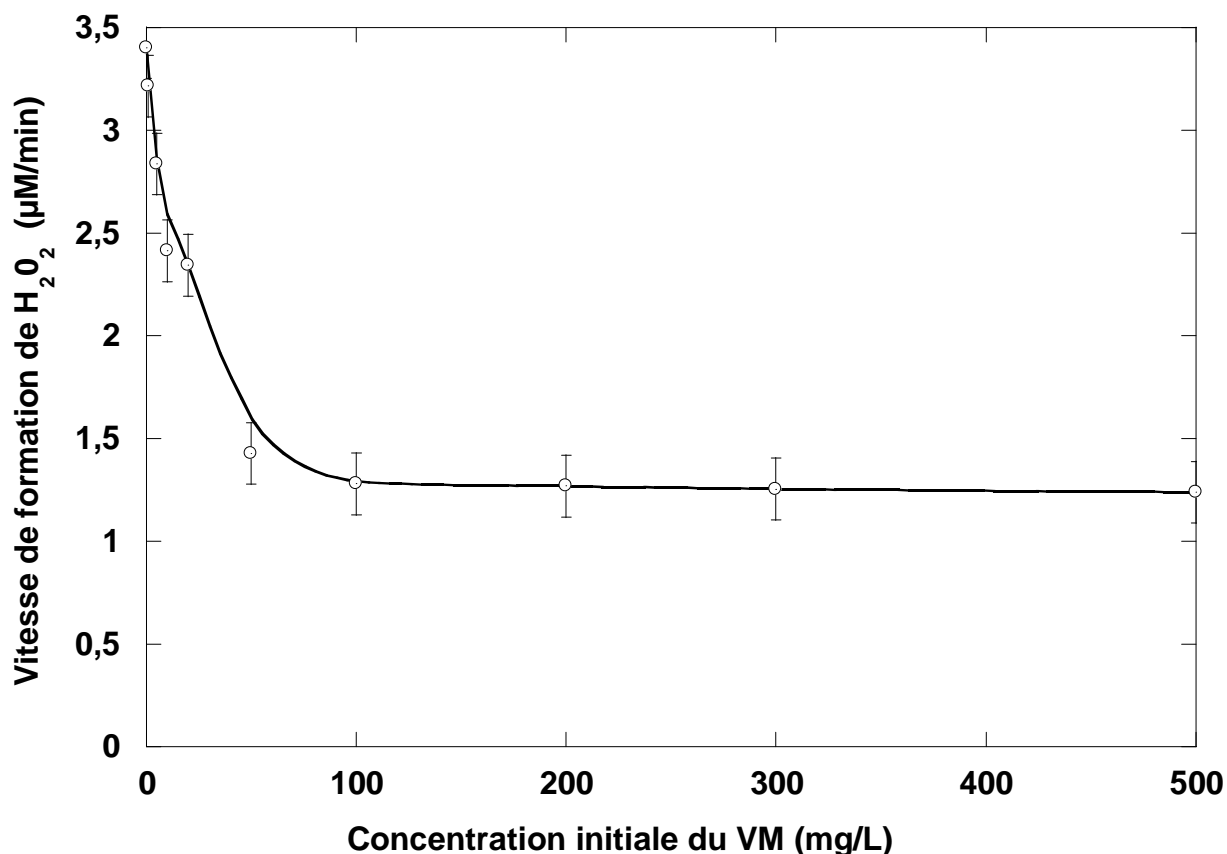


Figure II-10. Evolution de la vitesse de formation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale de VM ($V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$)

II.2.4 Effet de la puissance

La puissance ultrasonore est un paramètre important qui influence l'activité de la cavitation et donc la vitesse de la dégradation. L'oxydation sonolytique du VM (5 mg/L) a été étudiée en faisant varier la puissance des ultrasons de 20 à 100 W. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-11.

L'examen de la Figure II-11 montre que la vitesse de dégradation sonolytique du VM augmente avec la puissance acoustique. Une vitesse initiale de dégradation élevée de 0,273 mg/L min est obtenue à 100 W alors que seulement environ 0,046 mg/L min de vitesse de dégradation du colorant est observée à 20 W.

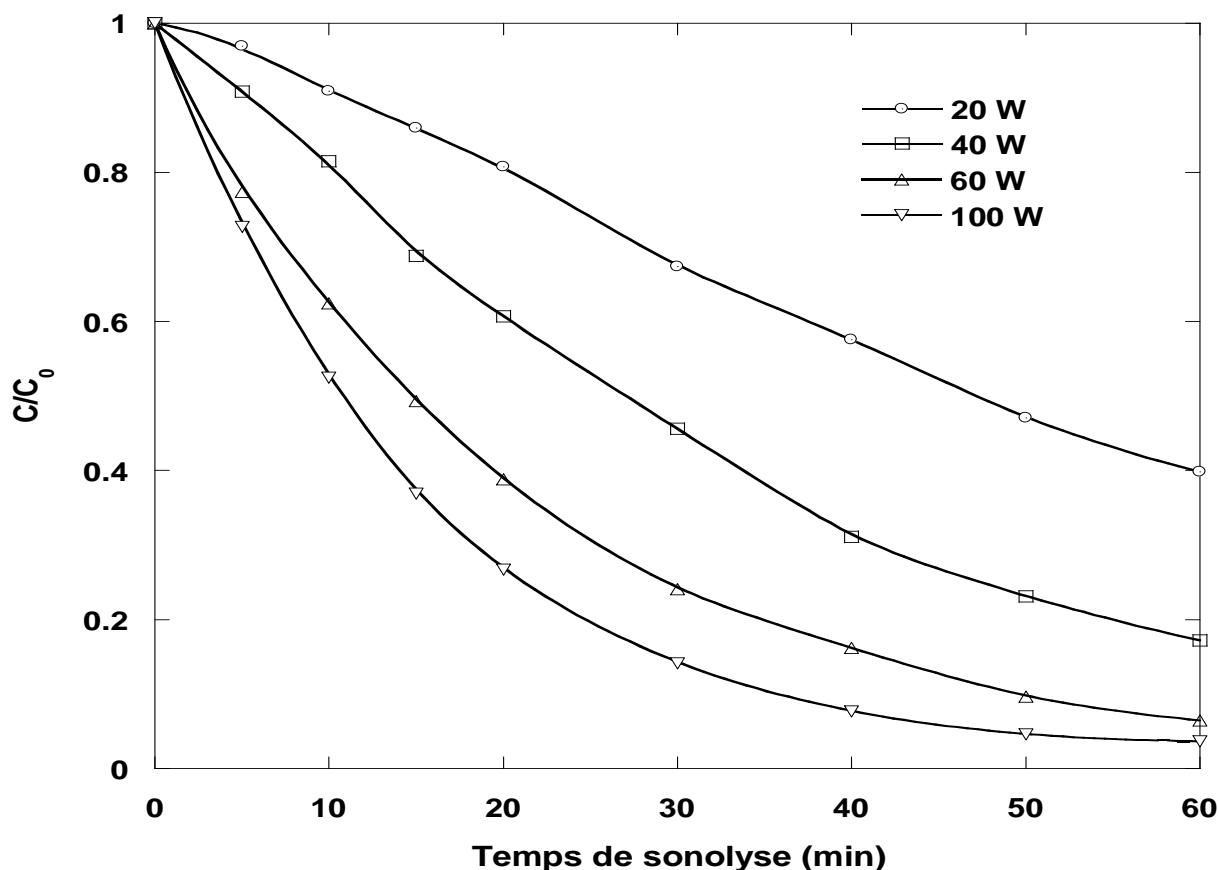


Figure II-11. Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale de VM : 5mg/L V = 300 mL; T = 25±1 °C; f = 300 kHz; P_{élec} = 60 W).

L'accélération de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la puissance acoustique peut s'expliquer par l'intensité ultrasonore. L'intensité ultrasonore est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante [30]. Lorsque la puissance augmente, l'intensité augmente aussi. L'augmentation de l'intensité permet d'augmenter l'amplitude acoustique [30]. La durée de l'implosion, la température et la pression générées augmentent avec l'amplitude, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée [30]. Il en

résulte une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion lorsque l'intensité augmente [30]. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées. Lorsque la puissance augmente, une importante énergie acoustique est transmise à la solution. En raison de cette énergie, le nombre de bulles de cavitation augmente entraînant une production importante des radicaux hydroxyles. Ces radicaux vont réagir avec les molécules du colorant, et la vitesse de cette réaction se trouve accélérée lorsque la puissance acoustique augmente [31,32]. Aussi, l'abaissement du seuil de cavitation avec l'augmentation de la puissance acoustique est un autre facteur qui facilite la cavitation et améliore la qualité de l'effondrement des bulles de cavitation [30]. Il est important de noter que la vitesse de dégradation augmente avec la puissance acoustique dans la gamme 20-100 W, car une augmentation continue de la puissance n'implique pas nécessairement une augmentation continue de la dégradation sonochimique. Il est très fréquent que pour des puissances très élevées, la vitesse de dégradation peut ralentir. En outre, il n'est pas recommandé de fonctionner à une puissance ultrasonore de 100 W car la céramique piézo-électrique de l'appareil à ultrasons pourrait être endommagée.

A 516 kHz, Hamdaoui et Naffrechoux [33] ont montré que la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol croît avec la puissance acoustique jusqu'à 38,3 W. Torres et al. [15] ont indiqué à 300 kHz que la vitesse initiale de dégradation du bisphenol A est proportionnelle à la puissance ultrasonore dans l'intervalle 20 à 80 W. Des résultats similaires ont été obtenus par Dükkanci et Gündüz [30].

II.2.5 Effet du pH initial

En solution aqueuse, le vert de malachite peut se trouver sous deux formes ioniques: la forme cationique du colorant et la forme carbinole incolore. Le vert de malachite a deux groupes aminés avec un pKa de 6,9 qui sont protonés à pH 4 [34]. A pH 10, la plupart des molécules sont déprotonés et donc incolores [34]. L'équilibre entre ces deux formes et le pH jouent un rôle important dans l'analyse du VM. Ainsi, le pH affecte la stabilité structurelle du VM et, par conséquent, son intensité de couleur.

Pour étudier l'influence du pH initial sur la dégradation sonochimique du VM, des expériences ont été effectuées à différentes valeurs de pH ajustées par

H₂SO₄ ou NaOH. La solution de VM est maintenue pendant 1 h après l'ajustement du pH et, par la suite, l'absorbance de la solution est mesurée. Il a été constaté que la couleur est stable dans la gamme de pH 2-7 [35]. Par conséquent, l'intervalle choisi pour étudier l'effet du pH initial est de pH 2 à pH 7. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures II-12 et II-13.

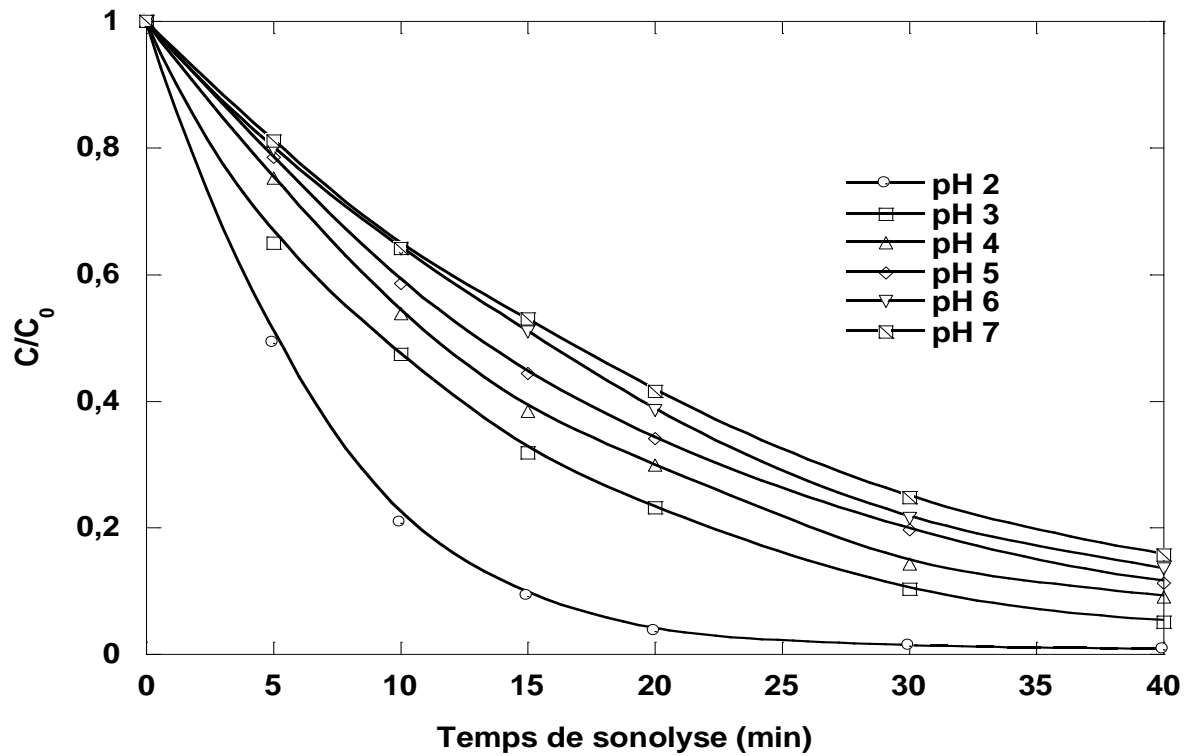


Figure II-12. Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale de VM : 5mg/L; $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$; $V = 300 \text{ mL}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

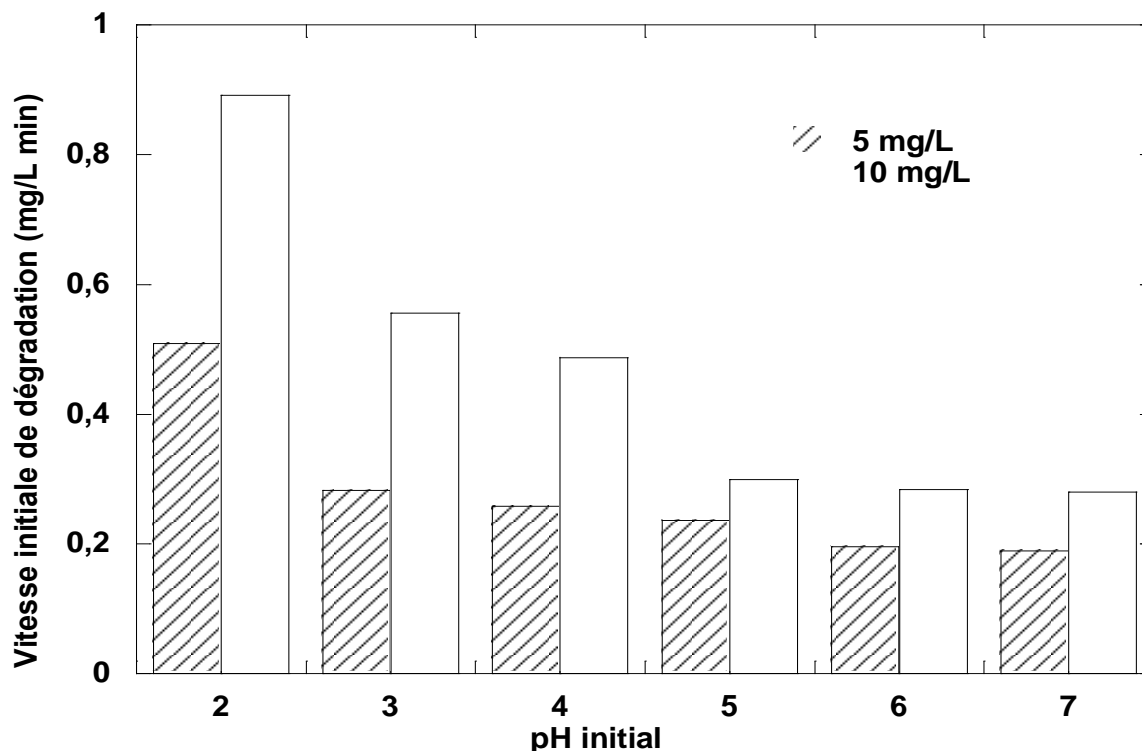


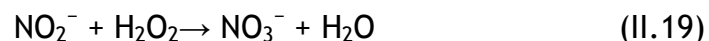
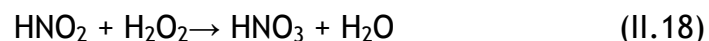
Figure II-13. Evolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction du pH initial (Concentration initiale de VM : 5-10 mg/L; $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$; $V = 300 \text{ mL}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Les résultats obtenus (Figure II-12 et II-13) montrent que la dégradation est maximale à pH 2 et elle diminue significativement lorsque le pH augmente à 7. Un changement presque marginale est obtenue dans la gamme de pH 5-7. Ceci est vraisemblablement dû au fait que la molécule de vert de malachite est complètement ionisée à pH 4 [34]. Le VM sous sa forme ionisée est beaucoup plus hydrophile et soluble est donc n'est pas capable de s'approcher de la région interfaciale des bulles de cavitation où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. Ainsi, à pH 5-7, la dégradation est réalisée essentiellement au sein de la solution où la concentration des radicaux hydroxyles est faible. La décomposition plus rapide du VM en condition acide est vraisemblablement due à l'augmentation de l'hydrophobicité de la molécule. Ceci conduit à la diffusion de la molécule de colorant à pH bas vers l'interface bulle-solution, où elle est plus facilement soumise à l'attaque par le radical hydroxyle.

La sonolyse de la solution de vert de malachite conduit à une diminution du pH du milieu. À une concentration initiale de 5 mg/L de VM, le pH de la solution a diminué, après 80 min de temps de traitement, de 7 à 3,9 et de 6 à

3,6 respectivement. La diminution du pH de la solution lors de la dégradation sonochimique peut être expliquée par la formation d'acides nitrique et nitreux (Figure II-14) formés par l'oxydation de N_2 dissous [36,37]. De plus, les acides aliphatiques qui sont générés par l'attaque successive des radicaux hydroxyles sur les colorants du type triphénylméthane conduit à la diminution du pH du milieu [38].

Les ions nitrites et nitrates sont produits sous l'action des ultrasons sur une solution aqueuse aérée. Le NO, le produit primaire du processus, est formé à haute température à l'intérieur des bulles selon les réactions (II.15) et (II.16). A l'interface, la réaction (II.17) conduit à la libération de NO_2^- dans le milieu. Les nitrites sont oxydés en nitrates par le peroxyde d'hydrogène (réactions(II-18) et (II-19)).



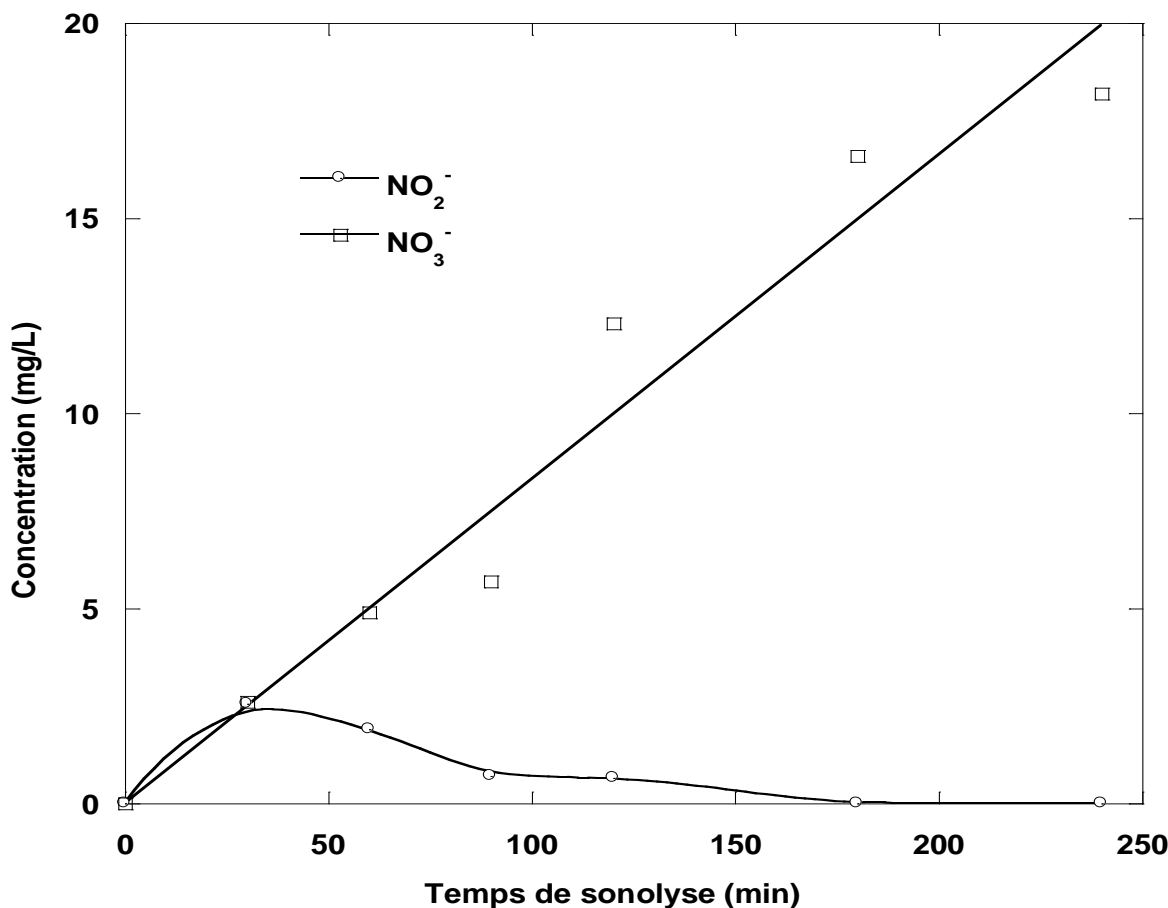


Figure II-14. Evolution des nitrates et des nitrites durant la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale de VM : 5mg/L; $T = 25 \pm 1$ °C; $V = 300$ mL; $f = 300$ kHz; $P_{elec} = 60$ W).

II.2.6 Effet de l'addition de Fe(II)

Comme les radicaux hydroxyles générés par irradiation ultrasonore sont les espèces responsables de la dégradation des polluants non volatils, il est possible que l'utilisation de quelques catalyseurs comme le fer en milieu acide puisse produire un excès de radicaux HO[•] via leur action catalytique avec le H₂O₂ généré par ultrasons. L'ajout de fer pourrait donc accélérer la dégradation sonolytique du vert de malachite. Afin de vérifier cette hypothèse, l'effet de l'ajout de 1 à 10 mg/L de Fe²⁺ sur la dégradation sonochimique du vert de malachite a été examiné. Toutes les expériences ont été réalisées à pH 3 pour éviter la précipitation du fer.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-15. La vitesse de dégradation est améliorée par l'ajout de Fe(II). La destruction sonolytique augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe(II). Une vitesse initiale de dégradation de 0,283 mg/L min est obtenue lors de la sonolyse de 5 mg/L de la solution de VM seule,

tandis qu'en présence de Fe(II), la constante définissant la vitesse initiale de dégradation du colorant augmente à 0,371, 0,445 et 0,551 mg/L min pour des concentrations de Fe(II) de 4, 8 et 10 mg/L respectivement. Pour une concentration initiale en colorant de 10 mg/L, en l'absence de Fe(II) la vitesse initiale de dégradation est de 0,555 mg/L min, et pour des concentrations du Fe(II) de 4, 8 et 10 mg/L elle augmente à 0,643, 0,722 et 0,826 mg/L min respectivement. Dans ce système, l'accélération de la dégradation par l'addition de Fe(II) est due à la décomposition catalytique de H₂O₂ qui génère des radicaux hydroxyles par les procédés Fenton (Fe(II)/H₂O₂) et Fenton-like (Fe(III)/H₂O₂) (Réactions II.20 à II.24) [13-17].

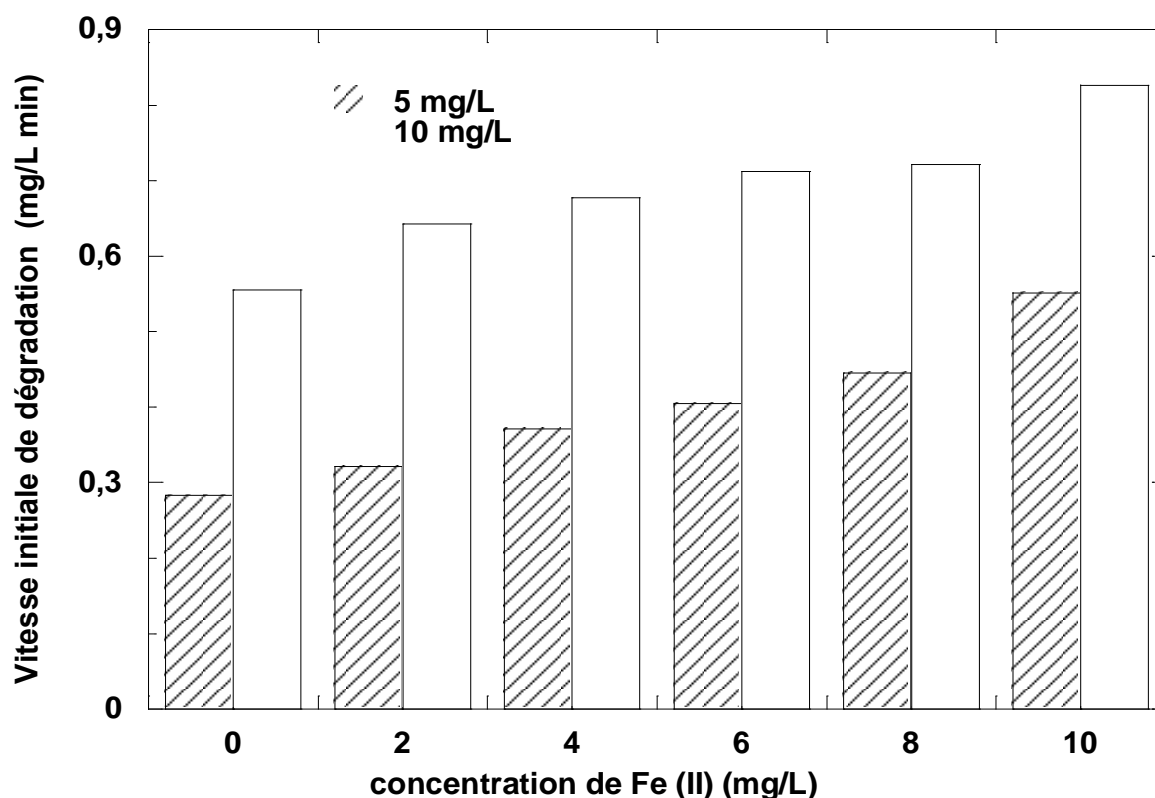
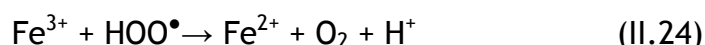
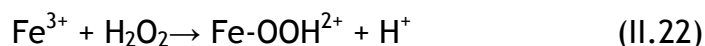
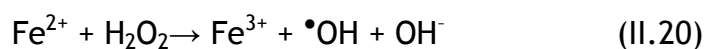


Figure II-15. L'effet de l'addition du fer (II) sur la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale de VM : 5, 10 mg/L; $T = 25 \pm 1$ °C; $V = 300$ mL; $f = 300$ kHz; $P_{elec} = 60$ W).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, la méthode calorimétrique et trois méthodes dosimétriques ont été utilisées pour caractériser le sonoréacteur. Il est aussi consacré à l'étude de la dégradation sonochimique du vert de malachite et les paramètres opératoires influençant l'élimination sonolytique du colorant tels que la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique, le pH initial et l'addition de fer. Les résultats obtenus indiquent que:

- La production des espèces oxydantes par les ondes ultrasonores est déterminée par la dosimétrie de KI, la réaction de Fricke et la dosimétrie de 4-nitrophénol.
- La dégradation sonochimique du VM est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution ou au sein de la solution. Il a été constaté que la vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du colorant jusqu'à un palier au-delà de 200 mg/L.
- La vitesse de formation de peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration du substrat et atteint un minimum, puis la vitesse de formation reste presque constante pour des concentrations élevées de colorant.
- La vitesse initiale de dégradation augmente proportionnellement avec la puissance ultrasonore dans l'intervalle 20 à 100 W.
- La meilleure efficacité de destruction du colorant est obtenue dans les milieux acides.
- La dégradation ultrasonore de vert de malachite est améliorée par l'ajout de Fe(II).

Références bibliographiques

- [1] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorisation of textile dye containing effluents: a review, *Bioresource Technology* 58 (1996) 217-227.
- [2] A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, J. Ge, Mineralization of an azo dye acid red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 227-233.
- [3] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International* 30 (2004) 953-971.
- [4] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004, pp. 185-208.
- [5] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequency: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1997) S77-S82.
- [6] C.M. Sehgal, S.Y. Wang, Threshold intensities and kinetics of sonoreaction of thymine in aqueous solutions at low ultrasonic intensities, *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981) 6606-6611.
- [7] P. Riesz, T. Kondo, Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications, *Free Radicals in Biology and Medicine* 13 (1992) 247-270.
- [8] P. Riesz, D. Berdahl, C.L. Christman, Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions, *Environmental Health Perspectives* 64 (1985) 233-252.
- [9] R. Patidar, S. Khanna, V.S. Moholkar, Physical features of ultrasound assisted enzymatic degradation of recalcitrant organic pollutants, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 104-118.
- [10] C. Berberidou, I. Poullos, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 63-72.
- [11] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 1009-1014.

- [12] N.J. Bejarano-Pérez, M.F. Suárez-Herrera, Sonochemical and sonophotocatalytic degradation of malachite green: The effect of carbon tetrachloride on reaction rates, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 612-617.
- [13] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 149-156.
- [14] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art', *Ultrasonics* 30 (1992) 40-42.
- [15] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical journal* 80 (2005) 159-164.
- [16] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598.
- [17] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455-461.
- [18] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environmental Science and Technology* 22 (1988) 798-806.
- [19] M. Draye, J. Estager, M. Malacria, J. Goddard, C. Ollivier, *Sonochimie organique, Techniques de l'ingénieur*, K 1 250-12.
- [20] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie, Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310.
- [21] 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 (2004) 4247-4261.
- [22] T. Kimura, T. Sakamoto, J.M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Tkeda, T. Ando, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S157-S161.
- [23] A. Henglein, Contributions to various aspects of cavitation chemistry, *Advanced Sonochemistry* 3 (1993) 17-83.

- [24] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 163-172.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 550-557.
- [26] Q. Hu, C. Zhang, Z. Wang, Y. Chen, K. Mao, X. Zhang, Y. Xiong, M. Zhu, Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/ H₂O₂ and UV/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 795-803.
- [27] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Fracony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
- [28] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 415-422.
- [29] 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 (2008) 605-611.
- [30] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [31] R. Emery, M. Papadaki, L.M. Freitas dos Santos, D. Mantzavinos, Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions, *Environment International* 31 (2005) 207-211.
- [32] M.H. Lim, S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khim, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [33] M. Dükkanci, G. Gündüz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [34] K. Mitrowska, A. Posyniak, J. Zmudzki, Determination of malachite green and leucomalachite green residues in water using liquid chromatography with visible and fluorescence detection and confirmation by tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1207 (2008) 94-100.

- [35] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 264 (2005) 17-28.
- [36] A.I. Virtanen, N. Ellfolk, Oxidative nitrogen fixation in ultrasonic field. *Acta Chemica Scandinavica* 4 (1950) 93-102.
- [37] C.A. Wakeford, R. Blackburn, P.D. Lickiss, Effect of ionic strength on the acoustic generation of nitrite, nitrate and hydrogen peroxide. *Ultrasonics Sonochemistry* 6 (1999) 141-148.
- [38] M.A. Oturan, E. Guivarch, N. Oturan, I. Sirés, Oxidation pathways of malachite green by Fe^{3+} -catalyzed electro-Fenton process, *Applied Catalysis B, Environmental* 82 (2008) 244-254.

Chapitre III

***Influence des Ions Bromures sur la
Dégradation Sonochimique du Vert de
Malachite***

CHAPITRE III

INFLUENCE DES IONS BROMURES SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU VERT DE MALACHITE

INTRODUCTION

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants [1]. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens) [2].

Ces contaminants échappent pour la plupart aux traitements classiques des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, Etats-Unis et Communauté européenne) [3]. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies, l'application des procédés d'oxydation avancés. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories : i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3), ii) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H_2O_2/UV , O_3/UV , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ et TiO_2/UV), iii) Procédés sonochimiques ; et iv) Procédés électrochimiques. Quelle que soit la méthode employée, celle-ci doit conduire à une dégradation rapide des polluants, tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques ou difficiles à éliminer. L'objectif final est d'arriver à la minéralisation totale des espèces organiques, en utilisant un minimum de réactifs chimiques et au plus faible coût possible [4].

Les technologies innovantes d'oxydation sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [5]. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée). Les

radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques.

Les procédés innovants d'oxydations ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines [6], pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatils [7], pour la décoloration des eaux [8], pour la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques [9]. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [10]. La sonochimie, une des techniques d'oxydation avancées, basée sur le phénomène de cavitation généré par des ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux [11,12].

Plusieurs études sur le procédé de dégradation sonochimique en présence d'espèces inorganiques ont récemment rapporté que la dégradation des colorants peut être améliorée en présence d'ions inorganiques [13,14]. Les ions bromures sont naturellement présents dans l'eau brute et en particulier dans les eaux souterraines et les eaux de surface dans les régions côtières. Avec la croissance rapide des activités industrielles, les écoulements de saumure de gisements de pétrole et de l'utilisation de bromure de méthyle pour la lutte antiparasitaire, d'importantes quantités de bromures sont déchargées dans l'environnement [15-18].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique du vert de malachite. Le traitement sonochimique en présence d'ions bromure est aussi évalué dans des matrices complexes comme les eaux naturelles et de mer.

III.1 MATERIEL ET METHODES

III.1.1 Réactifs

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

- **Vert de malachite** (Basic Green 4) est un colorant cationique de formule générale $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$; poids moléculaire : 929 g/mole et de $pK_a=6,9$ (produit de Sigma-Aldrich). Les propriétés physico-chimiques du vert de malachite ainsi que sa structure moléculaire sont présentées au chapitre I.

- **Bromure de potassium**(pureté : 99 % ; formule moléculaire : KBr ; poids moléculaire : 119g/mole).
- **Chlorure de sodium** (pureté 99,5 %; formule moléculaire : NaCl ; poids moléculaire : 58,44 g/mole): produit de Biochem Chemopharma.
- **Sulfate de sodium** (pureté : 99 % ; formule moléculaire : Na₂SO₄ ; poids moléculaire : 142,02 g/mole): produit de Riedel de Haën
- **Hydrogénocarbonate de sodium** (formule moléculaire : NaHCO₃ ; poids moléculaire : 84,01 g/mol).
- **Eau de mer** contient principalement du chlore de sodium (de 30 à 40 g de sel dissous pour 1 kg d'eau de mer)
- **Eau minérale naturelle (Ifri)**.

III.1.2 Méthodes

Les expériences de la dégradation sonolytique du vert de malachite sont réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution est maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe. La concentration du vert de malachite au cours de la sonolyse est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405).

III.2 RESULTATS ET DISCUSSION

III.2.1 Effet des ions bromures sur la dégradation du vert de malachite à diverses concentrations en colorant

La dégradation sonochimique du vert de malachite (5 mg/L) par ultrasons (300 kHz et 60 w) en l'absence et en présence de diverses concentrations d'ions bromures a été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-1(a). Comme on peut le voir sur cette figure, la variation de la concentration du VM avec le temps montre une décroissance exponentielle ressemblant à une cinétique apparente de premier ordre généralement observée pour la dégradation sonochimique des polluants. Pour tester cela, différentes solutions à divers concentrations en colorant sont soumises à des ondes ultrasonores. L'évolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du colorant démontre qu'une relation linéaire n'est pas observée comme prévu pour une loi cinétique de premier ordre. Par conséquent, dans ce travail, les comparaisons entre les différents paramètres sont réalisées en utilisant la vitesse initiale de dégradation (mg/L min) plutôt que la constante cinétique de pseudo-premier ordre.

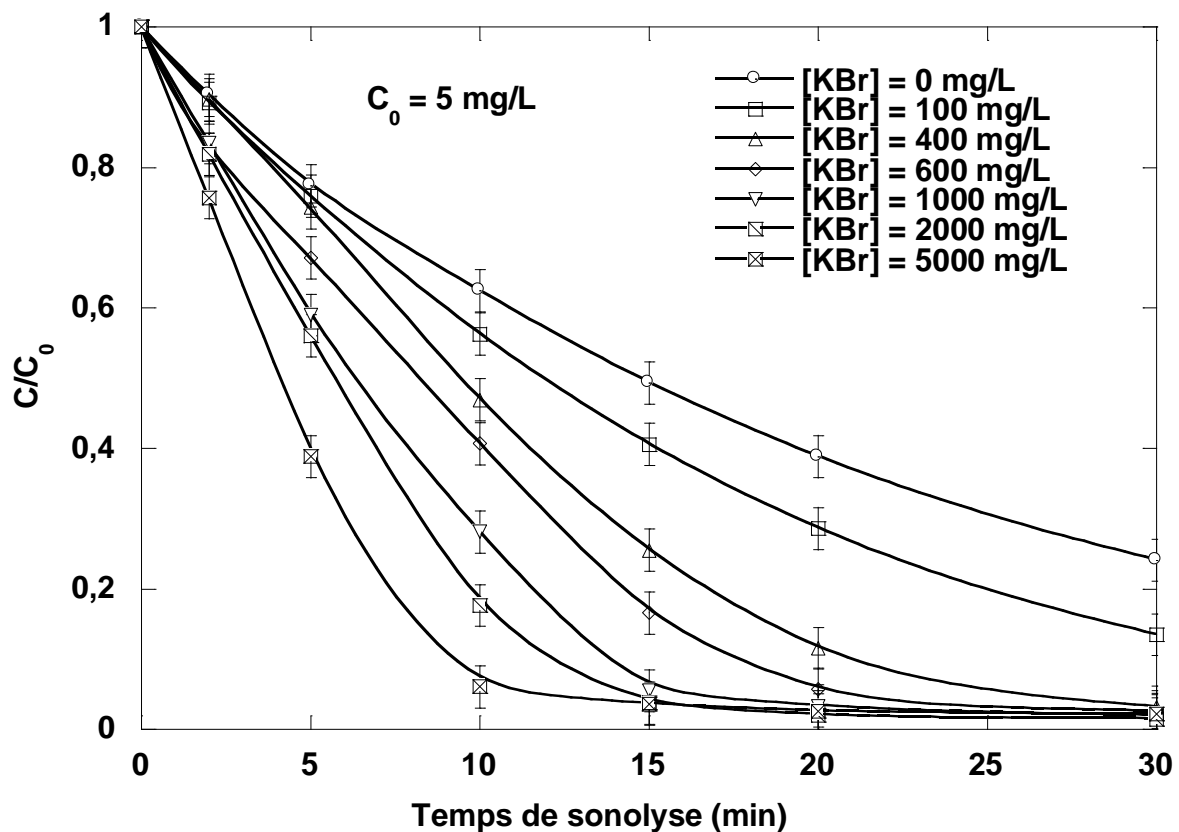


Figure III-1(a). Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique du VM (Conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $C_{\text{KBr}} = 100 \text{ à } 50000 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Comme le montre la Figure III-1(a), la vitesse de dégradation est considérablement améliorée par l'ajout des ions bromures. La dégradation sonochimique augmente avec l'augmentation de la concentration des ions bromures. Une vitesse initiale de dégradation de $0,226 \text{ mg/L min}$ est obtenue par sonolyse du VM seul, tandis qu'en présence des ions bromures, la vitesse initiale de dégradation du polluant passe à $0,256$, $0,328$ et $0,611 \text{ mg/L min}$ pour des concentrations de KBr de 200 , 600 et 5000 mg/L respectivement.

Afin de confirmer l'amélioration de la dégradation sonochimique du VM par l'addition d'ions bromures, différentes expériences de dégradation sonochimique sont menées à pH identique pour des concentrations de colorant de 2 et 10 mg/L .

Les résultats présentés sous forme de vitesse initiale de dégradation du VM en fonction du temps pour différentes concentrations en ions bromures sont présentés sur les Figure III-1(b) et III-1(c). À partir de cette figure, on remarque que les vitesses de dégradation augmentent en présence des ions bromures, surtout pour les faibles

concentrations de colorant. De plus, l'effet améliorant des ions bromures diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Après 5 min de traitement sonochimique de la solution de VM à une concentration de 2 mg/L, une efficacité d'enlèvement de 87 % est obtenue par ajout de 600 mg/L de KBr, tandis qu'en l'absence des ions bromures, le pourcentage de dégradation n'est que 26 %. Pour une concentration initiale de 10 mg/L de VM, le pourcentage de dégradation après 30 min de traitement en l'absence de KBr est de 71%, tandis qu'en présence de 600 mg/L d'ions bromures, il est de 86%. Cette amélioration est due à la formation du radical $\text{Br}_2^{\bullet-}$ provenant de la réaction des ions bromures avec les radicaux $^{\bullet}\text{OH}$.

Quelques publications récentes ont rapporté des effets positifs similaires des ions bromures lors de la dégradation sonochimique de polluants organiques tels que le l' "acid blue 40" [19], le parathion [20] et le 4-cumylphénol [21].

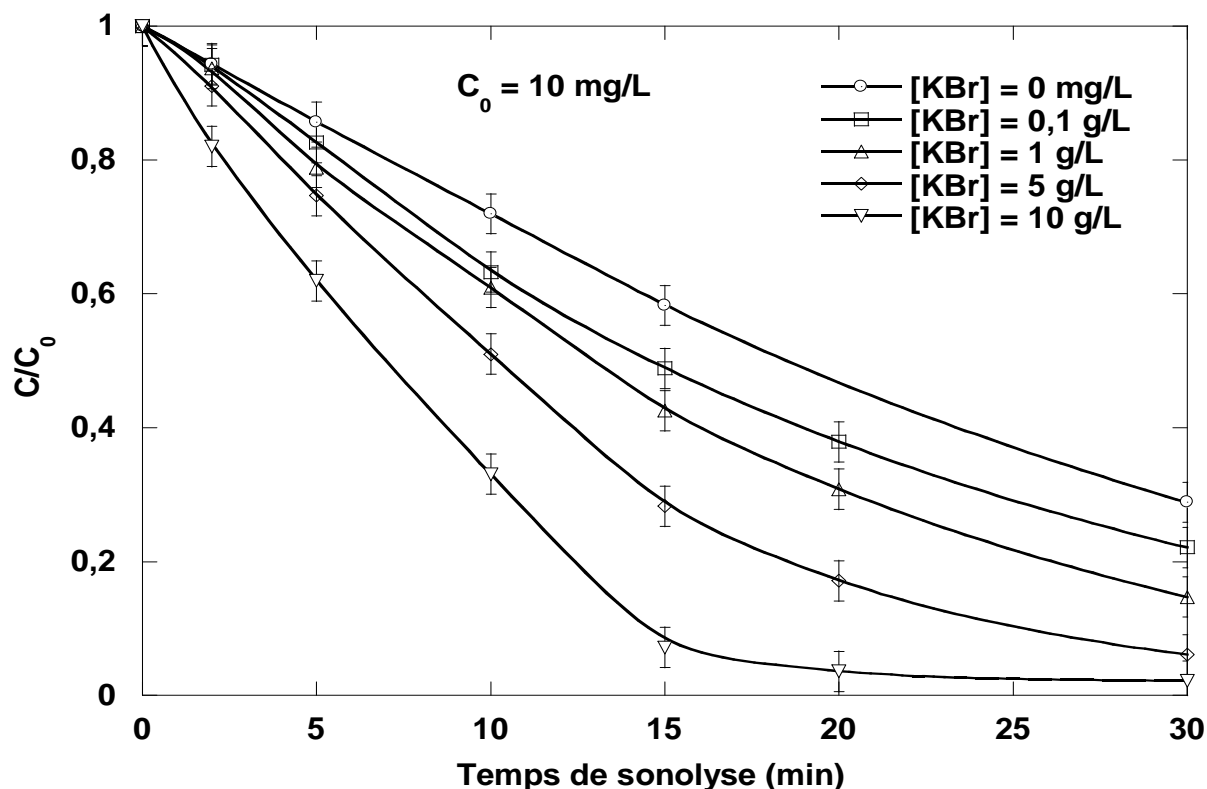


Figure III-1(b). Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique du VM (Conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

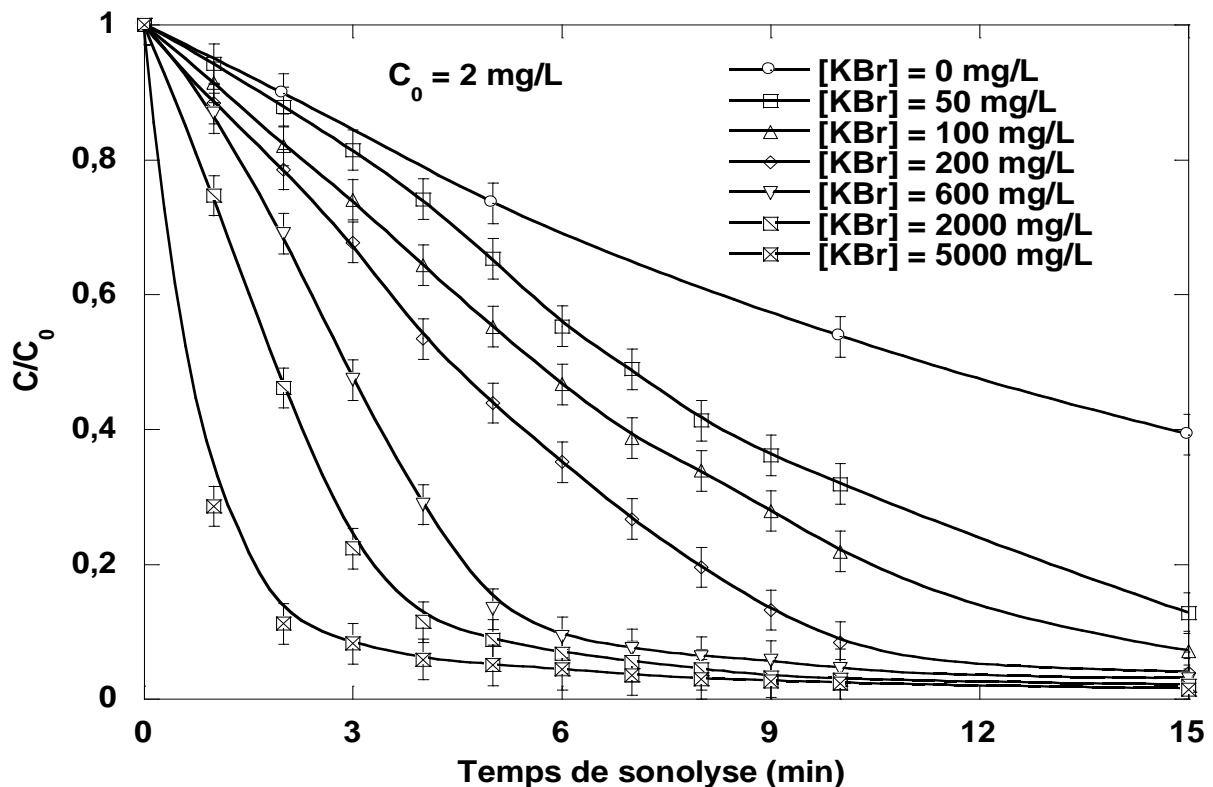


Figure III-1(c). Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique du VM (Conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 2 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

III.2.2 Effet des sels sur la dégradation du vert de malachite

Les ions présents lors de la sonolyse en milieux aqueux peuvent provoquer ce qu'on appelle le "salting-out effect". Ce phénomène pousse les polluants organiques vers l'interface bulle/solution et par conséquent conduit à une dégradation plus rapide [22,23]. Afin de vérifier cette hypothèse, l'influence de divers ions inorganiques tels que le KBr, NaCl et Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique du vert de malachite est examinée. Les expériences sont réalisées en utilisant une concentration initiale de colorant de 5 mg/L en présence de 600 mg/L de sel. Les résultats obtenus présentés sur la Figure III-2 montrent que l'ajout de sulfate de sodium et de chlorure de sodium n'a aucun effet significatif sur la dégradation ce qui élimine la supposition du "salting-out effect". Par contre, l'ajout d'ion bromure montre un effet positif sur l'élimination sonochimique du vert de malachite.

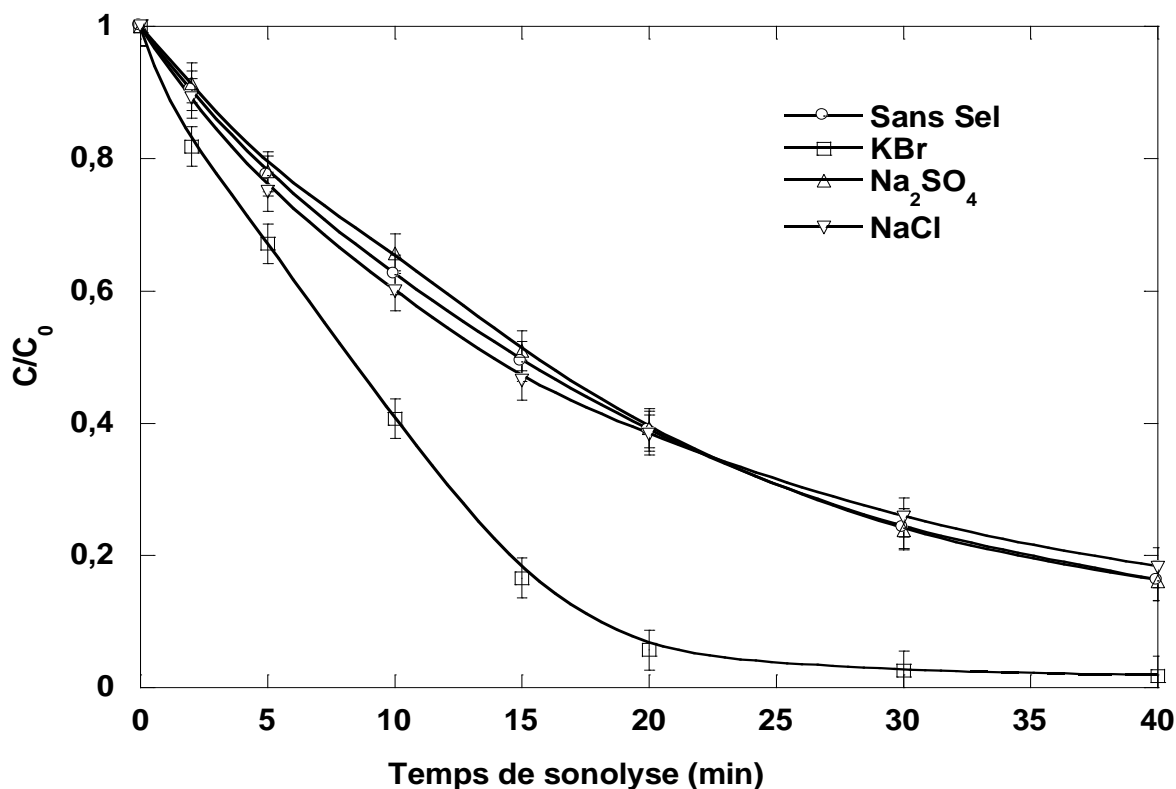
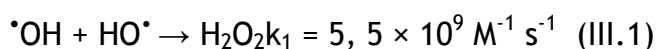


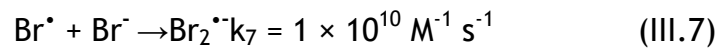
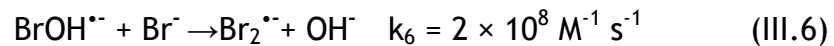
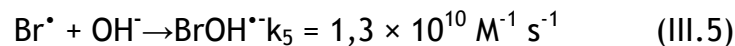
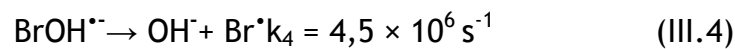
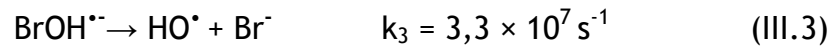
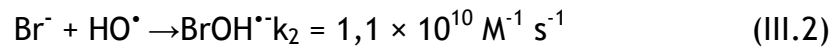
Figure III-2. Effet des sels sur la dégradation sonochimique du VM (Conditions: $V= 300$ mL; $C_0= 5$ mg/L; concentration de sel= 600 mg/L; $T = 25 \pm 2$ °C; pH: 5,3; $f=300$ kHz; $P_{elec}= 60$ W).

III.2.3 Participation du radical $Br_2^{\cdot\cdot}$

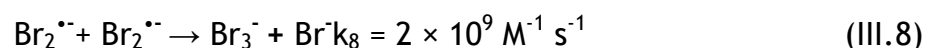
En l'absence des ions bromures, le mécanisme dominant de la dégradation du VM est la réaction du substrat avec les radicaux $\cdot OH$ à l'interface bulle-solution et au sein de la solution [24]. Pour des concentrations plus élevées de VM, la proportion des radicaux $\cdot OH$ captée par les molécules du colorant augmente et la dégradation est effectuée dans ce cas à l'interface bulle-solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée [25]. Lorsque la destruction du colorant est effectuée au sein de la solution, ce qui est le cas pour les faibles concentrations de colorant, la concentration des radicaux $\cdot OH$ est faible, car seulement environ 10% des radicaux hydroxyles $\cdot OH$ générés dans la bulle peuvent diffuser vers la solution [26]. En l'absence de soluté ou aux faibles concentrations en colorant, une partie considérable des radicaux $\cdot OH$ se recombine pour former le peroxyde d'hydrogène (réaction (III.1)) qui est libéré dans le milieu.



Les résultats des Figures III-1 à III-3 montrent sans aucun doute que certains effets peuvent être associés à l'addition des bromures. L'amélioration de la vitesse de dégradation est due à la formation du radical $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ provenant de la réaction de l'ion bromure avec le radical $\cdot\text{OH}$ suivie d'une complexation rapide avec un autre anion. L'ion bromure à une concentration suffisamment élevée pourrait être en mesure d'atteindre la région interfaciale des bulles de cavitation et donc réagir avec $\cdot\text{OH}$ pour donner le radical $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ (réactions (III.2) - (III.7)). Le radical $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ est un bon oxydant, qui a un potentiel redox $E(\text{Br}_2^{\cdot\cdot}/2\text{Br}^-) = 1,63 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale d'hydrogène, mais son pouvoir est inférieur à celui du radical $\cdot\text{OH}$ [27]. L'ion bromure réagit rapidement avec $\cdot\text{OH}$ et les radicaux $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ ont une constante de stabilité élevée de l'ordre de 10^5 mol/L [27].



Il est possible de conclure que l'amélioration de la dégradation sonochimique du VM par les ions bromures est dû à la formation du radical $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ qui subit une recombinaison radical-radical plus limitée (réaction (III.8), $k_8 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [28]) par rapport au radical $\cdot\text{OH}$ (réaction (III.1), $k_1 = 5,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sur la surface des bulles de cavitation. Ainsi, la combinaison de OH^\cdot est 2,75 fois plus élevée que celle de la réaction de recombinaison du radical $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$. Bien que le radical $\cdot\text{OH}$ est consommé en présence des ions bromures, la quantité totale des radicaux augmente dans la région interfaciale. De cette façon, les radicaux $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ pourraient être plus disponibles que les radicaux $\cdot\text{OH}$ pour réagir avec les molécules du colorant. De surcroît, les radicaux $\text{Br}_2^{\cdot\cdot}$ sont plus aptes que les radicaux $\cdot\text{OH}$ à diffuser dans la solution pour dégrader les molécules de VM.



III.2.4 Effet de l'addition de sels sur la dégradation du VM en présence des ions bromures

Des expériences ont été réalisées en appliquant des ondes ultrasonores à 300 kHz de fréquence et 60 W de puissance à 300 mL de solution, contenant 5 mg/L de VM, 600 mg/L de KBr et différentes concentrations de NaCl ou de NaHCO₃ allant de 100 à 1000 mg/L. Les Figure III-3 et III-4 présentent l'influence de NaCl et NaHCO₃ sur la dégradation sonochimique du VM en solution aqueuse en présence des ions bromures. On remarque que l'ajout de chlorure de sodium jusqu'à 1000 mg/L n'a pratiquement aucun effet sur la dégradation du colorant. De plus, l'ajout des ions hydrogénocarbonates a un effet négatif sur la cinétique de dégradation. Ce comportement peut être expliqué par la compétition entre les ions bromures et hydrogénocarbonates pour piéger les radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface des bulles de cavitation. Aussi, la réaction entre $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et HCO_3^- ($2,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [29]) peut être une autre raison de la décroissance de la cinétique d'élimination du VM.

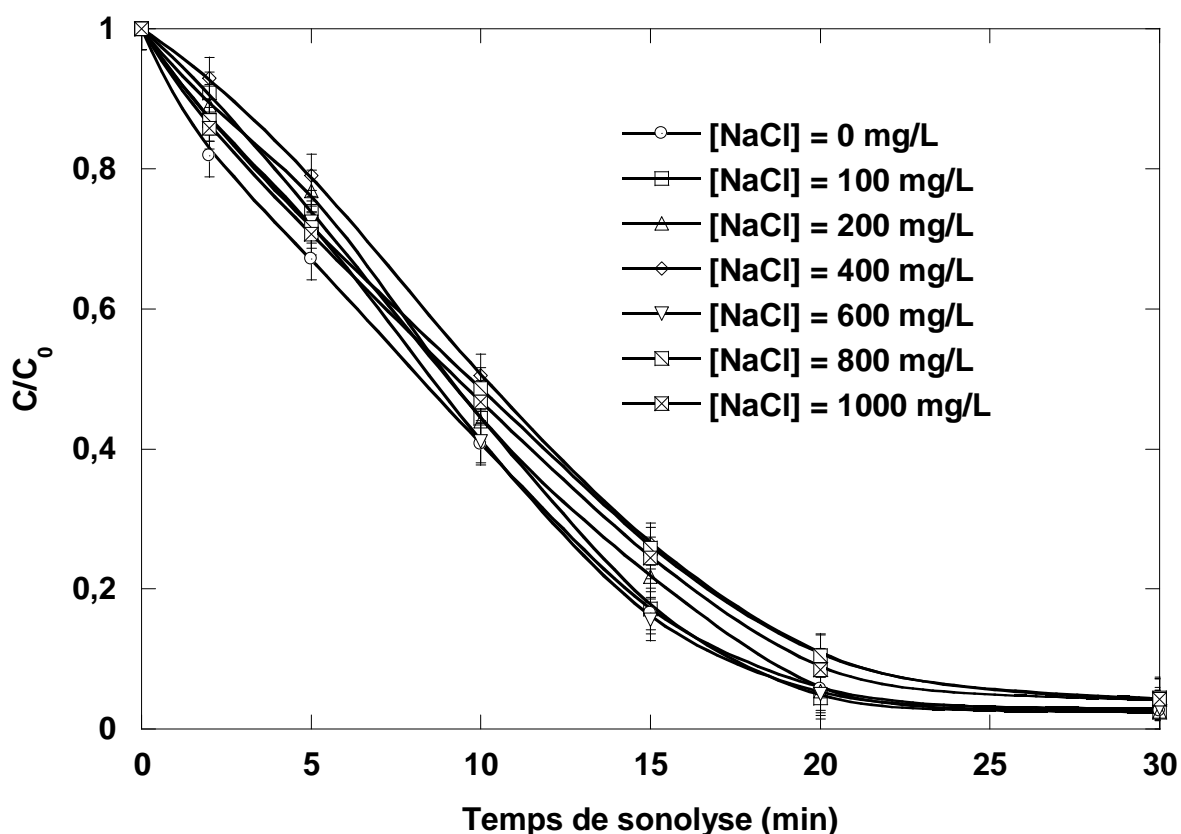


Figure III-3. Influence de NaCl sur la dégradation sonochimique du VM en présence des ions bromures ($V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; concentration de KBr = 600 mg/L ; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

En dehors de la modification des propriétés physico-chimiques d'un mélange réactionnel aqueux, la présence de sel permet d'augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la solution et diminue la tension de vapeur du liquide [30]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse de dégradation du colorant quelle que soit sa concentration initiale [30]. Ceci n'est pas le cas dans ce travail, car l'addition des hydrogénocarbonates a un effet négatif sur la vitesse de destruction du VM à une concentration de 5 mg/L. On peut mentionner que, selon le contaminant utilisé, l'effet de sels sur la cavitation peut être négligeable par comparaison avec l'effet de partition ou de partage.

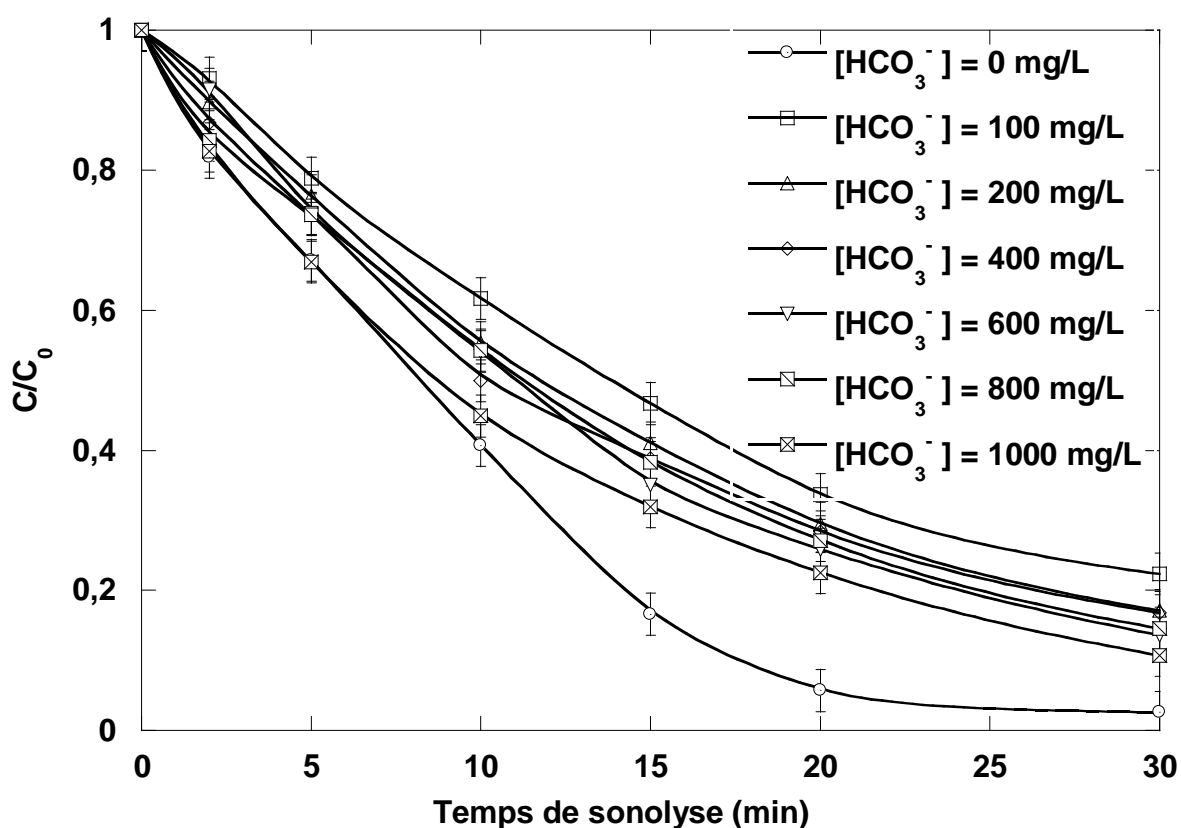


Figure III-4. Influence de NaHCO_3 sur la dégradation sonochimique du VM en présence des ions bromures ($V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; concentration de $\text{KBr} = 600 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{élec}} = 60 \text{ W}$).

Sur la Figure III-4, il apparaît clairement que la vitesse de dégradation du VM, par rapport à la destruction dans l'eau distillée, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des ions hydrogénocarbonates dans l'intervalle 100-1000 mg/L. En l'absence des ions bromures et hydrogénocarbonates, les molécules de substrat,

qui sont loin de la bulle de cavitation, sont dégradées par la faible quantité des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui ne se recombinent pas et qui peuvent migrer dans la solution. L'amélioration de la dégradation du VM en présence des ions hydrogencarbonates est due à la formation des radicaux carbonates $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (réaction III.9) qui peuvent réagir avec les molécules du colorant plus efficacement que les radicaux hydroxyles car ils peuvent diffuser dans la solution pour attaquer les molécules du polluant[5,16].



Des effets positifs et similaires des ions hydrogencarbonates lors de la dégradation sonochimique d'une faible concentration de polluants organiques tels que le bisphénol A [31] ou la rhodamine B [32] ont été décrits en détail dans la littérature.

III.2.5 Effet d'une matrice naturelle sur la dégradation du VM en présence des ions bromures

Le traitement des eaux sous l'action d'un champ acoustique présente des avantages importants par rapport aux autres procédés d'oxydation avancés, car de nombreux chercheurs ont indiqué qu'en présence d'environnement naturel, la vitesse de dégradation sonochimique n'est pas affectée dans une matrice complexe [33,34]. Des expériences de dégradation sonochimique du vert de malachite (5 mg/L) ont été réalisées en utilisant une eau minérale naturelle et de l'eau de mer en l'absence et en présence de 600 mg/L de KBr. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-5 et III-6. Les principales caractéristiques de l'eau naturelle sont les suivantes : pH = 7,2, $\text{Ca}^{2+} = 81 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 24 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ = 15,8 \text{ mg/L}$, $\text{Cl}^- = 72 \text{ mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 53 \text{ mg/L}$, $\text{HCO}_3^- = 265 \text{ mg/L}$.

Dans tous les cas, la cinétique de dégradation du VM dans l'eau distillée contenant des ions bromures est plus élevée que celles obtenues dans les eaux naturelle et de mer. On remarque que l'effet améliorant des ions bromures sur la dégradation sonochimique du colorant diminue dans les eaux naturelles, mais l'élimination du colorant est plus rapide que celle obtenue en utilisant de l'eau distillée en l'absence des ions bromures. L'addition des ions bromures dans l'eau naturelle améliore légèrement la dégradation du VM. La vitesse de dégradation du VM

dans l'eau de mer avec ou sans l'ajout d'ions bromures est supérieure à celle obtenue dans une solution d'eau distillée en l'absence des bromures. L'effet positif de l'ajout des ions bromures sur la dégradation du VM dans les eaux naturelle et de mer est moins prononcé que leur effet dans l'eau distillée.

Ce comportement peut être expliqué par la compétition entre les ions bromures et les autres anions présents dans les eaux pour piéger les radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la surface des bulles de cavitation. Par conséquent, le traitement sonochimique est une technique d'oxydation avancée très efficace pour l'enlèvement du VM dans les matrices complexes telles que les eaux naturelle et de mer.

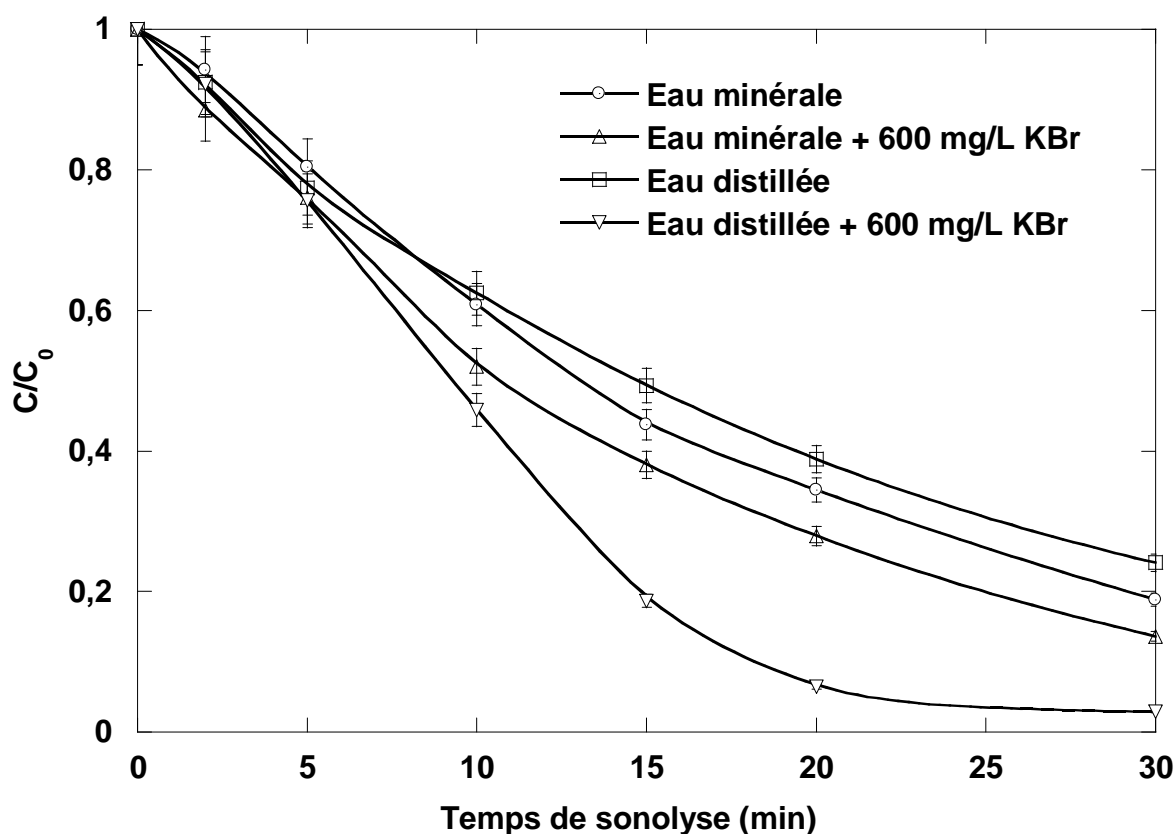


Figure III-5. Dégradation sonochimique du VM en l'absence et en présence des ions bromures dans l'eau minérale naturelle ($V= 300 \text{ mL}$; $C_0= 5 \text{ mg/L}$; concentration de $\text{KBr}= 600 \text{ mg/L}$; $T= 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f=300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}}= 60 \text{ W}$).

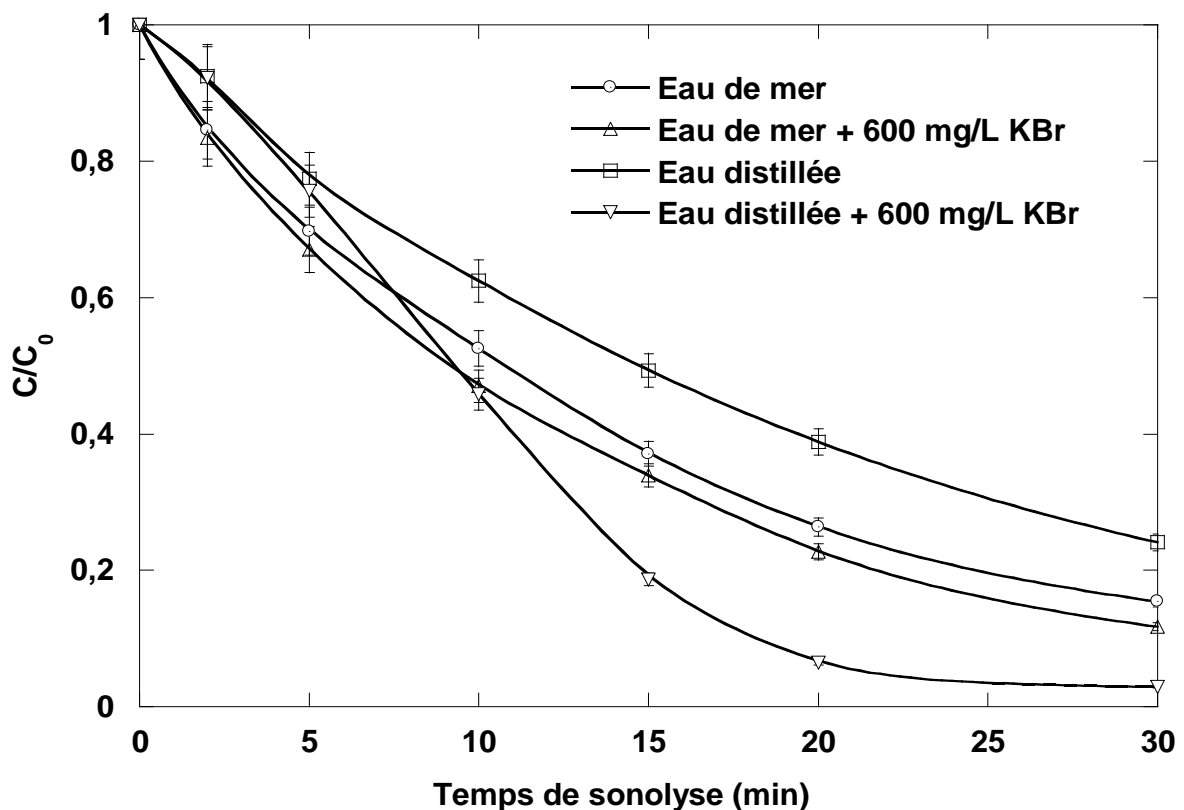


Figure III-6. Dégradation sonochimique du VM en l'absence et en présence des ions bromures dans l'eau de mer ($V= 300$ mL; $C_0= 5$ mg/L; concentration de KBr= 600 mg/L ; $T = 25 \pm 2$ °C ; $f = 300$ kHz; $P_{elec}= 60$ W).

CONCLUSION

Ce travail démontre l'efficacité des ultrasons à 300 kHz pour le traitement des eaux contaminées par le vert de malachite. L'addition des ions bromures améliore la dégradation du colorant. Les ions bromures accélèrent la dégradation sonochimique surtout pour les faibles concentrations en colorant. La vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du VM. L'effet accélérateur des bromures est dû à la formation des radicaux Br_2^{\bullet} produits par la réaction des ions bromures avec les radicaux $^{\bullet}OH$ éjectés de la bulle de cavitation. Les radicaux $^{\bullet}OH$ sont susceptibles de migrer dans la solution pour réagir avec les molécules du colorant.

En présence des ions bromures, l'ajout de chlorure de sodium jusqu'à 1000 mg/L n'a pratiquement aucun effet sur l'élimination du polluant. L'addition de l'ion hydrogénocarbonate en présence des bromures a un effet négatif sur la cinétique de dégradation du VM. Les expériences menées dans les eaux naturelles en présence des ions bromures, montrent une différence significative entre la dégradation dans l'eau minérale et l'eau de mer et celle obtenue dans de l'eau distillée. De plus, la

cinétique de dégradation du vert de malachite dans l'eau distillée contenant des ions bromures est plus rapide que celles obtenues dans les eaux naturelle et de mer. Cette étude démontre que le traitement sonochimique en comparaison avec d'autres procédés innovants d'oxydation qui sont gênés par la présence d'ions inorganiques est un procédé prometteur pour l'élimination du vert de malachite à partir de matrices complexes comme les eaux naturelle et de mer.

Références bibliographiques

- [1] USEPA, Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis. U.S.Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C, 1997.
- [2] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi et R.D. Tyagi. Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Revue des sciences de l'eau* 20(2007) 89-108.
- [3] M.R.Servos, D.T. Bennie, B.K. Burnison, A.Jurkovic, R. Mcinnis, T. Neheli, A. Schnell,S.A. Smyth et T.A. Ternes. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants.*Science of the TotalEnvironment*336 (2005) 155-170.
- [4] M.A Oturan, An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2, 4-D.*Journal of AppliedElectrochemistry* 30(2000) 475-482.
- [5] H.Suty, C. De Traversay et M. Coste. Application of advanced oxidation processes: Present and future. Dans: *Proceedings of the 3rd Conference on OxidationTechnologies for Water and Wastewater Treatment*, 18 au 22 mai, Goslar, Allemagne, (2003) pp. 8.
- [6] S. Parsons. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House,Londres, Angleterre, (2004) 356 p.
- [7] M. Bhowmick, M.J. Semmens. Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air.*Water Research*28 (1994) 2407-2415.
- [8] H.J. Hsing, P.C. Chiang, E.E. Chang, M.Y. Chen. The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal ofHazardousMaterials* 141 (2007) 8-16.
- [9] K. Ikehata, N.J. Naghashkar, M.G. El-Din.Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone:ScienceandEngineeringJournal*28 (2006) 353-414.
- [10] P. Drogui, J.F. Blais et G. Mercier. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patentson MechanicalEngineering* 1 (2007) 257-272.

- [11] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004.
- [12] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequency: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1997) 77-82.
- [13] A; Tauber, H.-P. Schuchmann, C., von Sonntag, Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 45-52.
- [14] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Applied Catalysis B: Environmental* 77(2007) 308-316
- [15] G. Hua, D.A. Reckhow, J. Kim, Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination, *Environmental Science technology* 40 (2006) 3050-3056.
- [16] N.M. Fayad, Seasonal variations of THMs in Saudi Arabian drinking water, *J. Am. Water Works Assn.* 85 (1993) 46-50.
- [17] G. Cowman, P.C. Singer, Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation: resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances, *Environmental Science technology* 30 (1996) 16-24.
- [18] S.D. Richardson, A.D. Thruston Jr., C. Ravacha, L. Groisman, I. Popilevsky, O. Juraev, V. Glezer, E.D. Wagner, Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide, *Environmental Science technology* 37 (2003) 3782-3793.
- [19] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Applied CatalysisB: Environmental*77 (2008) 308-316.
- [20] J.J. Yao, N.Y. Gao, Y. Deng, Y. Ma, H.J.Li, B. Xu, L. Li, Sonolytic degradation of parathion and the formation of byproducts, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 802-809.
- [21] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 943-950.

- [22] J.D. Seymour, R.B. Gupta, Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt induced enhancement, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36 (1997) 3453-3457.
- [23] S. Findik, G. Gunduz, Sonolytic degradation of acetic acid in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 157-162.
- [24] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 773-782.
- [25] A. Tauber, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 45-52.
- [26] 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 (2004) 4247-4261.
- [27] P. Neta, R.E. Huie, A.B. Ross, Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 1027-1234.
- [28] J.-H. Kim, U. Von Gunten, B.J. Mariñas, Simultaneous prediction of cryptosporidium Parvum Oocyst inactivation and bromate formation during ozonation of synthetic waters, *Environmental Science technology* 38 (2004) 2232-2241.
- [29] M.B. True, O.C. Zafiriou, Reaction of $\text{Br}_2^{\bullet-}$ produced by flash photolysis of seawater with components of the dissolved carbonate system, in: R.G. Zika, W.J. Cooper (Eds.), *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, American Chemical Society, Washington, DC, 1987, pp. 106-115.
- [30] M. Dükkanci, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [31] C. Pétrier, R. Torres-Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 111-115.
- [32] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on the sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 593-599.

- [33] M. Cost, G. Mills, P. Glisson, J. Lakin, Sonochemical degradation of p-nitrophenol in presence of chemical components of natural waters, *Chemosphere* 27 (1993) 1737-1743.
- [34] I. Gültekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol-A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.

Chapitre IV

Dégradation Photocatalytique et Sono- photocatalytique du Vert de Malachite en milieu aqueux

CHAPITRE IV

DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE ET SONO-PHOTOCATALYTIQUE DU VERT DE MALACHITE EN MILIEU AQUEUX

INTRODUCTION

L'application de la sonochimie à la décontamination de l'eau reste très marginale compte tenu des faibles rendements de conversion de l'énergie électrique en énergie ultrasonore (20 à 50%). Plusieurs auteurs ont utilisé la cavitation pour l'amélioration des traitements et plus particulièrement les traitements d'oxydation avancés. Les principaux travaux reportés dans la littérature font référence aux couplages ultrasons/UV et ultrasons/TiO₂/UV.

Le couplage ultrasons/UV (US/UV) a été étudié récemment lors de la dégradation de polluants organiques dans le but d'évaluer l'efficacité de l'emploi simultané des deux procédés. Naffrechoux et al.[1] ont constaté que la dégradation du phénol est plus rapide par le procédé US/UV que par les procédés tels que l'irradiation UV seule et les ultrasons à 20 et 200 kHz. Une étude plus récente, réalisée par le même auteur a porté sur la dégradation des acides humiques par photolyse à 254 nm, ultrasons à 500 kHz et par couplage US/UV. Les résultats obtenus ont montré une diminution très nette du chloroforme formé lors de la chloration d'une solution contenant de l'acide humique prétraitée par US/UV[2].

Plus récemment, plusieurs auteurs ont étudié le couplage photocatalyse/ultrasons pour améliorer le traitement des eaux polluées. Les résultats obtenus sont assez contrastés et dépendent notamment des propriétés physico-chimiques des polluants à dégrader, de la fréquence utilisée et de la structure du catalyseur. L'augmentation des performances des ultrasons sur la photocatalyse est principalement due soit à un effet mécanique qui réduit la taille des particules (limitant l'agrégation des particules) et augmente le transfert de matière, soit par un effet chimique produisant des radicaux $\bullet\text{OH}$ en complément du couplage TiO₂/lumière. A titre d'exemple, Mrowetz et al. [3] ont étudié la dégradation du 2-chlorophénol (2-CP) et de deux colorants azoïques (acid orange 8 et acidred 1) en solution aqueuse par sonolyse à 20 kHz, par photocatalyse en présence de TiO₂ P25 et par emploi simultané TiO₂/UV/US. Ces deux colorants et le

2-CP ont montré une stabilité durant l'irradiation directe entre 315-400 nm (UV) ou sous sonication à 20 kHz et 37 W/L. En présence de TiO₂, leur dégradation se produit avec différentes vitesses dans les différents procédés (TiO₂/UV, TiO₂/US et TiO₂/UV/US). L'augmentation de la vitesse de dégradation en sonolyse de ces substrats peut être attribuée à l'augmentation de l'activité de cavitation en présence des particules dans le milieu réactionnel [3]. Shirgaonkar et Pandit [4] et Ragaini et al. [5], sans exclure la possibilité que le TiO₂ peut absorber la lumière par sonoluminescence, ont obtenu un effet de synergie par le couplage de la photocatalyse avec les ultrasons à basse fréquence, qui peut être le résultat de deux phénomènes : (i) les ultrasons provoquent la désagrégation du photocatalyseur, conduisant à l'augmentation de la surface spécifique, ce qui favorise le transfert de matière des espèces chimiques entre liquide et le solide et vice versa et (ii) la contribution des ultrasons à travers la cavitation par la scission homolytique de H₂O₂ produit par photocatalyse et sonolyse de l'eau. Cela conduit à l'augmentation des espèces radicalaires responsables de l'oxydation du substrat et la dégradation des intermédiaires.

Le but de ce chapitre est d'étudier la dégradation du vert de malachite par sonolyse à 300 kHz, sonocatalyse (US/TiO₂), photocatalyse (UV/TiO₂) et sonophotocatalyse (US/TiO₂/UV).

IV.1 MATERIEL ET METHODES

IV.1.1 Réactifs

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

- **Vert de malachite** (Basic Green 4) est un colorant cationique de formule générale C₅₂H₅₆N₄O₁₂ ; poids moléculaire : 929 g/mole ; pKa=6,9 (produit de Sigma-Aldrich).
- **Acide sulfurique** (pureté 96-98% ; formule moléculaire : H₂SO₄ ; poids moléculaire : 98,08 g/mole) : produit de BiochemChemopharma.
- **Hydroxyde de sodium** (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mole) : produit de BiochemChemopharma.

- **Dioxyde de titane** : le catalyseur TiO_2 P25 (80% anatase et 20 % rutile) utilisé pour la plupart des expériences est commercialisé par la société Degussa. Sa surface spécifique est de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 30 nm (données du fabricant).

IV.1.2 Appareillage

Le réacteur ultrasonore opérant à 300 kHz est équipé d'une lampe UV pour former le réacteur US-UV (Figure IV-1) combinant les irradiations ultraviolette et ultrasonore. L'irradiation ultraviolette est fournie par une lampe à vapeur de mercure de basse pression émettant à 365 nm. Le volume traité est de 300 mL.

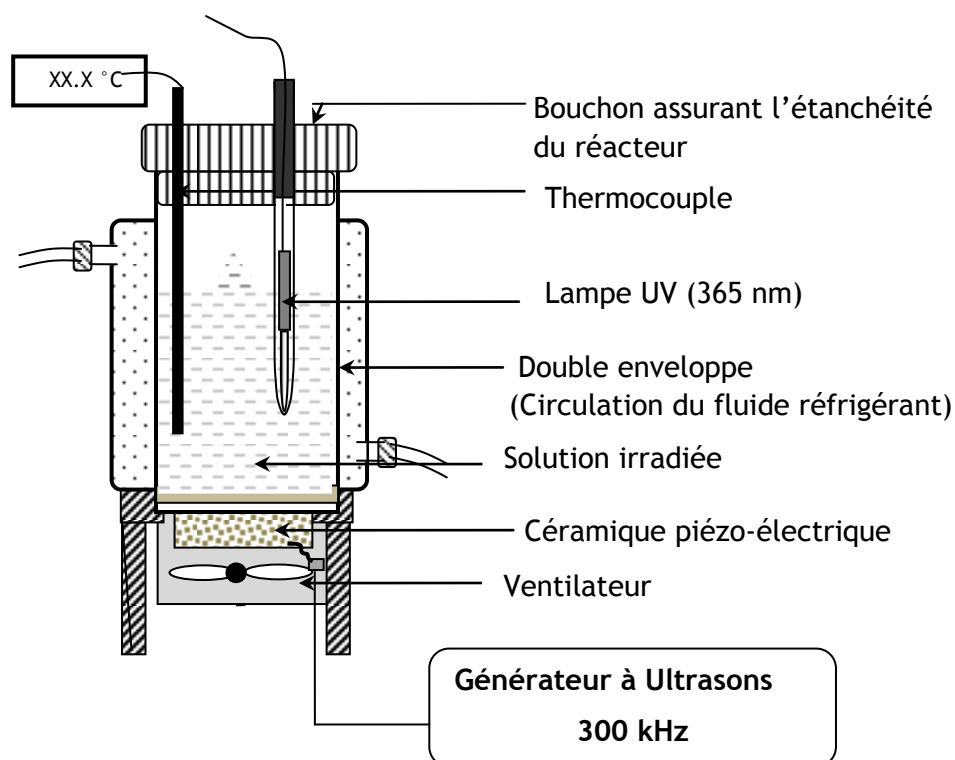


Figure IV-1. Schéma du réacteur US-UV

La concentration du vert de malachite est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405) à 618 nm. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. L'élimination du TiO_2 a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse (WISEPIN) à 10000 tr/min pendant 20 min.

IV.2 RESULTATS ET DISCUSSION

IV.2.1 Sonocatalyse (US/TiO₂)

La sonocatalyse est un procédé d'oxydation correspondant au couplage des ultrasons avec un catalyseur (le dioxyde de titane). Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de l'ajout de diverses concentrations de TiO₂ sur la dégradation sonochimique du vert de malachite (Figure IV-2 (a), IV-2 (b) et IV-2 (c)). Pour cela, des solutions de VM à des concentrations de 2, 5 et 10 mg/L ont été irradiées en présence de différentes concentrations de TiO₂ (5-500 mg/L). Dans cette gamme de concentration de TiO₂ et pour une concentration initiale de colorant de 2 mg/L (Figure IV-2 (a)), il apparaît clairement que les vitesses de dégradation du vert de malachite par sonolyse et sonocatalyse sont presque identiques.

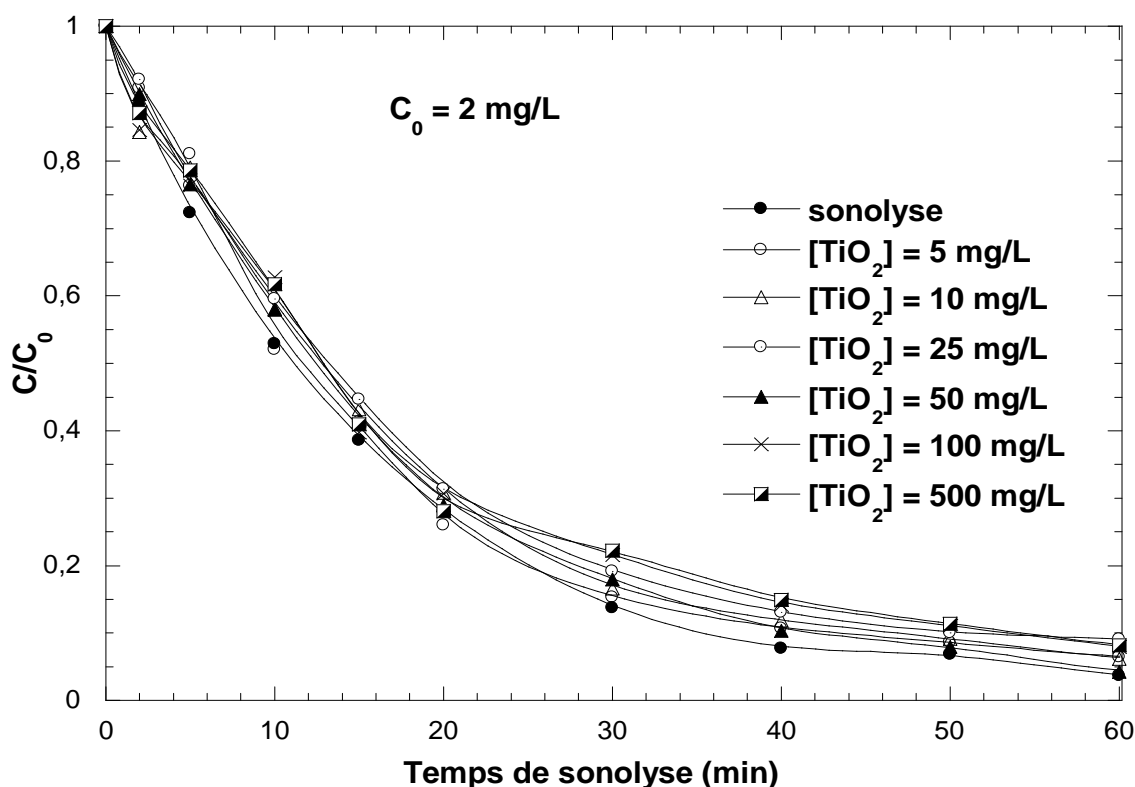


Figure IV-2(a). Dégradation sonocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (Concentration initiale du VM : 2 mg/L; V = 300 mL; T = 25 ± 1 °C; f = 300 kHz; pH = 5,3 ; P_{elec} = 60 W).

Les Figures IV-2 (b), IV-2 (c) montrent que la vitesse de dégradation est améliorée par l'ajout de TiO_2 pour des concentrations de 5 et 10 mg/L en colorant. Pour une concentration initiale en colorant de 5 mg/L, la vitesse initiale de dégradation en l'absence du catalyseur est de 0,2 mg/L min et elle passe à 0,38 mg/L min en présence de 5 mg/L TiO_2 . La vitesse initiale de dégradation en présence du catalyseur est le double de celle obtenue en l'absence de TiO_2 pour une concentration initiale de VM de 10 mg/L.

La dégradation sonocatalytique du VM est inhibée pour les concentrations élevées de catalyseur du fait de l'agrégation des particules de TiO_2 ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique qui engendre une diminution du nombre de sites actifs et défavorise ainsi le processus d'adsorption [6].

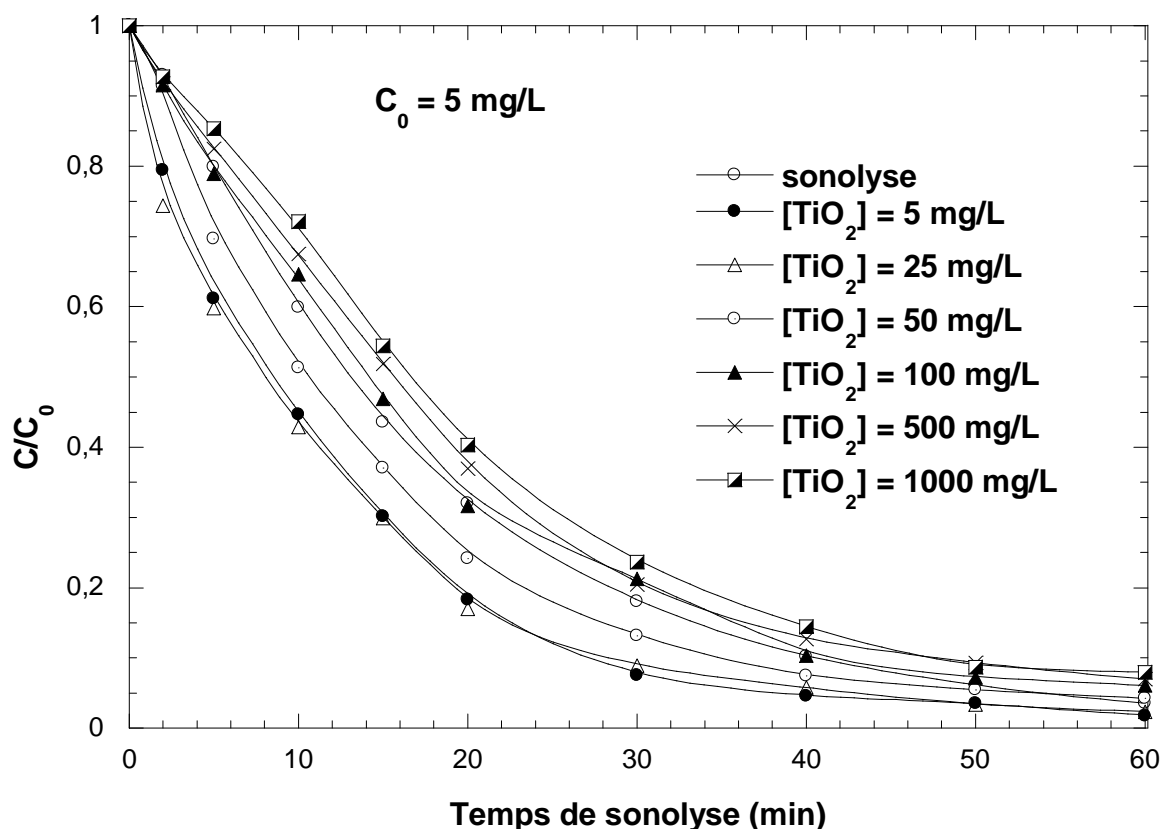


Figure IV-2(b). Dégradation sonocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (Concentration initiale du VM : 5 mg/L ; $V = 300$ mL ; $T = 25 \pm 1$ °C ; $f = 300$ kHz ; $\text{pH} = 5,3$; $P_{\text{elec}} = 60$ W).

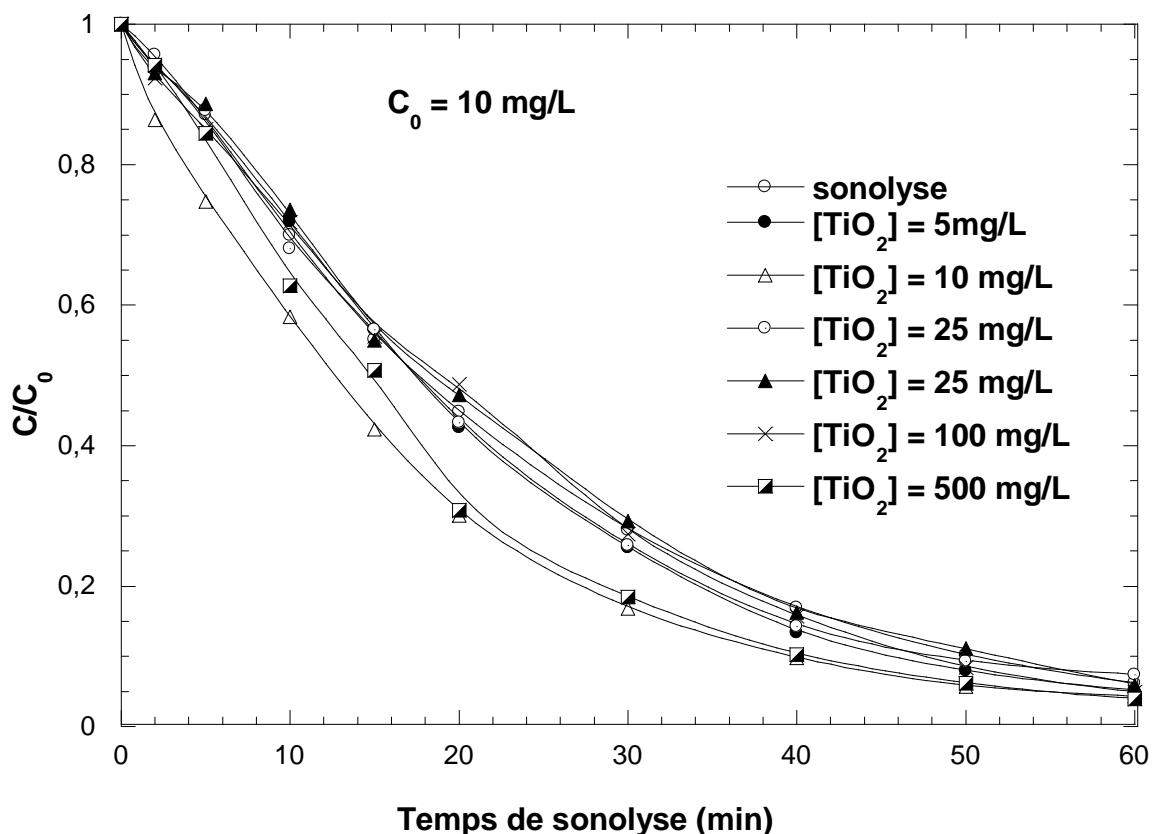


Figure IV-2(c). Dégradation sonocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (Concentration initiale du VM : 10 mg/L ; V = 300 mL ; T = 25 ± 1 °C ; f = 300 kHz ; pH = 5,3 ; P_{élec} = 60 W)

IV.2.2 Photocatalyse

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus (Figure IV-3) : l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi [7] :

- ✓ Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur,
- ✓ Adsorption sur le catalyseur,
- ✓ Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées),

- ✓ Réduction des trous-électrons (réaction chimique),
- ✓ Désorption du produit de la réaction,
- ✓ Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

De nombreuses études ont montré que l'efficacité du traitement photocatalytique conduit à la minéralisation complète du polluant en CO_2 et en ions inorganiques (Cl^- , F^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} ,...) [8]. La dépollution de l'eau par le procédé photocatalytique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ dans le milieu réactionnel.

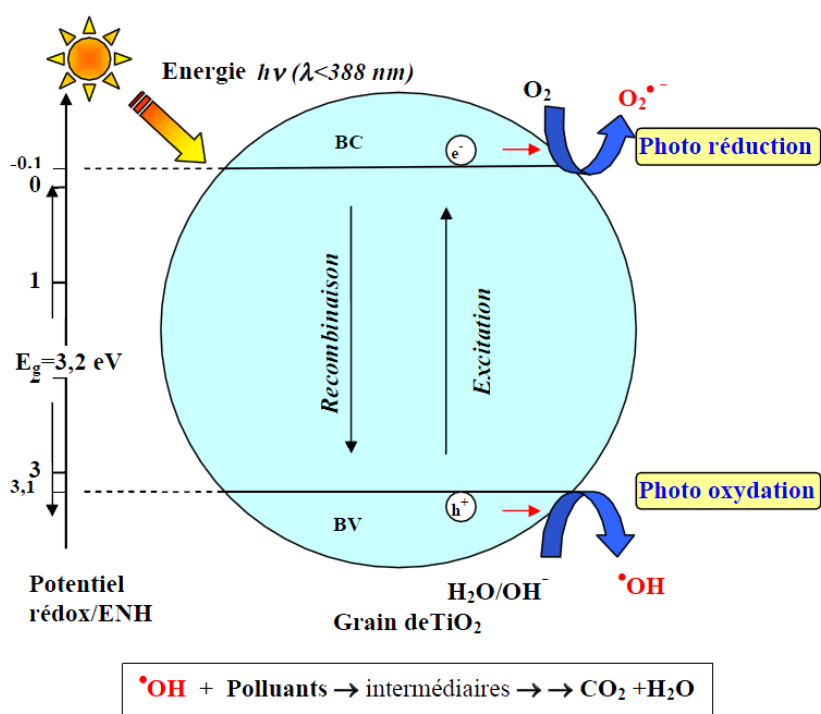


Figure IV-3. Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 [7]

La dégradation photocatalytique du vert de malachite a été étudiée en utilisant le dioxyde de titane comme semi-conducteur. Pour cela, des solutions de VM à 2, 5 et 10 mg/L ont été irradiées par une lampe UV (365 nm) en présence de différentes concentrations de TiO_2 (5-2000 mg/L). Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV-4 (a), IV-4 (b) et IV-4 (c). Ces figures montrent que par irradiation UV seule les rendements d'enlèvement du vert de malachite après 60 min sont de 55, 18,8 et 8% pour des concentrations initiales en colorant de 2,5 et

10mg/L respectivement. La dégradation photocatalytique est plus rapide que la dégradation photochimique. La vitesse maximale de dégradation par le procédé photocatalytique est obtenue pour une concentration de TiO_2 de 200, 500 et 200 mg/L pour une concentration initiale en colorant de 2, 5 et 10 mg/L respectivement.

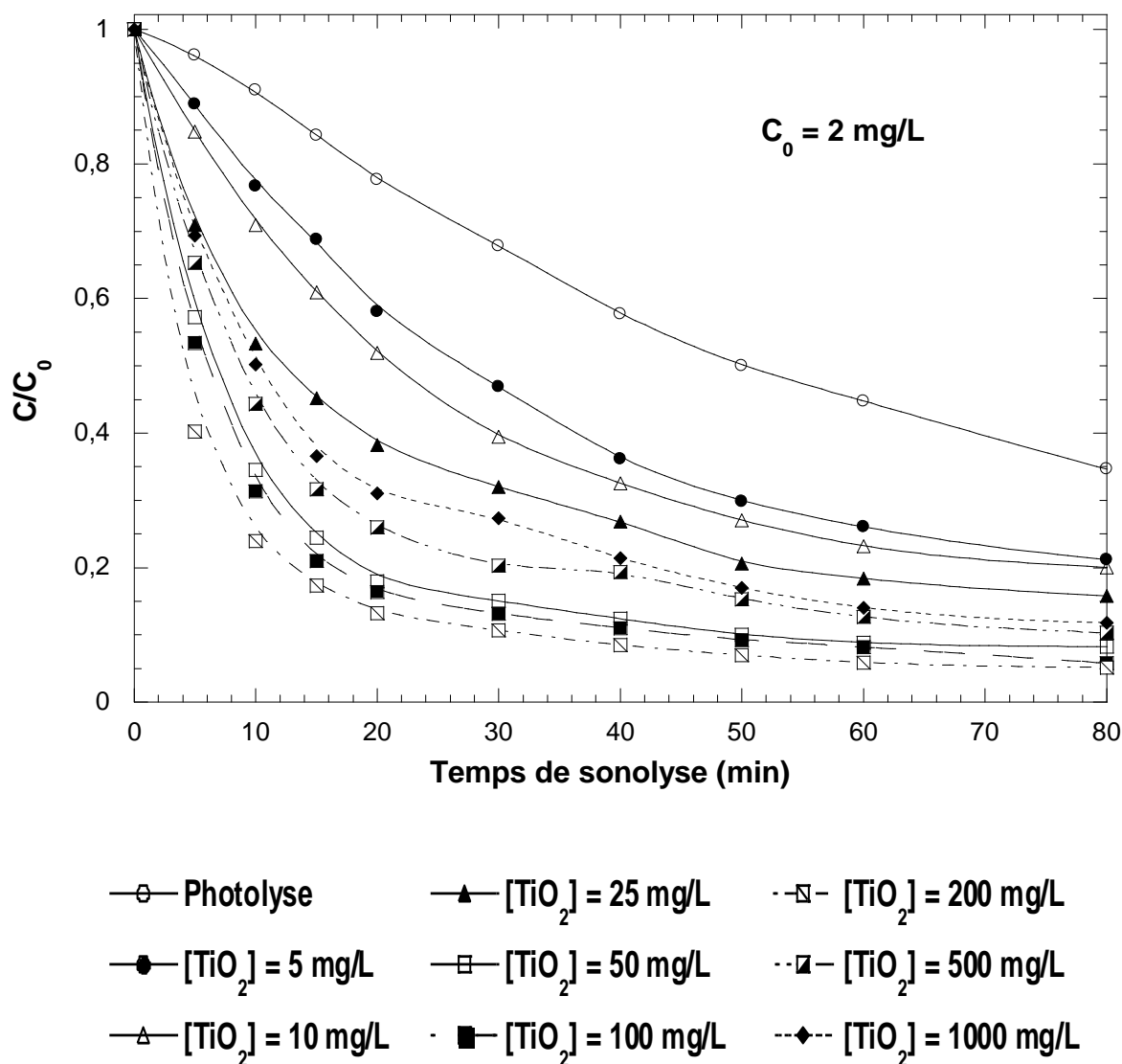


Figure IV-4(a). Dégradation photocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (Concentration initiale du VM : 2 mg/L ; V = 300 mL ; T = 25 ± 1 °C ; pH = 5,3 ; $\lambda_{UV} = 365 \text{ nm}$).

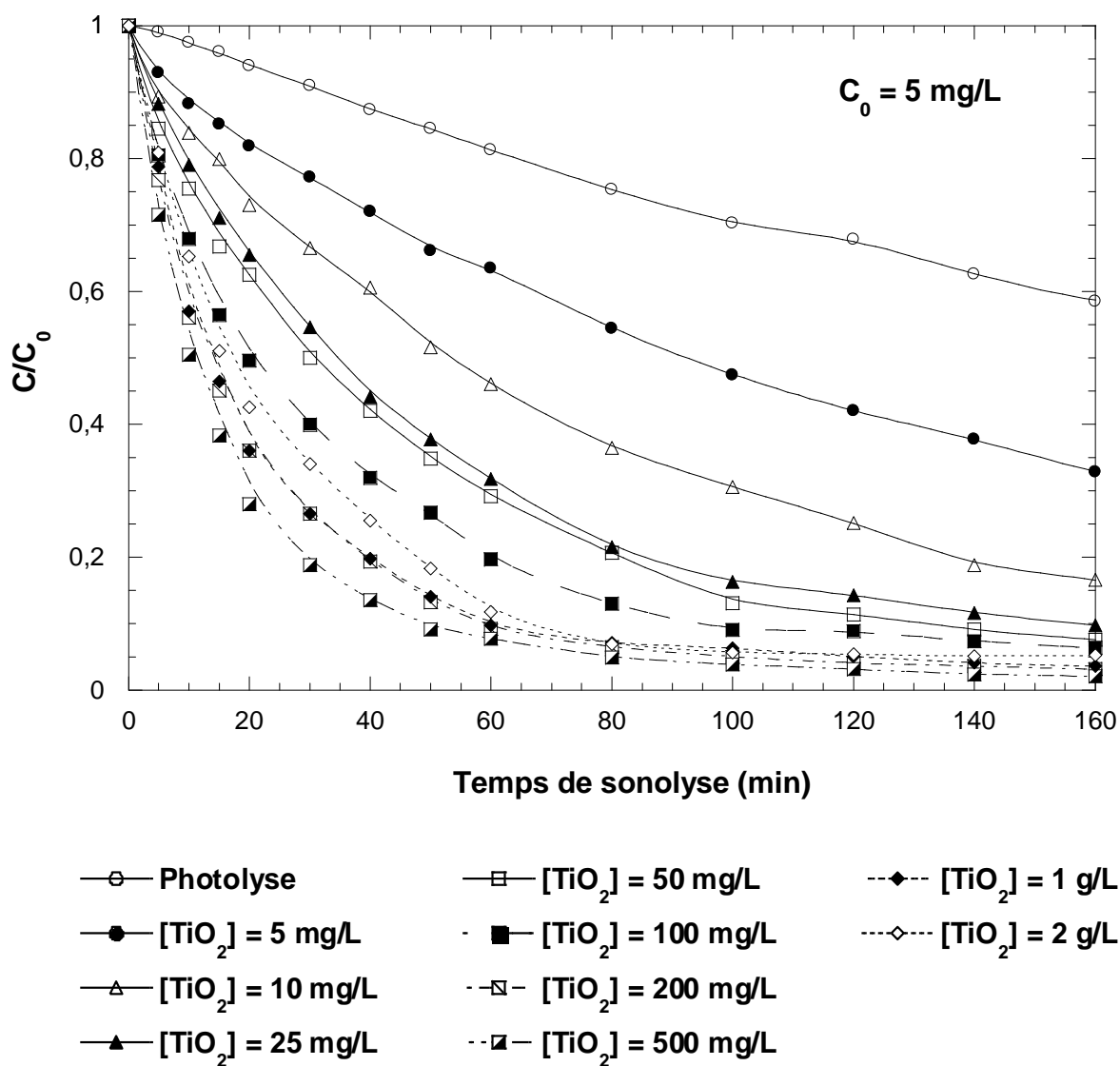


Figure IV-4(b). Dégradation photocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO₂ (Concentration initiale du VM : 5 mg/L ; V = 300 mL ; T = 25 ± 1 °C ; pH = 5,3 ; λ_{UV} = 365 nm).

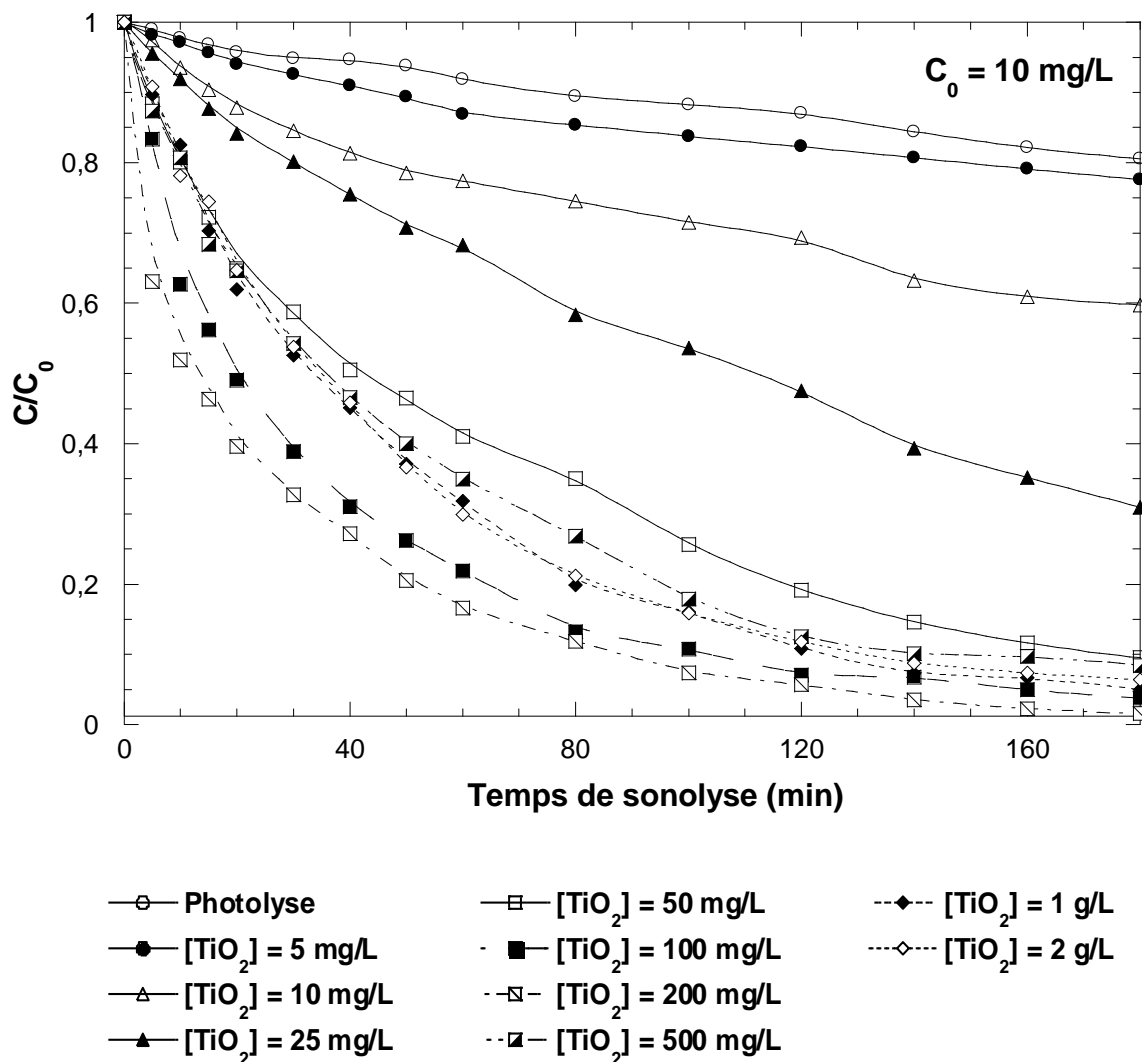


Figure IV-4(c). Dégradation photocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (Concentration initiale du VM : 10 mg/L ; $V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $\lambda_{UV} = 365 \text{ nm}$).

IV.2.3 Sonophotocatalyse

IV.2.3.1 Effet de la concentration de TiO_2

L'efficacité de la combinaison entre la photocatalyse et la sonolyse pour la dégradation du vert de malachite à des concentrations initiales en colorant de 2, 5 et 10 mg/L , une fréquence de 300 kHz , une irradiation ultraviolette à 365 nm et une gamme de concentrations de TiO_2 de $5\text{-}2000 \text{ mg/L}$ est examinée. Les résultats obtenus présentés sur les Figure IV-5 (a), IV-5 (b) et IV-5 (c) montrent clairement que la dégradation du vert de malachite est plus rapide par le procédé sonophotocatalytique. Pour des concentrations initiales en colorants de 2 et 5

mg/L, les vitesses initiales de dégradation par le procédé sonophotocatalytique sont très rapides et un effet de synergie est obtenu. L'amélioration de la dégradation sonophotocatalytique peut être expliquée par la contribution des ultrasons à travers la cavitation et en présence de TiO_2 ce qui se traduit par l'augmentation des espèces radicalaires [8-10].

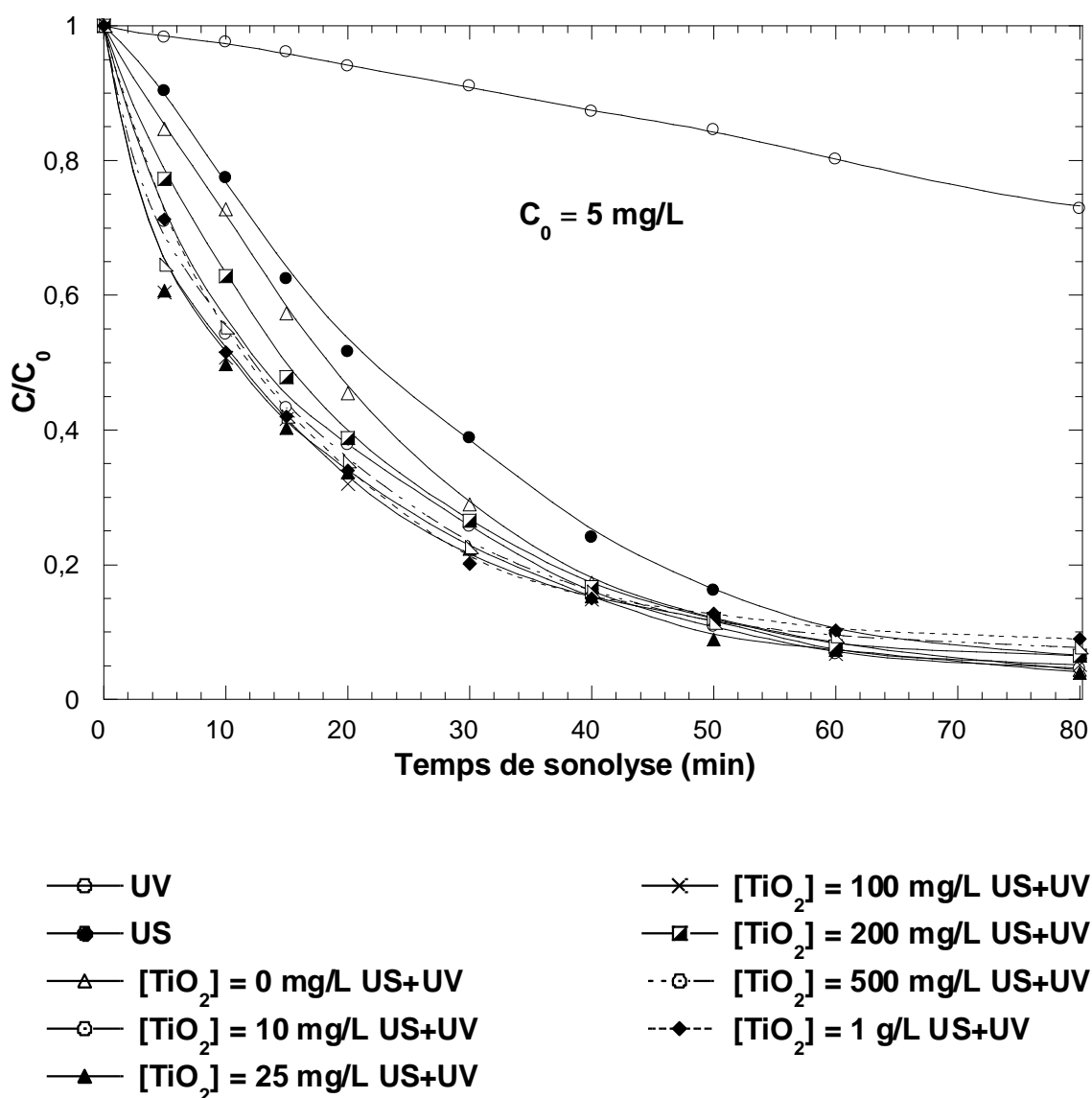
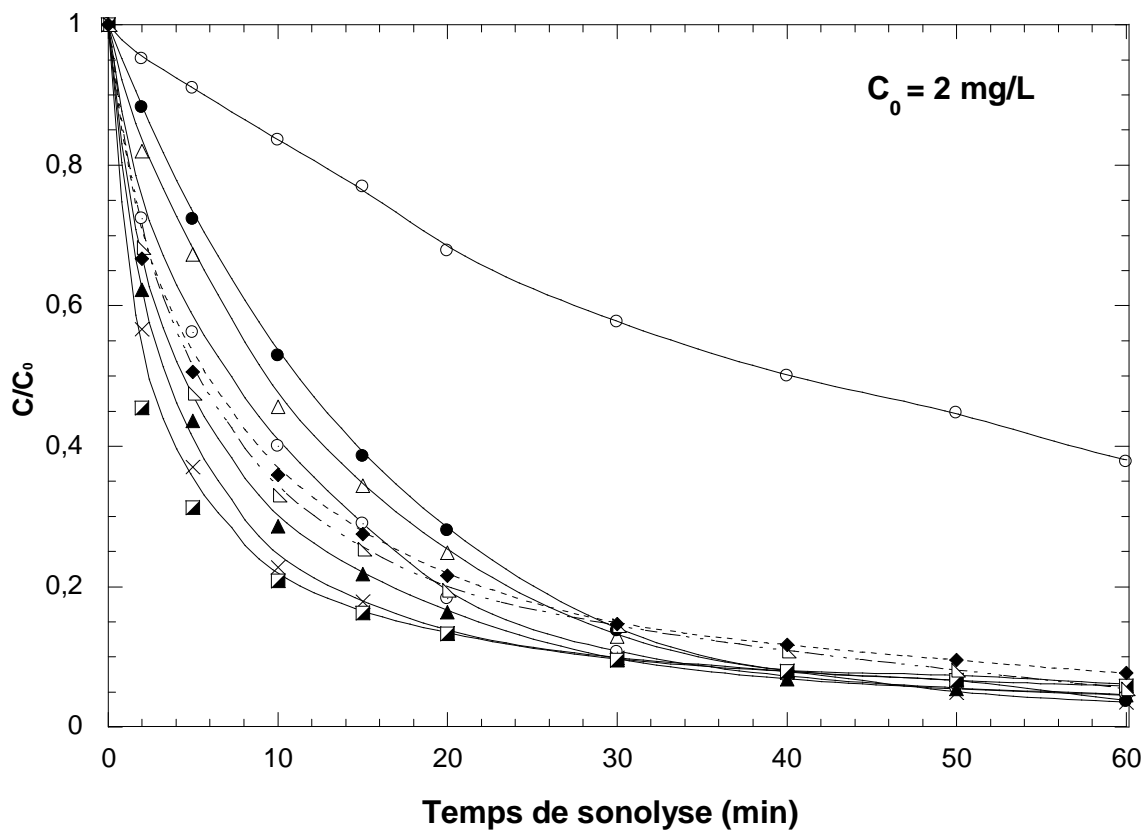


Figure IV-5(a). Dégradation sonophotocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (Concentration initiale du VM : 5 mg/L ; $V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$; $pH = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $\lambda_{UV} = 365 \text{ nm}$).



- | | |
|--|---|
| —○— UV | —×— $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg/L US+UV}$ |
| —●— US | —■— $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg/L US+UV}$ |
| —△— $[\text{TiO}_2] = 0 \text{ mg/L US+UV}$ | —⊙— $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L US+UV}$ |
| —○— $[\text{TiO}_2] = 10 \text{ mg/L US+UV}$ | —◆— $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L US+UV}$ |
| —▲— $[\text{TiO}_2] = 25 \text{ mg/L US+UV}$ | |

Figure IV-5(b). Dégradation sonophotocatalytique du VM pour différentes concentrations de TiO_2 (Concentration initiale du VM : 2 mg/L ; $V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $\lambda_{\text{UV}} = 365 \text{ nm}$).

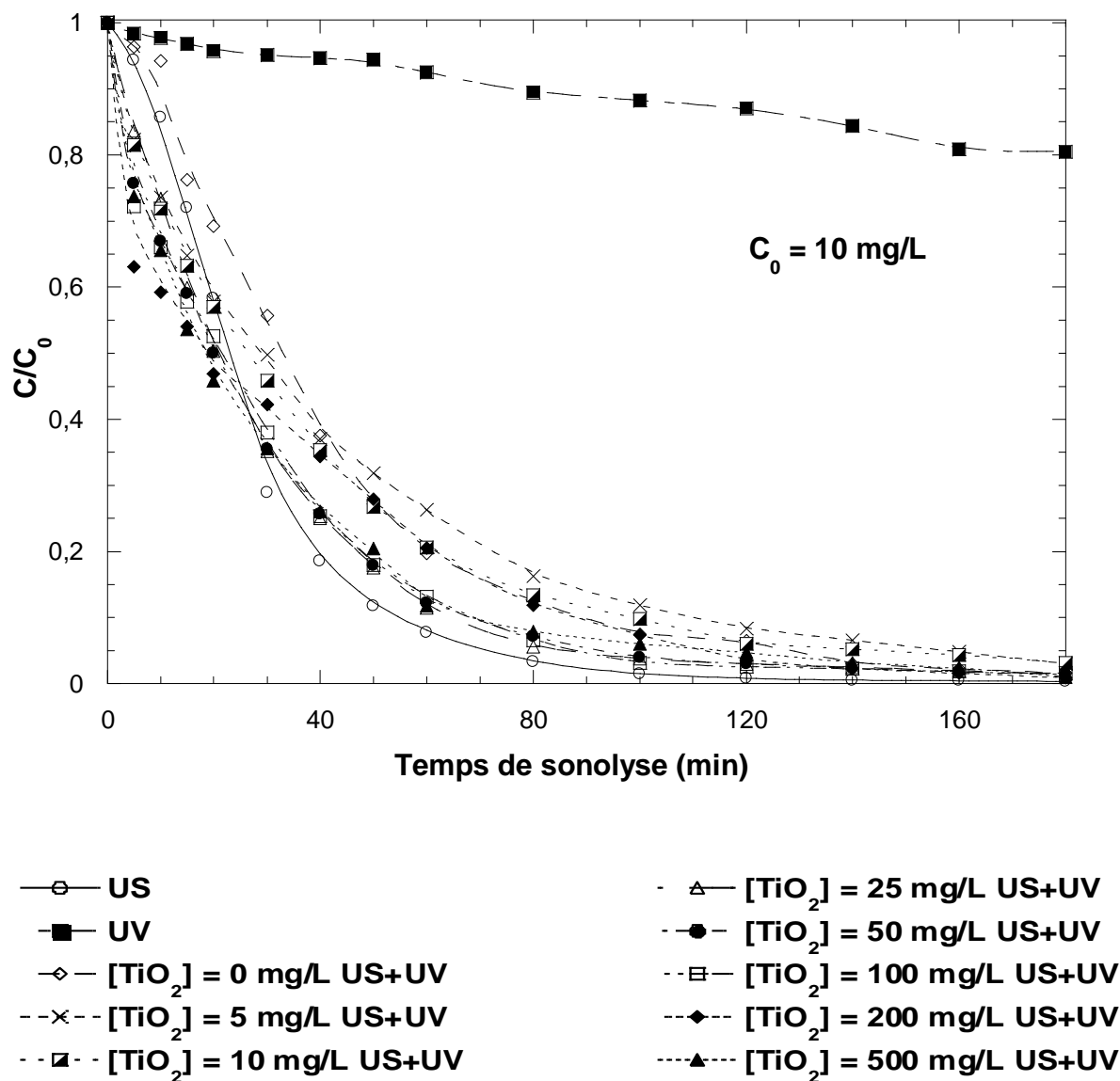


Figure IV-5(c). Dégradation sonophotocatalytique du VM pour différentes concentrations du TiO_2 (Concentration initiale du VM : 10 mg/L ; $V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $\text{pH} = 5,3$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$; $\lambda_{\text{UV}} = 365 \text{ nm}$).

IV.2.3.2 Effet du pH initial

Pour étudier l'influence du pH initial sur la dégradation sonophotocatalytique du VM, des expériences ont été effectuées à différentes valeurs de pH. Les concentrations de TiO_2 et du colorant sont de 2 et 50 mg/L respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-6. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation du pH de 2 à 6. Un optimum de la dégradation est

obtenu pour un pH de 6 qui coïncide avec la valeur du pH_{PZC} de TiO_2 . Lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} , la surface est chargée positivement, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre la surface du photocatalyseur et les cations du colorant.

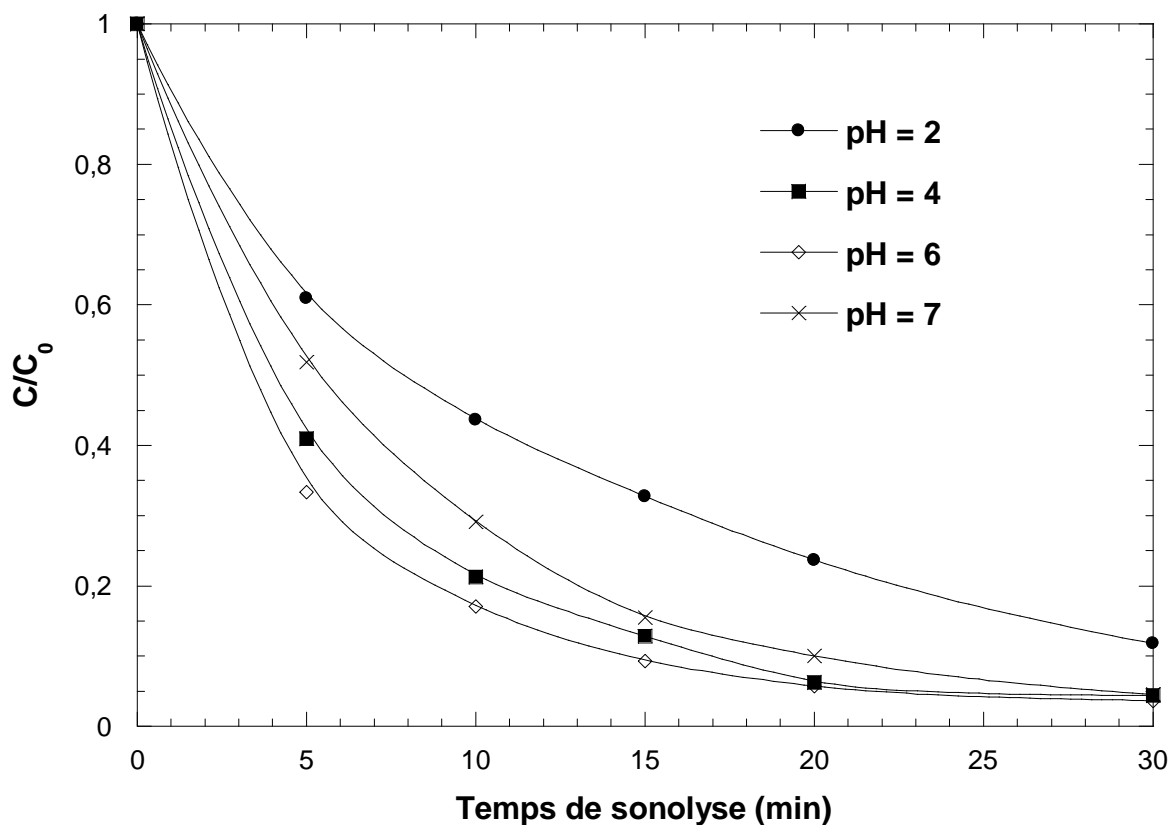


Figure IV-6. Effet de pH sur la dégradation sonophotocatalytique du VM (Concentration initiale du VM : 2mg/L ; $C_{TiO_2} = 50$ mg/L ; $V = 300$ mL ; $T = 25 \pm 1$ °C ; $f = 300$ kHz ; $f = 300$ kHz ; $P_{elec} = 60$ W, UV = 365 nm)

CONCLUSION

La dégradation du vert de malachite par ultrasons est influencée par l'ajout de TiO_2 . Elle augmente avec la concentration de TiO_2 jusqu'à atteindre un maximum à 50 et 10 mg/L pour des concentrations de 5 et 10 mg/L de colorant respectivement. Aucun effet n'a été observé pour une concentration de VM de 2 mg/L. L'irradiation du VM à 2, 5 et 10 mg/L par les rayons UV à 365 nm et pour différentes concentrations en TiO_2 accélère la destruction du colorant. La dégradation photocatalytique est plus rapide que la dégradation photochimique. De

plus, un effet synergique est obtenu lors de ladégradation sonophotocatalytique. Ceci est dû à une augmentation de la production des radicaux hydroxyles par ultrasons qui participent à l'oxydation du VM en complément de la photocatalyse. Cependant, l'amélioration de la dégradation par association des irradiations ultraviolettes et ultrasonores est aussi due à la décomposition du peroxyde d'hydrogène formé par la sonolyse de l'eau en présence des rayons UV pour former des radicaux hydroxyles.

Références bibliographiques

- [1] E. Naffrechoux, S. Chanoux, C. Petrier, J. Suptil, Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 255-259.
- [2] E. Naffrechoux, E. Combet, B. Fanget, C. Petrier, Reduction of chloroform potentiel of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. *Water Research* 37, (2003) 1948-1952.
- [3] M. Morwetz, C. Pirola, E. Selli. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO_2 . *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 247-254.
- [4] I.Z. Shirgaonkar; A.B. Pandit. Sonophotochemical Destruction of Aqueous Solution of 2, 4, 6-trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* 5(1998)53-61.
- [5] V. Ragaini, E. Selli, C. L. Bianchi, C. Pirola. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques. *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 251-258.
- [6] J. Bandara, J. Kiwi, R. Humphry-Baker, C. Pulgarin. Oxidative degradation and fluorescence of a non-biodegradable brightener via titania suspensions: implications for the natural cycle. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 1 (1996) 126-137.
- [7] S. Bouafia, 'La Dégradation Photocatalytique d'une Substance non Biodégradable dans un Réacteur Solaire à Lit Fixe à Film Tombant', Mémoire de Magister, UST Houari Boumediène, 2004.
- [8] E. Pramauro, M. Vincenti, Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO_2 dispersions. *Environmental Science and Technology* 27 (1993) 1790-1795.
- [9] P. Théron, P. Pichat, C. Guillard, C. Pétrier, T. Chopin Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of photocatalysis and 30 or 515 kHz. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 4663-4668.
- [10] M. Bertelli et E. Selli. Kinetic analysis on the combined use of photocatalysis, H_2O_2 photolysis, and sonolysis in the degradation of methyl tert-butyl ether. *Applied Catalysis* 52 (2004) 205-212.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier la dégradation sonochimique d'un colorant cationique, le vert de malachite (VM), en phase aqueuse par application d'une onde ultrasonore de haute fréquence (300 kHz). Les résultats obtenus ont montré que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination du polluant. La production des espèces oxydantes par les ondes ultrasonores a été déterminée par trois méthodes dosimétriques : la dosimétrie de KI, la réaction de Fricke et la dosimétrie du 4-nitrophénol. Les méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 300 kHz. Aussi, il a constaté que la production de peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration du VM. Par contre, en l'absence de colorant, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ se recombinent pour former le peroxyde d'hydrogène.

La dégradation du vert de malachite est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution ou au sein de la solution. Il a été constaté que la vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du colorant jusqu'à un palier au-delà de 200 mg/L. De plus, la vitesse de dégradation du polluant dépend aussi de la puissance acoustique et du pH initial. L'ajout du fer(II) améliore significativement la vitesse de dégradation surtout pour les faibles concentrations de vert de malachite.

L'addition des ions bromures améliore la dégradation du colorant. Les ions bromures accélèrent la dégradation sonochimique surtout pour les faibles concentrations en colorant. L'effet accélérateur des ions bromures est dû à la formation des radicaux $\text{Br}_2\bullet^-$ produits par la réaction des bromures avec les radicaux $\bullet\text{OH}$ éjectés de la bulle de cavitation. Les radicaux $\text{Br}_2\bullet^-$ sont donc susceptibles de diffuser dans la solution pour réagir avec les molécules du colorant et améliorer la dégradation.

Afin de vérifier l'hypothèse du "salting-out effect", l'influence de divers ions inorganiques tels que les chlorures, les sulfates et les bromures sur la dégradation sonochimique du vert de malachite a été examinée. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de sulfate de sodium et de chlorure de sodium n'a aucun effet

significatif sur la dégradation, ce qui écarte le "salting-out effect". Par contre, l'ion bromure accélère l'élimination du vert de malachite. Les expériences menées dans les eaux naturelles en présence des ions bromures montrent une différence significative entre la dégradation dans l'eau minérale et l'eau de mer et celle obtenue dans l'eau distillée. La cinétique de dégradation du vert de malachite dans l'eau distillée contenant des ions bromures est plus rapide que celles obtenues dans les eaux naturelle et de mer.

La dégradation du vert de malachite est étudiée par application de plusieurs procédés innovants d'oxydation à savoir la sonolyse, la sonocatalyse, la photocatalyse et la sonophotocatalyse. Le procédé sonocatalytique est inhibé pour des concentrations élevées de catalyseur.

La dégradation photocatalytique du vert de malachite est également examinée en présence de dioxyde de titane comme catalyseur. Les résultats obtenus montrent que la dégradation photocatalytique à 365 nm est plus rapide que la dégradation photochimique seule. La vitesse de dégradation augmente graduellement avec la concentration du catalyseur. L'amélioration de la dégradation par combinaison des irradiations ultraviolettes et ultrasonores en présence de TiO_2 (sonophotocatalyse) est due à une augmentation de la production des radicaux hydroxyles qui participent à l'oxydation du VM en complément de la photocatalyse. Aussi, l'accélération de l'oxydation du colorant par sonophotocatalyse peut également être expliquée par la décomposition du peroxyde d'hydrogène formé par la sonolyse de l'eau en présence des rayons UV pour former les radicaux hydroxyles.

Cette étude a montré que le procédé sonochimique est une méthode très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes conventionnelles. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans plusieurs domaines.

Annexes