

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

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

Année 2016

## THÈSE

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

# Élimination du Colorant Azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'Eau par Sonochimie et Procédés Innovants d'Oxydation

*Option :*

**Génie de l'Environnement**

*Par*

**Hamza FERKOUS**

*Licence en Génie des Procédés*

*Master en Génie de l'Environnement*

DIRECTEUR DE THÈSE : **HAMDAOUI Oualid**

**Pr. Université BM-Annaba**

*DEVANT LE JURY*

<b>PRESIDENT :</b>	<b>Samar Mohamed Elhadi</b>	Professeur	U. Annaba
<b>EXAMINATEURS :</b>	<b>Derradji Ahmed</b>	Professeur	U. Annaba
	<b>Meniai Abdeslam-Hassen</b>	Professeur	U. Constantine 3
	<b>Chikhi Mustapha</b>	MCA	U. Constantine 3
<b>Invité :</b>	<b>Merouani Slimane</b>	MCA	U. Constantine 3

# ***Élimination du Colorant Azoïque Bleu Noir Naphtol dans l'Eau par Sonochimie et Procédés Innovants d'Oxydation***

Thèse de doctorat

Présentée par : **Hamza FERKOUS**

Licence en Génie des Procédés

Master en Génie de l'Environnement

Année 2016

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة ملون عضوي حمضي، أزرق أسود النفثول (BNN)، في أوساط مائية باستخدام الموجات فوق الصوتية ذات الترددات المختلفة ونسق متقدمة أخرى للأكسدة. ويظهر هذا العمل كفاءة الموجات فوق الصوتية لتفكيك الملون. وقد تم توصيف المفاعل الصوتي المستخدم في تفكيك أزرق أسود النفثول بواسطة الطريقة المسعرية وخمسة معايير كيميائية (معيار يودير البوتاسيوم، تفاعل فريك، معيار 4-نيتروفينول، تشكل بيروكسونترين ومردود إنتاج ماء الأوكسجين). وقد أثبتت هذه المعايير الخمسة إنتاج المواد المؤكسدة مثل جذور الهيدروكسيل وماء الأوكسجين. كما أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الملون لا يدخل في الفقاعة الناتجة عن الموجات فوق الصوتية وأن عملية تفكيكه تحدث بالتفاعل مع جذور الهيدروكسيل خارج الفقاعة.

يظهر هذا العمل أن التفكيك الصوتي للملون راجع لتفاعل جذور الهيدروكسيل مع الملون. كما أن نسبة تفكيك الملون تتناقص مع ازدياد التركيز الأولي للملون وتزايد الشدة الصوتية من 0.44 إلى 3.58 واط/سم<sup>2</sup> يحدث تزايد ملحوظ في التفكيك الصوتي للملون. كما أن التفكيك الصوتي للملون عند 585 كيلوهرتز هو أفضل من ذلك الذي نحصل عليه عند 860 و1140 كيلوهرتز. أما السرعة الأولية للتفكيك فتتناقص مع تزايد تردد الموجات فوق الصوتية مهما كان التركيز الأولي للملون. و في وسط عالي الحموضة (2 pH)، يكون تفكيك الملون في أقصى درجاته كما أن درجة التفكيك تتناقص بتزايد قيمة pH. و في وجود غاز الأرجون، تكون سرعة التفكيك الأولية 1.5 و 2.5 مرة أكبر من التي نحصل عليها بوجود الهواء و الأزوت على الترتيب. أما المردود المتحصل عليه باستعمال نسق  $US/UV/Fe^{2+}$  فهو 95% بعد مرور 20 دقيقة من المعالجة.

NaCl و  $Na_2SO_4$  يحسنان التفكيك الصوتي للملون مهما كان تركيزه الأولي. ومع نقصان تركيز الملون، التأثير الإيجابي لشوارد الهيدروجينوكربونات يكون واضحا. أما التأثير الإيجابي للمياه الطبيعية فيتزايد مع تزايد تركيز الملون.

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن شوارد البيرسولفات يتم تنشيطها بالموجات فوق الصوتية. كما أن شوارد البيرسولفات لا يمكنها أن تفكك الملون لوحدها وأنها بوجود الموجات فوق الصوتية يمكنها أن تتحلل إلى جذور سولفات. كما أن التأثير الإيجابي لشوارد البيرسولفات نحصل عليه عند الشدة الصوتية المنخفضة (0.44 واط/سم<sup>2</sup>). وأفضل تحلل لشوارد البيرسيلفات نحصل عليه عند تردد 585 كيلوهرتز. كما أن التفكيك الصوتي للملون يكون أفضل في الأوساط القاعدية والتأثير الإيجابي لشوارد البيرسولفات هو أكثر وضوحا في وجود الأزوت مقارنة بالذي نحصل عليه في وجود الأرجون والهواء. ولقد تم التخلص من كمية كبيرة من الطلب الكيميائي للأكسجين (DCO) وهذا يدل على أن الموجات فوق الصوتية يمكنها أن تزيل بشكل فعال المواد المتشكلة من التفكيك الصوتي للملون.

---

**الكلمات المفتاحية:** الموجات فوق الصوتية، تفكيك، أزرق أسود النفثول، جذور الهيدروكسيل، بيرسولفات.

---

## Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier l'élimination sonolytique d'un colorant acide modèle, le Bleu Noir Naphtol (BNN), en milieu aqueux par des ultrasons de différentes fréquences ainsi que par d'autres procédés innovants d'oxydation. Ce travail montre l'efficacité des ultrasons pour la dégradation de BNN. La caractérisation du sonoréacteur utilisé pour l'élimination de BNN est effectuée par la méthode calorimétrique et cinq dosimétries (KI, Fricke, 4-nitrophénol, formation de peroxonitrite et dosage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Les résultats obtenus montrent que la dégradation sonochimique de BNN est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Le BNN ne pénètre pas dans la bulle et sa destruction s'effectue par réaction avec les radicaux hydroxyles à l'extérieur de la bulle de cavitation. Le pourcentage d'enlèvement de BNN diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Une augmentation de l'intensité acoustique de 0,44 à 3,58 W/cm<sup>2</sup> engendre une amélioration importante de la dégradation sonochimique de BNN. La dégradation sonochimique de BNN à 585 kHz est meilleure que celles obtenues à 860 et 1140 kHz. La vitesse initiale de dégradation diminue avec l'augmentation de la fréquence ultrasonore quelle que soit la concentration initiale de BNN. En milieu très acide (pH 2), l'élimination de BNN est maximale et la dégradation du colorant diminue progressivement avec l'augmentation du pH dans la gamme 2 à 10. Sous argon, la vitesse initiale de dégradation est 1,5 et 2,5 fois plus grande que celle obtenue en présence d'air et d'azote respectivement. Un rendement de 95% est obtenu par le procédé US/UV/Fe<sup>2+</sup> après seulement 20 minutes de traitement.

La présence de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> améliore la dégradation de BNN quelle que soit la concentration initiale du colorant. Plus la concentration de BNN est faible, plus l'effet intensifiant des ions hydrogénocarbonates est remarquablement important. L'effet positif des matrices complexes augmente avec l'accroissement de la concentration du colorant.

L'activation des ions persulfates par les ultrasons de différentes fréquences est prouvée. Les résultats obtenus révèlent que les ions persulfates seuls ne peuvent pas dégrader le colorant et confirment que les ions persulfates peuvent se décomposer en radicaux sulfates par ultrasons. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu à faible intensité acoustique (0,44 W/cm<sup>2</sup>). La meilleure décomposition des ions persulfates en radicaux sulfates est obtenue à 585 kHz. En milieu basique, la cinétique de dégradation de BNN est meilleure que celle obtenue en milieu acide. L'effet positif des ions persulfates est plus prononcé en présence d'azote par rapport à ceux obtenus sous argon et sous air. Une grande partie de la DCO initiale est éliminée, ce qui souligne le fait que les ultrasons peuvent également éliminer efficacement les sous-produits de dégradation de BNN.

---

**Mots clés :** Sonochimie, Dégradation, Bleu Noir Naphtol, Radicaux hydroxyles, Ions Persulfates

---

## Abstract

The aim of this work was to study the removal of an acidic diazo dye, Naphthol Blue Black (NBB), in aqueous media by ultrasound of different frequencies and by other advanced oxidation processes. This work shows the efficiency of ultrasound for the degradation of NBB. The characterization of the sonochemical reactor used for the removal of NBB was investigated using a standard calorimetric method and five dosimetries (KI, Fricke, 4-nitrophenol, peroxonitrite formation and the production of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

The obtained results show that the sonolytic degradation of NBB is due to the reaction of the dye with hydroxyl radicals. The NBB molecules do not penetrate into the bubble and their destruction was carried out by the reaction with hydroxyl radicals outside of the bubble. The removal efficiency of NBB decreased with increasing initial dye concentration. An increase in acoustic intensity in the range of  $0.44\text{--}3.58\text{ W/cm}^2$  results in a significant increase in the degradation of NBB. The sonochemical degradation of NBB at 585 kHz was better than those obtained at 860 and 1140 kHz. Whatever the initial concentration of NBB, the initial degradation rate decreases with the increase of the ultrasonic frequency. At pH 2, the degradation of NBB was maximum. The initial degradation rate decreases progressively with increasing pH in the range of 2-10. The initial degradation rate in the presence of argon was 1.5 times larger than that of air and 2.5 times larger than that of  $\text{N}_2$ . After only 20 minutes of treatment, 95% of the dye was removed by the US/UV/ $\text{Fe}^{2+}$  process.

Whatever the concentration of NBB, the presence of NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enhances the degradation of NBB. At lower concentration of NBB, the positive effect of bicarbonate ions was remarkably high. The intensifying effect of complex matrices increases with the increase of dye concentration. The activation of persulfate ions by ultrasound of different frequencies has been verified. The obtained results reveal that the persulfate ions alone cannot eliminate the dye and confirm that the persulfate ions can be decomposed into sulfate radicals by ultrasound. The presence of persulfate ions showed a beneficial enhancement, particularly at the lower acoustic intensity ( $0.44\text{ W/cm}^2$ ). The best decomposition of persulfate ions into sulfate radicals was obtained at 585 kHz. In basic medium, the degradation kinetics was better than that obtained in acidic conditions. The positive effect of PS was more pronounced in the presence of nitrogen than in argon and air atmospheres. A large proportion of the initial COD was eliminated, which underlines the fact that ultrasound can effectively remove the byproducts of NBB degradation.

---

**Key-words:** Sonochemistry, Degradation, Naphthol Blue Black, Hydroxyl radicals, Persulfate ions.

---

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail aux membres de ma famille*

## **Remerciements**

Voici enfin venu le doux moment des remerciements, enfin car il met un terme à ce travail, et doux puisqu'il est question de remercier ceux sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien. Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Génie de l'Environnement du département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar - Annaba.

En premier lieu, je tiens à remercier en particulier mon idole et pour qui je porte une immense admiration, Monsieur Hamdaoui Oualid, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba et chef d'équipe Procédés Innovants de Séparation et d'Oxydation, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour tout ce qu'il a fait pour moi, depuis les cours de calcul des réacteurs en licence, le mémoire de Master et tous les moments formidables que j'ai passé avec lui jusqu'à ce jour. En tant que directeur de thèse, je le remercie également pour son suivi attentif, ses réflexions pertinentes, pour sa disponibilité quotidienne et son aide inestimable. La rigueur, la patience et la grande sérénité ainsi que son sens de l'humour font de lui pour moi un père, un frère, un ami et un encadreur irremplaçable. Qu'il trouve ici mes profondes gratitude pour l'intérêt et l'attention qu'il a portés à mon travail. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces années.

Je tiens à adresser mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail. Je suis certain de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif. Je suis honoré que Messieurs Samar Mohamed Elhadi et Derradji Ahmed, Professeurs à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, Monsieur Meniai Abdeslam-Hassen, Professeur à l'Université de Constantine 3, et Messieurs Chikhi Mustapha et Merouani Slimane, Maîtres de Conférences Classe A à l'Université de Constantine 3, aient accepté de juger ces travaux de recherche.

Je ne saurais oublier toute l'équipe du laboratoire pour leur précieuse participation à ce travail.

La liste est trop longue, je ne peux, hélas, pas remercier tous ceux qui m'ont aidé ou soutenu d'une manière ou d'une autre tout au long de ce travail, mais qu'ils sachent que je ne les ai pas oubliés, qu'ils se voient ici remerciés.

## Publications et communications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu à un certain nombre de publications et de communications listés ci-dessous.

### Publications Internationales

- [1] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26 (2015) 30-39.
- [2] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26 (2015) 40-47.
- [3] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz: Effects of salts, complex matrices and persulfate, *Journal of Water Process Engineering*, 9 (2016) 67-77.
- [4] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2015) 51-58.
- [5] S. Merouani, H. Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, New interpretation of the effects of argon-saturating gas toward sonochemical reactions, *Ultrasonics sonochemistry*, 23 (2015) 37-45.

### Communications

- 1. H. Ferkous, O. Hamdaoui, Dégradation sonochimique d'un colorant azoïque à 1700 kHz : Effet de la température et de la concentration initiale du substrat, Deuxièmes Journées Nationales de Chimie de Annaba, 9, 10 et 11 avril 2013, Université Badji Mokhtar - Annaba.
- 2. H. Ferkous, O. Hamdaoui, Dégradation sonochimique d'un colorant azoïque à 1700 kHz : Effet des matrices naturelles, Séminaire international : Eau, Matériaux et Environnement, 3 et 4 décembre 2013, Université Djillali Liabes de Sidi bel Abbès.
- 3. H. Ferkous, O. Hamdaoui, Dégradation sonochimique d'un colorant azoïque à 585 kHz : Effet des matrices naturelles et de l'addition de Fe (II), Deuxième Congrès International de Photocatalyse et de l'Environnement, 7 et 8 mai 2014, Université de Constantine 1.



4. **H. Ferkous, O. Hamdaoui**, Dégradation d'un colorant azoïque par sonochimie et procédés innovants d'oxydation, 3<sup>ème</sup> Colloque International Eau-Climat 2014, 21 - 22 & 23 Octobre 2014 Hammamet (Tunisie).
5. **H. Ferkous, O. Hamdaoui**, Etude de la production des radicaux hydroxyles dans des réacteurs sonochimiques par les dosimétries KI et 4-nitrophénol, 1er Séminaire National Chimie verte et Environnement, 06 - 07 mai 2014, Université Mohamed Chérif Messaadia de Souk-Ahras.
6. **H. Ferkous, O. Hamdaoui**, Effet de sels sur la dégradation sonolytique d'un colorant azoïque, conférence nationale Pollution et Déchets Industriels, 04 - 05 Juin 2014, Université 20 août 1955 - Skikda.
7. **H. Ferkous, O. Hamdaoui**, Collèges Doctoraux Maghrébins Sciences de l'eau & Energies Renouvelables : 2ème regroupement 21 - 25 octobre, Hammamat, Tunisie.
8. **H. Ferkous, O. Hamdaoui**, Collèges Doctoraux Maghrébins Sciences de l'Eau & Energies Renouvelables : 3ème regroupement 22 - 26 mai, Oran, Algérie.
9. **H. Ferkous, O. Hamdaoui**, Collèges Doctoraux Maghrébins Sciences de l'Eau & Energies Renouvelables : 4ème regroupement 10 - 14 mai, Agadir, Maroc.

## TABLE DES MATIERES

Liste des figures	XIII
Liste des tableaux	XVII
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
Références bibliographiques	4

### CHAPITRE I

#### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	6
I.1. Colorants	6
I.1.1. Généralités sur les colorants	6
I.1.2. Définition	7
I.1.3. Classification	7
I.1.4. Bleu Noir Naphtol	10
I.2. Nécessité de traitement des effluents colorés	11
I.2.1. Problèmes environnementaux posés par les colorants	12
I.2.2. Méthodes de traitement des effluents colorés	13
I.3. Procédés d'oxydation avancés (POA)	13
I.3.1. Présentation des POA	13
I.3.1.1. Principaux POA non photochimiques	15
I.3.1.2. Principaux POA photochimiques	16
I.3.2. Réactivité du radical HO <sup>*</sup>	17
I.4. Ultrasons et sonochimie	18
I.4.1. Généralités sur les ultrasons	18
I.4.1.1. Définition	18
I.4.1.2. Génération des ondes ultrasonores	20
I.4.1.2.1. Transducteur piézoélectrique	20
I.4.2. Cavitation ultrasonore	21
I.4.2.1. Définition	21
I.4.2.2. Dynamique d'une bulle de cavitation	21
I.4.2.2.1. Naissance	21
I.4.2.2.2. Croissance	21
I.4.2.2.3. Implosion et sonoluminescence	22

I.4.2.3. Modèles théoriques	23
I.4.2.3.1. Théorie du "point chaud"	23
I.4.2.4. Effets microscopiques induits par la cavitation	24
I.4.2.4.1. Conditions de température et de pression	24
I.4.2.4.2. Ondes de choc et jets de liquide	25
I.4.3. Effets physiques des ultrasons	25
I.4.3.1. Effets thermiques	25
I.4.3.2. Courants acoustiques	26
I.4.3.3. Geysier acoustique	26
I.4.3.4. Courant de microagitation (microstreaming)	26
I.4.4. Sonochimie	26
I.4.4.1. Origine et localisation des réactions sonochimiques	26
I.4.4.1.1. Sonolyse de l'eau	26
I.4.4.1.2. Localisation des réactions sonochimiques	27
Conclusion	28
Références bibliographiques	30

## CHAPITRE II

### CARACTERISATION DU SONOREACTEUR

Introduction	37
II.1. Matériel et méthodes	38
II.1.1. Réactifs	38
II.1.2. Appareillages	38
II.1.3. Méthodes	39
II.2. Résultats et discussion	40
II.2.1. Méthode calorimétrique	40
II.2.2. Dosimétrie KI	42
II.2.2.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie KI	42
II.2.2.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI	43
II.2.3. Formation de peroxyde d'hydrogène	45
II.2.3.1. Effet des gaz de saturation sur la production de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46
II.2.3.2. Effet de la puissance acoustique sur la formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48
II.2.3.3. Effet de la fréquence sur la production de peroxyde d'hydrogène	49
II.2.4. Dosimétrie de Fricke	50

II.2.4.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie de Fricke	51
II.2.4.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie de Fricke	52
II.2.5. Dosimétrie de 4-nitrophénol	52
II.2.5.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie de 4-nitrophénol	54
II.2.5.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie de 4-nitrophénol	55
II.2.6. Dosage de peroxonitrite	55
II.2.6.1. Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxonitrite	58
II.2.6.2. Effet de la fréquence sur la formation de peroxonitrite	58
Conclusion	59
Références bibliographiques	61

### CHAPITRE III

#### **Dégradation du Bleu Noir Naphtol par Quelques Procédés Innovants d'Oxydation (PIO)**

Introduction	68
III.1. Matériels et méthodes	69
III.1.1. Réactifs	69
III.1.2. Appareillages	70
III.1.3. Méthodes	70
III.2. Résultats et discussion	71
III.2.1. Sonolyse de BNN	71
III.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant	73
III.2.3. Effet de l'intensité acoustique	77
III.2.4. Effet de la fréquence	79
III.2.4.1. Effet de la fréquence sur la dégradation du colorant pour différentes concentrations initiales de BNN	81
III.2.5. Effet du pH initial de la solution	84
III.2.6. Effet des gaz de saturation	86
III.2.7. Effet de l'addition de fer	88
III.2.8. Dégradation de BNN par des procédés innovants d'oxydation	91
III.2.8.1. Dégradation de BNN par les irradiations ultraviolettes (UV)	92
III.2.8.2. Dégradation de BNN par le procédé UV/ Fe <sup>2+</sup>	92
III.2.8.3. Dégradation de BNN par le procédé US/UV/Fe <sup>2+</sup>	93
Conclusion	94
Références bibliographiques	96

## CHAPITRE IV

### **Effet des Sels et des Ions Persulfates sur la Dégradation Sonochimique du Bleu Noir Naphtol**

Introduction	102
IV.1. Réactifs	103
IV.2. Effet de l'addition de sels sur la dégradation sonochimique de BNN	103
IV.2.1. Effet de l'addition de chlorure de sodium	103
IV.2.2. Effet de l'addition de sulfate de sodium	106
IV.2.3. Effet de l'addition des ions hydrogénocarbonates	108
IV.2.4. Effet de l'addition des nitrates	112
IV.3. Dégradation sonochimique de BNN dans des matrices naturelles	114
IV.4. Effet des ions persulfates sur la dégradation sonochimique de BNN	118
IV.4.1. Activation des ions persulfates par ultrasons	118
IV.4.2. Effet de la concentration des ions persulfates	120
IV.4.3. Effet de l'intensité acoustique	121
IV.4.3. Effet de la fréquence	123
IV.4.4. Effet du pH initial	124
IV.4.5. Effet des gaz de saturation	125
IV.4.6. Abattement de la DCO en présence des ions persulfates	128
Conclusion	129
Références bibliographiques	132
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	136
<b>ANNEXES</b>	139
Publication 1	139
Publication 2	149
Publication 3	157
Publication 4	168
Publication 5	175

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

#### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Structure moléculaire du Bleu Noir Naphtol.

Figure I-2 : Différents procédés d'oxydation avancés.

Figure I.3. Domaine ultrasonore et ses applications.

Figure I.4. Céramique piézoélectrique.

Figure I.5. Dynamique d'une microbulle soumise aux ultrasons.

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

Figure I-7 : Modèle simplifié de la dégradation des polluants par ultrasons en solution aqueuse.

### CHAPITRE II

#### CARACTERISATION DU SONOREACTEUR

Figure II.1. Schéma du sonoréacteur Meinhardt Ultrascheltechnik.

Figure II.2. Détermination de la puissance acoustique à 585 kHz pour un volume de 300 mL et trois amplitudes.

Figure II.3. Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation.

Figure II.4. Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI.

Figure II.5 : Effet de la saturation par les différents gaz sur la production de peroxyde d'hydrogène.

Figure II.6. Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxyde d'hydrogène.

Figure II.7. Effet de la fréquence sur la production de peroxyde d'hydrogène.

Figure II.8. Effet de la puissance acoustique sur la formation de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Figure II.9. Effet de la fréquence sur la production de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Figure II.10. Spectres montrant la formation de 4-NC par la sonolyse de 4-NP.

Figure II.11. Effet de la puissance acoustique sur la formation de 4-nitrocatechol.

Figure II.12. Effet de la fréquence sur la dosimétrie de 4-nitrophénol.

**Figure II.13.** Evolution du spectre UV d'une solution de NaOH (pH 12) pendant la sonolyse à une fréquence de 585 kHz et une puissance acoustique de 79 W prouvant la formation de peroxonitrite.

**Figure II.14.** Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxonitrite.

**Figure II.15.** Effet de la fréquence sur la formation de peroxonitrite.

### CHAPITRE III

#### DEGRADATION DU BLEU NOIR NAPHTOL PAR QUELQUES PROCÉDES INNOVANTS D'OXYDATION (PIO)

**Figure III.1.** Evolution du spectre UV-Visible de BNN durant le traitement ultrasonore.

**Figure III.2.** Cinétique de dégradation de BNN et abattement de la DCO durant le traitement sonochimique d'une solution de BNN et formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau distillée.

**Figure III.3.** Effet de la concentration initiale de BNN sur l'efficacité d'enlèvement.

**Figure III.4.** Evolution de la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène en fonction des concentrations initiales de BNN.

**Figure III.5.** Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.6.** Effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.7 (a et b).** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation sonochimique de BNN (5 et 15 mg/L de BNN).

**Figure III.7 (c et d).** Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation sonochimique de BNN (30 et 60 mg/L de BNN).

**Figure III.8.** Effet de la fréquence sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique de BNN à différentes concentrations initiales.

**Figure III.9.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.10.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.11.** Effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.12.** Effet de l'addition de Fe(II) sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.13.** Effet de l'addition de Fe<sup>3+</sup> sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure III.14.** Schéma du montage expérimental.

**Figure III.15.** Dégradation de BNN par des procédés innovants d'oxydation.

## CHAPITRE IV

### EFFET DES SELS ET DES IONS PERSULFATES SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU BLEU NOIR NAPHTOL

**Figure IV.1 (a et b).** Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation sonochimique de BNN (5 et 30 mg/L de BNN).

**Figure IV.2.** Effet de l'ajout de NaCl sur la vitesse initiale de dégradation de BNN.

**Figure IV.3 (a et b).** Effet de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la dégradation sonochimique de BNN (5 et 30 mg/L de BNN).

**Figure IV.4.** Effet de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la vitesse initiale de dégradation de BNN.

**Figure IV.5 (a et b).** Effet de l'ajout de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur la dégradation de BNN.

**Figure IV.6.** Effet de l'ajout de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur la cinétique de dégradation de BNN.

**Figure IV.7.** Variation de la vitesse initiale de dégradation de BNN en fonction de la concentration des ions hydrogénocarbonates.

**Figure IV.8 (a et b).** Effet de l'addition de nitrate de potassium sur la dégradation sonochimique de BNN.

**Figure IV.9.** Effet du nitrate de potassium sur la vitesse initiale de dégradation du colorant.

**Figure IV.10 (a et b).** Dégradation sonochimique de BNN dans des matrices naturelles complexes.

**Figure IV.10 (c et d).** Dégradation sonochimique de BNN (20 et 30 mg/L) dans des matrices naturelles complexes.

**Figure IV.10 (e et f).** Dégradation sonochimique de BNN (50 et 80 mg/L) dans des matrices naturelles complexes.

**Figure IV.11.** Effet de la concentration initiale du colorant sur la vitesse initiale de dégradation de BNN dans des matrices complexes.

**Figure IV.12.** Evolution de la concentration des ions persulfates en fonction du temps de sonolyse.

**Figure IV.13.** Effet des ions persulfates sur la cinétique de dégradation sonochimique de BNN.



**Figure IV.14.** Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates.

**Figure IV.15.** Effet de l'intensité acoustique sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates.

**Figure IV.16.** Effet de la fréquence sur la décomposition sonochimique des ion persulfates.

**Figure IV.17.** Effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates.

**Figure IV.18.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates.

**Figure IV.19.** Effet des gaz de saturation sur la dégradation de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates.

**Figure IV.20.** Effet des gaz de saturation sur la vitesse initiale de dégradation de BNN en l'absence et présence des ions persulfates.

**Figure IV.21.** Dégradation et évolution de la DCO d'une solution de BNN sous l'action des ultrasons en présence des ions persulfates.

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I

#### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

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

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

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

**Tableau I.4** : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu Noir Naphtol.

**Tableau I.5**. Potentiel d'oxydo-réduction ( $E^0$ ) d'agents oxydants en milieu acide (pH 0 et T = 25°C).

**Tableau I-6**. Différents procédés d'oxydation avancés.

### CHAPITRE II

#### CARACTERISATION DU SONOREACTEUR

**Tableau II.1** : Puissances acoustiques et intensités ultrasonores déterminées pour diverses fréquences et amplitudes.

**Tableau II.2**. Durée de vie de la bulle et période acoustique en fonction de la fréquence ultrasonore.

**Tableau II.3**. Les propriétés des différents gaz examinés.

### CHAPITRE III

#### DEGRADATION DU BLEU NOIR NAPHTOL PAR QUELQUES PROCÉDES INNOVANTS D'OXYDATION (PIO)

**Tableau III.1**. Vitesses initiales de formation de  $H_2O_2$  dans l'eau distillée et de dégradation de BNN durant le traitement ultrasonore à différentes fréquences.

**Tableau III.2**. Vitesses initiales de dégradation sonochimique de BNN à différents pH initiaux de la solution pour les mêmes conditions expérimentales de la Figure III.8.

**Tableau III.3**. Vitesses initiales de dégradation de BNN durant le traitement ultrasonore à 585 kHz en présence de différents gaz de saturation dans les mêmes conditions opératoires de la Figure III.11.



## CHAPITRE IV

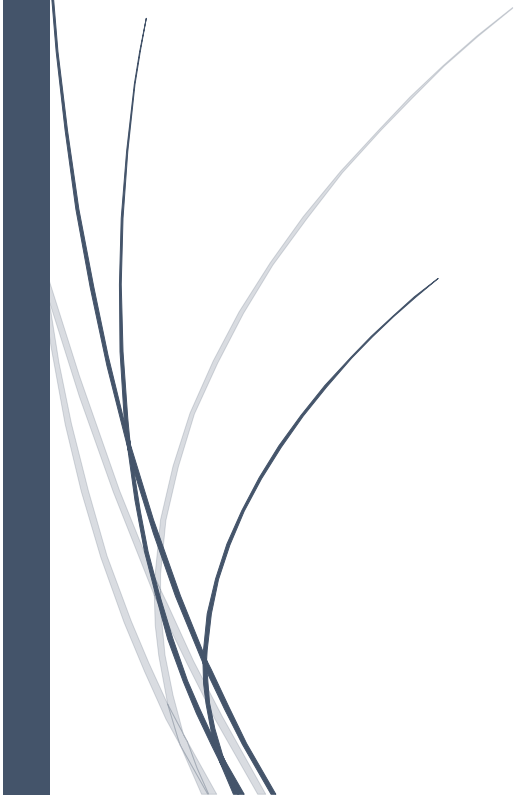
### EFFET DES SELS ET DES IONS PERSULFATES SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE BLEU NOIR NAPHTOL

**Tableau IV.1.** Vitesse de production de  $H_2O_2$  (mesurée), température maximale de la bulle ( $T_{max}$ ) et vitesses de production de  $HO^\bullet$  et  $H^\bullet$  en fonction de l'intensité acoustique.

**Tableau IV.2.** Vitesse de production de  $H_2O_2$  (mesurée), température maximale estimée de la bulle ( $T_{max}$ ) et les vitesses de production de  $HO^\bullet$  et  $H^\bullet$  en fonction de la nature des gaz de saturation.



# ***INTRODUCTION GENERALE***





## INTRODUCTION GENERALE

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

L'industrie du textile est l'une des industries les plus consommatrices d'eau (par exemple pour teindre quelques 30 milliards de kg de tissus/an, il faut consommer 4 milliards de tonnes d'eau/an) et génère des rejets constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant généralement des problèmes de couleur, des concentrations élevées en DBO<sub>5</sub>, en DCO et en matières en suspension ainsi qu'une toxicité et une conductivité élevées. Selon la Banque Mondiale, l'industrie textile est responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau dans le monde [1]. En 2009, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an [2]. Les industries textiles consomment 10.950.000.000 litres d'eau chaque jour, une énorme quantité d'eau pour une activité qui est fort polluante [3].

Les colorants dans l'ensemble sont toxiques de par leur composition et leurs modes d'utilisation. Ils sont susceptibles d'induire chez l'Homme des dermatoses voire des cancers de la peau tant pour les personnes travaillant à la teinture des fibres textiles que via la transpiration pour les personnes portant les vêtements. De plus, les effluents colorés et non traités sont responsables après rejets de la dégradation de l'environnement (des eaux de surface et souterraines, des sols voire de la végétation) [3]. Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique 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, États-Unis et Communauté Européenne) [4-6]. 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, les procédés d'oxydation avancés (POA) occupent la première place. 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 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ; iii) Procédés d'oxydation sonochimiques et iv) Procédés d'oxydation électrochimiques. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\cdot$ ) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [7]. 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 (109 fois plus élevée) [8]. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des polluants réfractaires [9]. Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines [8] et dans la protection de l'environnement [10-16]. 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 [17,18, 19]. La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ont fait leur preuve à l'échelle industrielle [20].

Le terme sonochimie est utilisé pour décrire les processus chimique et physique qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons. Ces effets sont reliés au phénomène de cavitation qui correspond à la formation et à l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous l'effet des ultrasons. En s'effondrant, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale (5.000 K), de très haute pression (jusqu'à 1.000 atm), d'ondes de choc et de microcourants acoustiques. Chaque bulle de cavitation peut ainsi être considérée comme un microréacteur. Si les opérations de découpage, de soudage et de nettoyage de surface qui sont basées sur les effets physiques des ultrasons et de la cavitation font l'objet de multiples applications industrielles, le domaine de la chimie induite par la cavitation acoustique, la sonochimie, reste peu développé. Actuellement, la technique est en plein essor et trouve des applications variées dans les domaines de la chimie de synthèse organique, de la préparation de matériaux, du traitement de problèmes environnementaux et de l'électrochimie.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination sonochimique d'un composé organique fréquemment rencontré dans les effluents industriels, le Bleu Noir



Naphtol (BNN), par l'application des ultrasons à trois fréquences différentes. Cette thèse est organisée en quatre chapitres et les résultats obtenus ont été publiés dans des revues internationales avec facteur d'impact.

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les colorants et la nécessité de traitement des effluents chargés en matières colorées. Elle offre également une vue d'ensemble sur les procédés d'oxydation avancés ainsi qu'un rappel sur les ultrasons, la sonochimie et les effets chimiques qu'ils induisent en solution aqueuse à travers le phénomène de cavitation.

Le deuxième chapitre est destiné à l'étude des caractéristiques du réacteur sonochimique multifréquence. Cinq méthodes dosimétriques (dosimétrie KI, 4-nitrophénol, Fricke, peroxydite et production de  $H_2O_2$ ) sont utilisées pour caractériser le réacteur sonochimique en employant trois fréquences ultrasonores. L'influence de différents paramètres opératoires tels que la fréquence ultrasonore, la puissance acoustique et les gaz de saturation sur la production des espèces oxydantes est examinée.

Le troisième chapitre examine le pouvoir des ultrasons pour l'élimination de BNN. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, l'intensité acoustique, la fréquence, le pH initial de la solution, les gaz de saturation et la combinaison avec d'autres procédés avancés d'oxydation sur l'enlèvement du colorant est étudié. L'influence de la fréquence sur la destruction sonolytique de BNN pour diverses concentrations initiales (5 à 60 mg/L) est examinée. Cette approche n'a jamais été étudiée dans les travaux antérieurs.

Le quatrième chapitre constitue une étude complète de l'effet des sels et des ions persulfates sur la dégradation sonochimique de BNN. L'influence de l'ajout de sels à faible et forte concentrations en colorant sur la dégradation de BNN est examinée. Dans ce travail et pour la première fois, la décomposition des ions persulfates par sonolyse est mise en évidence. La décomposition sonochimique des ions persulfates en radicaux sulfates est une approche inédite et elle n'a jamais été étudiée auparavant. L'effet des paramètres opératoires sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates est examiné. L'abattement de la matière organique de la solution aqueuse de BNN en présence des ions persulfates est évalué.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Erudit* 24 (2010) 238.,
- [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*, (2007) 89-108.
- [3] [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/fr/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/fr/)
- [4] 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 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants, *Science of the Total Environment*, 336 (2005) 155-170.
- [5] S.A. Snyder, P. Wersterhoff, Y. Yoon et D.L.Sedlak, Pharmaceuticals, personal careproducts, and endocrine disruptors in water: Implication for water industry, *Environmental Engineering Science*, 20 (2003) 449-469.
- [6] I.M. Verstraeten, T. Heberer, J.R. Vogel, T. Speth, S. Zuehlke et U. Duennbier, Occurrence of endocrine-disrupting and other wastewater compounds during water treatment with case studies from Lincol, Nebraska and Berlin, Germany, *Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management*, 7 (2003) 253-263.
- [7] 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 8 (2003).
- [8] M. Swaminathan, M. Muruganandham, M. Sillanpaa, Advanced oxidation processes for wastewater treatment, *International Journal of Photoenergy*, 2013 (2013) 2.
- [9] P.R. Gogate, et A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (2004) 501-551.
- [10] M. Bhowmick et M.J. Semmens, Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air, *Water Research*, 28 (1994) 2407-2415.
- [11] H.J. Hsing, P.C. Chiang, E.E. Chang et M.Y. Chen, The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 8-16.

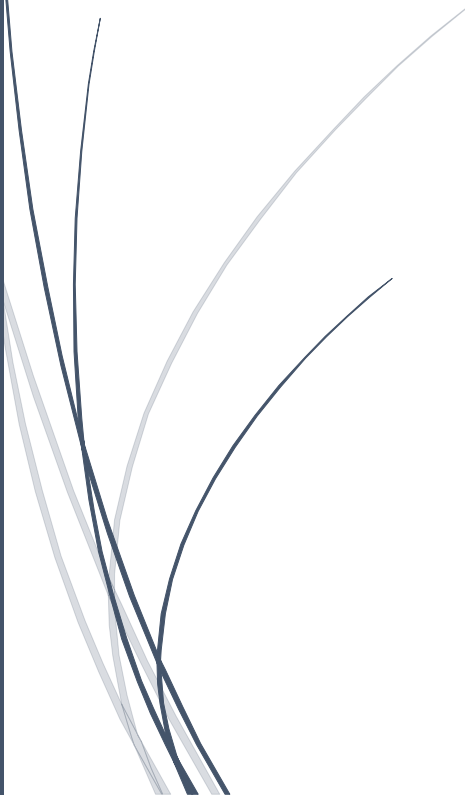




- [12] C.H. Wu, et C.L. Chang, Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, *Journal of Hazardous Materials*, 128 (2006) 265-272.
- [13] K. Ikehata, N.J. Naghashkar et M.G. El-din, Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review, *Ozone: Science & Engineering*, 28 (2006) 353-414.
- [14] V.V. Goncharuk, N.G. Potapchenko, O.S. Savluk, V.N. Kosinova, A.N. Sova. Study of various conditions for O<sub>3</sub>/UV disinfection of water, *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 25 (2003) 487-496.
- [15] C.A. Martinez-hui et S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 1324-1340.
- [16] V. Flotron, C. Delteil, A. Bermond et V. Camel, Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23 (2003) 353-376.
- [17] P. Drogui, J.F. Blais et G. Mercier, Review of electrochemical technologies for environmental applications, *Recent Patents on Engineering*, 1 (2007) 257-272.
- [18] M. Panizza, M. Zolezzi et C. Nicoletta, Biological and electrochemical oxidation of naphthalene sulfonates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81 (2006) 225-232.
- [19] L. Szpyrkowicz, S.N. Kaul et R.N. Neti, Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 381-390.
- [20] C. Galey., D. Paslawski, Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 161 (1993) 46-49.
- [21] M. Draye, J. Estager, M.Malacria, J.P. Goddard, C.Ollivier, *Sonochimie organique, Techniques de l'Ingénieur*, k1250.



***CHAPITRE I***  
***REVUE BIBLIOGRAPHIQUE***





## INTRODUCTION

L'oxydation par des procédés classiques demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques, n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [1].

Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés. La faible réactivité des oxydants électrophiles, y compris l'ozone, avec certains polluants organiques (composés saturés, certains composés chlorés, pesticides de la famille des triazines) a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau [2]. Ces technologies d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques.

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

### I.1. COLORANTS

#### I.1.1. Généralités sur les colorants

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [3]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant [3,4]. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement [3]. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est



donc primordial de limiter la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration [3,5-7].

### I.1.2. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [10-12]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [12]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [12]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [4].

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

### I.1.3. Classification

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [4,13]. Le classement d'après la structure chimique (Tableau I.2) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [12]. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I.3) [4]. Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat,



mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [4].

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

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence du groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc. ;</li><li>- Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques ;</li><li>- Constituent 50 % de la production mondiale des colorants ;</li><li>- Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, etc.</li></ul>
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Les plus importants après les colorants azoïques ;</li><li>- Forme générale dérivée de l'anthracène ;</li><li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino ;</li><li>- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge ;</li><li>- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li></ul>
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"><li>- Forme générale dérivée de l'indigo ;</li><li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage ;</li></ul>
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques ;</li><li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li></ul>
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ;</li><li>- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li></ul>
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"><li>- Intense fluorescence ;</li><li>- Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li></ul>
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</li></ul>
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"><li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</li></ul>



- |  |  |
|--|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"><li>- Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li></ul> |
|--|--|



Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [4,12].

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



Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le "Colour Index" (CI) sous 40000 dénominations commerciales [13]. Les colorants y sont classés dans le CI avec deux systèmes. Le premier est numérique, avec cinq chiffres, par exemple CI 11110. Le deuxième système est un nom de CI indiquant la catégorie chimique, la couleur et un numéro d'identification par exemple C.I. Acid Blue 25 [14].

#### I.1.4. Bleu noir naphтол

Le bleu noir naphтол est un colorant acide synthétique contenant à la fois des fonctions azoïques (N=N) et des groupes chromophores C=C (colorant pyrazolone) (Figure I.1). Il est principalement utilisé pour l'impression directement sur des tissus faits de laines ; également comme colorant sur le papier, l'aluminium, le savon, le bois, la fourrure, les produits de beauté ; ou pour la production de l'encre [15].

Le bleu noir naphтол est utilisé dans la recherche biochimique. Il est également utilisé dans les enquêtes médico-légales en vue de trouver du sang pour les empreintes digitales. Les protéines du sang sont colorées en bleu-noir. Dans la méthode de Van Gieson, il est utilisé avec de l'acide picrique pour colorer le collagène et le réticulum. Dans d'autres applications, le colorant est utilisé dans l'électrophorèse [16]. Les caractéristiques physico-chimiques du colorant sont présentées dans le Tableau I.4.

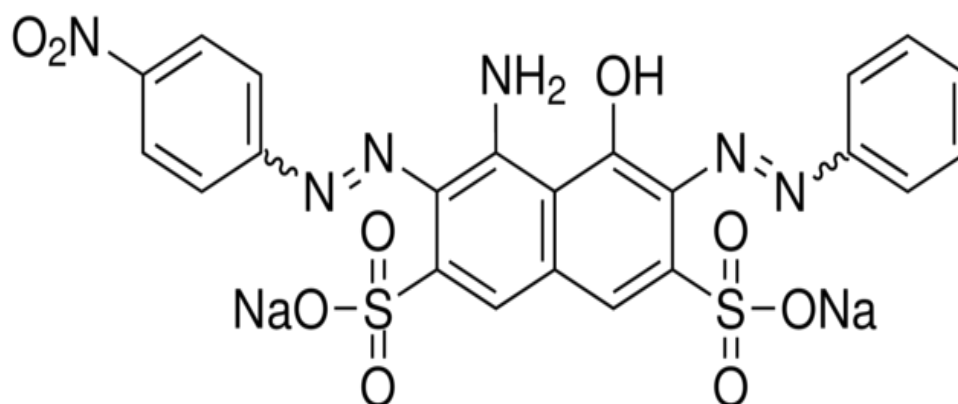


Figure I.1 : Structure moléculaire du Bleu Noir Naphтол.





Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu Noir Naphtol.

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	Aspect	Solide noir
Abréviation	BNN	Couleur	Bleu foncé à noir
Autre nom (IUPAC)	Disodium ;(6Z) -4-amino-3-[(4-nitrophenyl) diazenyl] -5-oxo-6-(phenylhydrazinylidene) naphthalene-2,7-disulfonate	Odeur	Inodore
Numéro CAS	1064-48-8	Solubilité dans l'eau	30 g/L à 20° C
Masse moléculaire	616,49 g/mol	Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
		$\lambda_{max}$ (nm)	610-618

## I.2. Nécessité de traitement des effluents colorés

De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de  $7 \times 10^5$  tonnes [9]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [9]. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation aérobie [8]. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries [8,17]. En outre, le déversement direct des effluents chargés en colorants dans les cours municipales d'eaux usées et/ou dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, colorations anormales et formation de sous-produits de décomposition cancérigènes [4]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [4]. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants pour limiter leurs rejets dans le milieu aquatique.



### 1.2.1. Problèmes environnementaux posés par les colorants

Plus de 700 mille tonnes de colorants synthétiques sont produits annuellement dans le monde entier. Aussi, plus de 10000 colorants et pigments ont été appliqués dans l'industrie. Les colorants trouvent une multitude d'application dans la vie quotidienne : le papier, le cuir, le cosmétique, le plastique, l'électronique et l'impression. L'industrie du textile consomme 80% de tous les colorants synthétiques appliqués pour teindre 40 millions de tonnes annuellement [18]. Après la consommation, 15 % des colorants synthétiques sont perdus pendant la fabrication et les transformations. Les effluents aqueux provenant des industries de production et d'application des colorants présentent un problème écologique très grave même à faibles concentrations en colorant [19]. Les colorants dans les eaux usées présentent un problème spécifique dû à leur toxicité, leur bioaccumulation et leur faible biodégradabilité [20]. Aussi, ils sont difficiles à décolorer en raison de leur structure complexe et leur origine synthétique. Les colorants posent beaucoup de problèmes dans l'environnement :

1. Selon la durée d'exposition et la concentration en colorant, les colorants peuvent avoir des effets aigus et/ou chroniques sur les organismes exposés [20].
2. Les colorants ne sont pas très biodégradables, ils colorent les eaux résiduaire même à des quantités en trace (moins de 1 ppm) et ont donc un effet visuellement inquiétant [4,20-22].
3. Le plus grand problème environnemental causé par les colorants est leur absorption et réflexion de la lumière du soleil entrant dans l'eau. L'absorption de la lumière diminue l'activité photosynthétique des algues [20] et des plantes aquatiques [4]. Aussi, les bactéries ne peuvent pas se développer suffisamment dans l'eau. Donc, ils ont des effets désastreux sur la chaîne alimentaire [19].
4. Les colorants peuvent rester dans les milieux aquatiques des périodes prolongées à cause de leur photosabilité et stabilité thermique. Par exemple, la demi-vie du "Reactive Blue 19" est environ 46 ans à pH 7 et à 25°C [20].
5. La plupart des contaminants dangereux provenant des effluents industriels sont des amines aromatiques qui ont des effets mutagènes, tératogènes, cancérigènes et/ou toxiques à la vie aquatique et peuvent causer la méthémoglobinémie. Elles sont des sous-produits générés lors de la dégradation partielle des colorants pendant le traitement des eaux résiduaire industrielles et comme des impuretés de colorants commerciaux [4,



19,20, 23]. Même s'il y a des colorants hydrosolubles qui ne sont pas cancérogènes, c'est le métabolite du colorant qui est carcinogène [23].

### I.2.2. Méthodes de traitement des effluents colorés

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter les effluents colorés [3,5] :

- La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un prétraitement primaire spécifique (traitement physicochimique qui permet d'éliminer la pollution particulaire et/ou dissoute afin d'abattre le maximum de pollution) et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique qui va assurer la dépollution chimique [3]. L'effluent prétraité est alors envoyé vers le traitement biologique qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles [3].
- La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées [3,24]. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [3,24].

### I.3. Procédés d'oxydation avancés (POA)

#### I.3.1. Présentation des POA

Ces dernières années, comme l'illustre la Figure I-2, différents procédés d'oxydation avancés ont vu le jour.

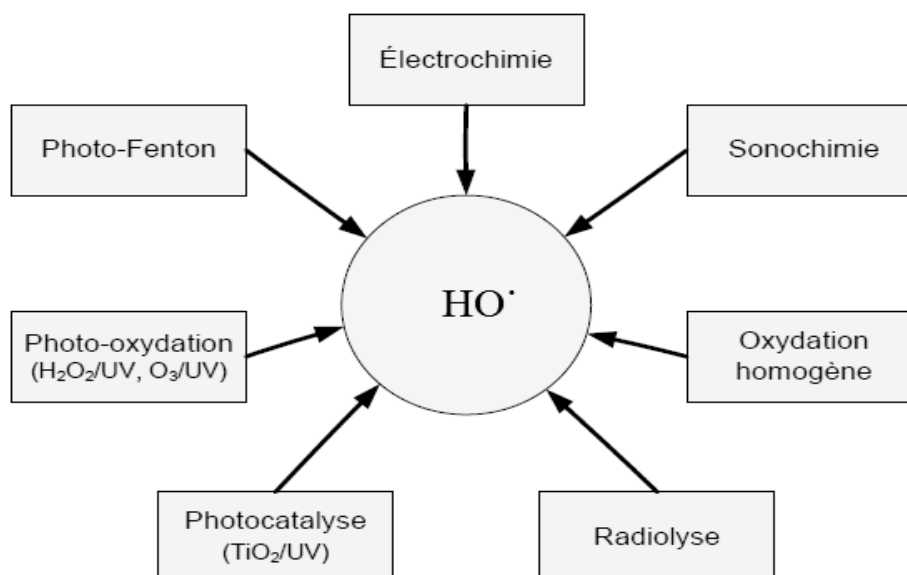


Figure I-2 : Différents procédés d'oxydation avancés [25].



Les POA reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$ , à température et pression ambiantes [4,26]. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau I.5) car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité.

D'autres oxydants tels que  $\text{XeF}$  et  $\text{OF}_2$  ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur propension à former des trihalométhanes (THM) cancérigènes [27]. Par contre, les oxydants non halogénés et non métalliques ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont attractifs pour les traitements de l'eau.

**Tableau I.5.** Potentiel d'oxydo-réduction ( $E^0$ ) d'agents oxydants en milieu acide (pH 0 et  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Réaction redox	$E^0$ (V/ENH) (pH 0)
$\text{XeF} + e^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2 \text{OF}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{HF}$	3,29
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,7
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,33
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HClO}_2 + 3 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles. L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le



Tableau I-6 présente une classification des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I-6. Différents procédés d'oxydation avancés.

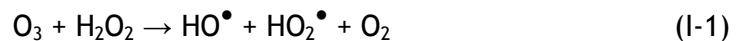
Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ )	UV/ $H_2O_2$
Procédé Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ )	UV/ $H_2O_2/O_3$
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ $H_2O$ )

### I.3.1.1. Principaux POA non photochimiques

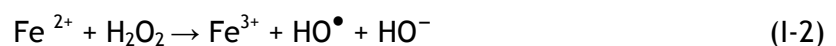
Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités dans le Tableau I-6, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

#### ❖ Procédés d'oxydation avancés en phase homogène

-**La peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ )** : Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Réaction I-1) [28]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de  $O_3$  et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les  $HO^\bullet$  et le type de polluant [29].



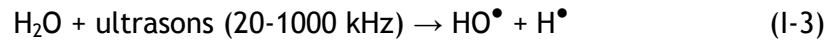
-**La réaction de Fenton** : Les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de  $H_2O_2$  catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou "Fenton-like") (Réaction I-2).



#### ❖ Procédés d'oxydation avancés de nature physique



-**La sonochimie** : Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine ( $f > 16$  kHz) (Réaction I-3) [30].



-**La radiolyse** : Les espèces  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon  $\gamma$ ) exposé aux solutions à traiter [31]. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou du phénomène d'ionisation.



#### ❖ Procédés d'oxydation avancés électrochimiques

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

#### I.3.1.2. Principaux POA photochimiques

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyles généralement par la photolyse d'un solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et/ou d'un additif ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

-**La photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )** : L'absorption de photons à  $\lambda < 330$  nm induit la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles (Réaction I-5). L'avantage du procédé est que  $\text{H}_2\text{O}_2$  est soluble dans l'eau en toute proportion.



-**La photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3$ /UV)** : L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Sa photolyse en solution aqueuse génère  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs que l' $\text{O}_3$ . Ainsi, l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [32] et reste coûteux.

-**La photo-peroxonation ( $\text{O}_3$  / $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV)** : Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'ozone [33].  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancé. Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{254 \text{ nm}} = 3600$  L/mol cm) est beaucoup plus élevé que celui de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\epsilon_{254 \text{ nm}} = 18,6$  L/mol cm), ce qui permet de réduire



l'effet de filtres internes provoqués par des composés tels que les aromatiques par rapport au système  $H_2O_2/UV$ .

-**La photolyse UV-V de l'eau ( $H_2O/UV$ )** :  $H_2O$  absorbe la lumière à  $\lambda < 190$  nm. L'air absorbe les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire pour travailler dans cette région du spectre optique, "l'ultraviolet du vide (UV-V)" est le nom que l'on donne à la plage de longueurs d'ondes [34, 35] utilisée pour la photolyse de l'eau (Réaction I-6).



-**La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi-conducteur (appelé photocatalyseur) tel que le  $TiO_2$ . Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photocatalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices [36].

-**La réaction de photo-fenton** : L'irradiation dans ce système permet une augmentation de la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. Ceci est dû à un recyclage de  $Fe(II)$  et à une production de radicaux plus efficace grâce à la photo-réduction de  $Fe(III)$  [37-39].

-**La sonophotocatalyse** : Est un exemple de POA qui implique la combinaison de plusieurs procédés. Dans ce cas, la photocatalyse et la sonochimie sont employées synergiquement dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles [40].

D'un point de vue général, les POA sont très prometteurs de par la vaste étendue de leur domaine d'application pour le traitement des eaux industrielles (pharmaceutiques, textiles, agro-alimentaires...) [41,42]. Il est en particulier très intéressant d'utiliser ces procédés pour le traitement des eaux contenant une quantité limitée de matière organique (<5 g/L) afin d'éviter une consommation excessive de réactifs qui serait trop onéreuse [43]. Les coûts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le cas des POA photochimiques. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les coûts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le coût total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés à grande échelle [44,45].

### I.3.2. Réactivité du radical $HO^\bullet$



Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu très alcalin, les radicaux HO<sup>•</sup> existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O<sup>•-</sup> (pKa = 11,9) réagit plus lentement par attaque nucléophile [46]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Réaction I-7).



Le temps de demi-vie des radicaux HO<sup>•</sup> est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [47]. Les vitesses de réaction entre les radicaux HO<sup>•</sup> et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de 10<sup>6</sup>-10<sup>10</sup> L/mol s [48].

## I.4. ULTRASONS ET SONOCHIMIE

### I.4.1. Généralités sur les ultrasons

Les premières applications chimiques intensives des ultrasons sont apparues il y a une cinquantaine d'années dans la mise en œuvre de procédés de traitement de surfaces et la chimie des polymères. En fait, la toute première application chimique fût rapportée en 1927 par Richards et Loomis [49-51]. Cependant, la disponibilité et la limitation des appareillages sources d'ultrasons ont limité le développement de cette technique. L'utilisation des ultrasons en chimie, dénommée sonochimie, a connu un renouveau dans les années 1970-1980 de par leur emploi en synthèse organique [49,50]. Longtemps réservés au domaine de la métallurgie pour le traitement des surfaces [49,51], les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique, en chimie des polymères ou en catalyse [49,51,53]. 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...) [54,55], des composés chlorés (CCl<sub>4</sub>, chlorobenzène, dichlorobenzène, 2-,3- et 4-chlorophénols, pentachlorophénol...) [56-60] ou nitrés (4-nitrophénol, 2,4-dinitrophénol...) [61,62] a ainsi été étudiée. Ces dernières années, de par l'emploi de techniques analytiques performantes, ont également vu la reprise d'études fondamentales pour tenter de comprendre les mécanismes élémentaires intervenant en sonochimie.

Les sonochimistes s'intéressent essentiellement aux ultrasons dits de puissance. Cette catégorie d'ultrasons constitue une source d'énergie distincte de celles plus couramment employées telles que la chaleur, la lumière et la pression, capable de





modifier les réactivités chimiques. Les effets des ultrasons de puissance sont le résultat d'un phénomène physique désigné sous le terme de cavitation [49-59]. En effet, il a été estimé que des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères et des températures de quelques milliers de Kelvins sont générées lors de l'implosion des microbulles de cavitation [57-65].

#### I.4.1.1. Définition

Les ultrasons sont des ondes inaudibles pour l'être humain, de fréquence comprise entre 16 kHz, limite supérieure de sensibilité de l'oreille humaine, et 10 MHz (Figure I.3). Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence [63].

Les ultrasons peuvent se classer en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence et de leur puissance (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 [63].

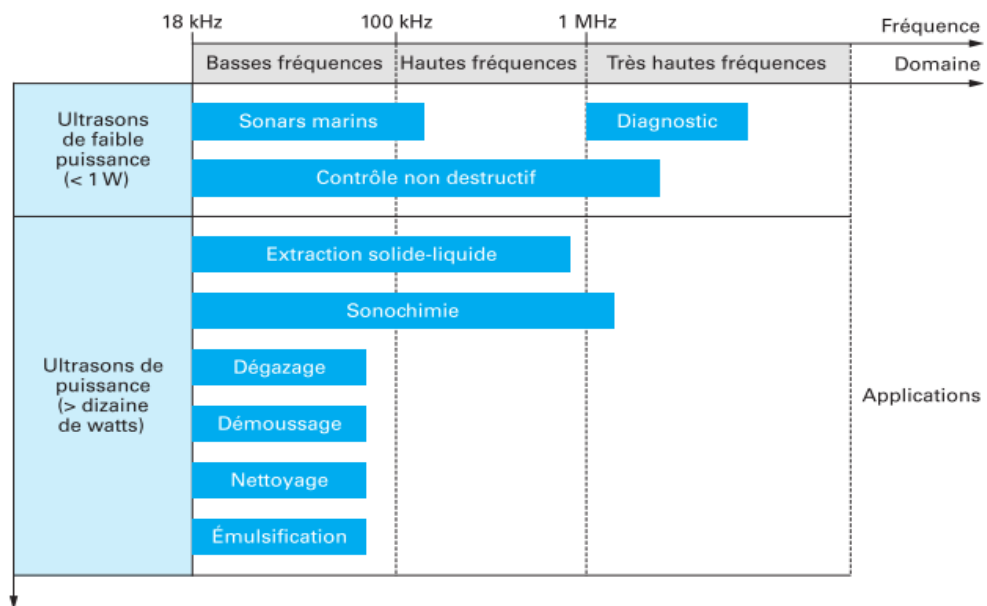


Figure I.3. Domaine ultrasonore et ses applications [24].

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, émulsification) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres...). 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. Cependant, il n'est pas rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au mégahertz [63].

Contrairement au cas précédent, les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance (ultrasons de diagnostic) ne génèrent pas de 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. Cette catégorie des ultrasons est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions [63].

#### **I.4.1.2. Génération des ondes ultrasonores**

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur. Ce dernier est un élément particulier généralement défini comme tout moyen de transformer une forme d'énergie en une autre. Il existe deux grandes familles de transducteurs : les magnétostrictifs et les piézoélectriques. Seul le transducteur piézoélectrique a été utilisé lors de notre étude et sera développé ci-dessous.

##### *I.4.1.2.1. Transducteur piézoélectrique*

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet inverse).

La variation des dimensions des cristaux du matériau quand on leur applique une tension électrique (effet inverse) peut provoquer la dilatation et la compression périodique d'un matériau et donc générer des ultrasons. L'utilisation des céramiques (titane de baryum ou titane zirconate de plomb) comme matériaux piézo-électriques à partir du milieu du vingtième siècle a entraîné un développement rapide des ultrasons. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi-température de Curie.

Le montage présenté sur la (Figure I.4) est l'association de deux céramiques montées dos à dos, une électrode commune étant intercalée entre les deux céramiques.

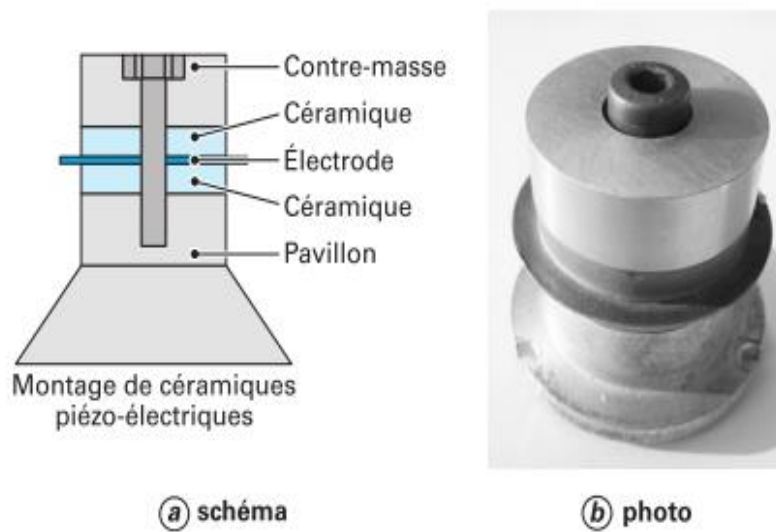


Figure 1.4. Céramique piézoélectrique.

## I.4.2. CAVITATION ULTRASONORE

### I.4.2.1. 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 [64]. La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion ou effondrement.

### I.4.2.2. Dynamique d'une bulle de cavitation

#### I.4.2.2.1. 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 [65] 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 pressions plus faibles.



#### 1.4.2.2.2. Croissance

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

Selon Crum [66], 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. À 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).

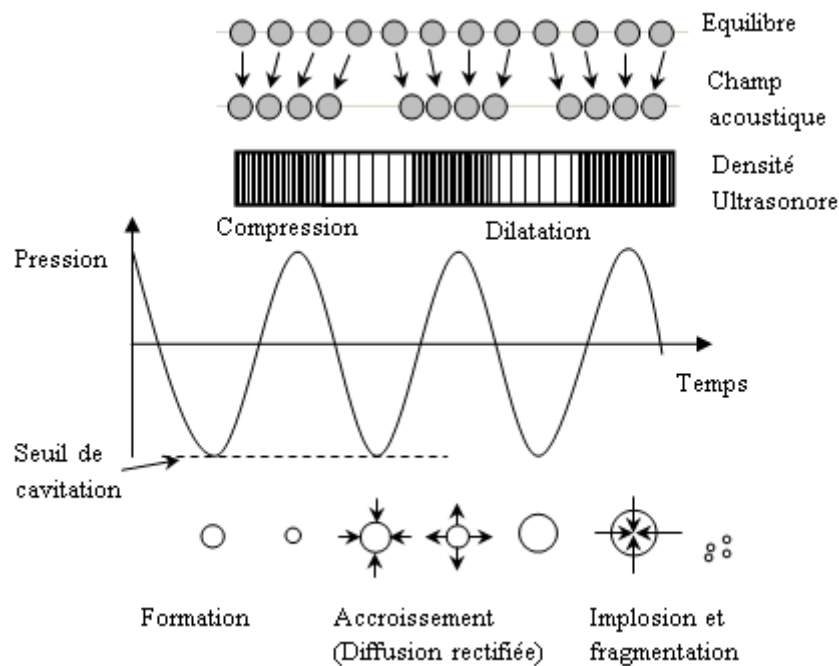


Figure 1.5. Dynamique d'une microbulle soumise aux ultrasons.

#### 1.4.2.2.3. 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 [67] a observé les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. Plus récemment, Putterman [68] 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  $\mu\text{m}$  puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle implose sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.

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.* [69] 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.

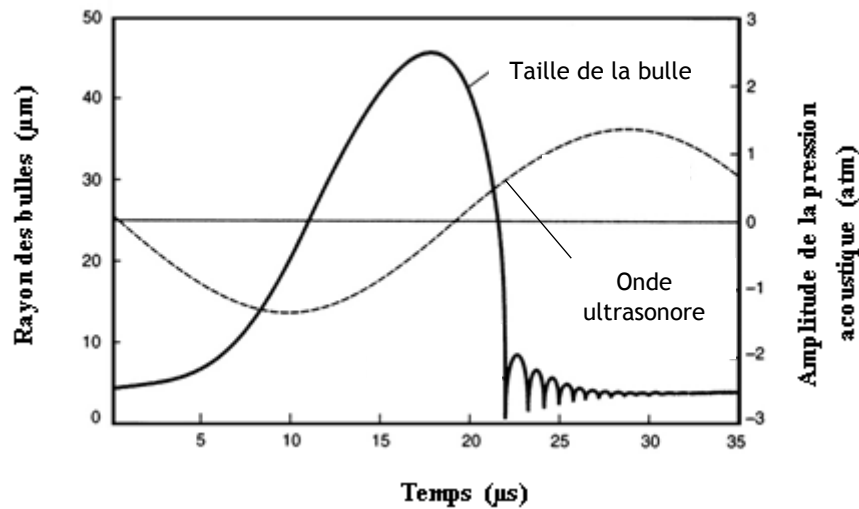


Figure I-6. Évolution du diamètre d'une bulle transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (eau, 25 kHz) [68].

#### I.4.2.3. Modèles théoriques

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

##### I.4.2.3.1. Théorie du "point chaud"

Selon cette théorie, l'implosion de la bulle de cavitation correspondrait à une brutale compression qui, en concentrant l'énergie acoustique, conduirait à des températures et des pressions très élevées à l'intérieur de la bulle. Le modèle établi sur la base de ces hypothèses par Nolting et Neppiras [70, 71] permet d'estimer la pression et la température maximales 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 [72] 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 [70, 73]. Roth



et Gloersen [74] 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 [75] 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 [76], il est peu probable que la sonoluminescence soit due à la recombinaison de radicaux.

#### **I.4.2.4. Effets microscopiques induits par la cavitation**

##### ***I.4.2.4.1. Conditions de température et de pression***

L'implosion des bulles engendre des conditions locales de température et de pression très élevées. Très difficiles 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 [72] 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 [69] 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 [72] 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 [66] 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 [77] étudie du décane et estime par cette méthode la température régnant au sein de la cavité à 5200 K.

#### *1.4.2.4.2. 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 mégapascals [71, 78] et les vitesses des jets de liquide sont susceptibles de dépasser 100 m/s [79]. Ces jets de liquide et ces ondes de choc génèrent un micromélange très important [80-83].

### **1.4.3. Effets physiques des ultrasons**

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

#### **1.4.3.1. 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.

#### **1.4.3.2. Courants acoustiques**

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'œil nu. À 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par Chouvellon [84] par tomographie laser. Dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde.

#### **1.4.3.3. Geyser acoustique**





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

#### I.4.3.4. 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 [85] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques.

#### I.4.4. SONOCHIMIE

##### I.4.4.1. Origine et localisation des réactions sonochimiques

###### I.4.4.1.1. Sonolyse de l'eau

L'implosion des bulles génère des réactions chimiques : c'est ce que l'on appelle la sonochimie. L'échauffement conduit à la pyrolyse, la dissociation et l'ionisation des molécules présentes à l'intérieur de la bulle. Lors de la sonolyse du décane, Suslick [77] identifie des composés similaires à ceux issus de la pyrolyse, ce qui confirme donc un mécanisme thermique. Lors de l'implosion de la bulle de cavitation, la dissociation de la molécule d'eau conduit à la libération de radicaux hydroxyles (réaction I-12), espèces très réactives ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ). La grande majorité de ces radicaux se recombinent suivant des réactions multiples aboutissant, entre autres, à la formation de peroxyde d'hydrogène (réaction I-13).



Plusieurs méthodes permettent de quantifier la production des radicaux hydroxyles. Parmi elles, nous pouvons citer la réaction d'oxydation de l'ion iodure ( $\text{I}^-$ ) en iode ( $\text{I}_2$ ) par les radicaux [86]. Une autre technique permet de visualiser les sites de production des radicaux par chimiluminescence. Cette méthode utilise les propriétés du luminol, une molécule émettant une lumière bleue d'une longueur d'onde d'environ 430 nm lors de son



oxydation par les radicaux hydroxyles. Cette technique a été utilisée par Pétrier *et al.* [87] et Renaudin [89].

#### **1.4.4.1.2. Localisation des réactions sonochimiques**

Dès 1952, Griffing et Sette [76] supposent l'existence de plusieurs sites réactionnels. Ils proposent deux types de mécanismes découlant directement de la cavitation ultrasonore :

- Des mécanismes thermiques en phase gazeuse dus à l'élévation de la température lors de la compression adiabatique,
- Des mécanismes d'oxydation en phase liquide résultant de la diffusion dans la solution d'espèces oxydantes formées au sein de la bulle.

Suslick [89] relie la vitesse de dégradation d'hydrocarbures à la tension de vapeur du liquide. Il observe que la vitesse de réaction augmente quand la tension de vapeur diminue et conclut que la réaction a lieu en phase gazeuse. Il suppose également l'existence d'une couche de liquide entourant la bulle qui serait fortement échauffée au moment de l'implosion et qui pourrait également être un site de réactions sonochimiques. Les vitesses de réaction obtenues expérimentalement permettent d'évaluer les températures à l'intérieur et à proximité de la bulle respectivement à 5200 et 1900 K. En étudiant la production de radicaux hydroxyles au cours de la sonolyse de nombreuses molécules, Heinglein [90] aboutit à la conclusion que le principal facteur régissant la localisation des réactions sonochimiques est le degré d'hydrophobicité des composés. En effet, les molécules les plus hydrophobes sont susceptibles de migrer plus facilement dans la bulle et ainsi peuvent piéger les radicaux formés. La Figure I-7 représente de manière schématique les différents sites de réactions sonochimiques ainsi que les températures et les pressions associées. Cependant, les radicaux hydroxyles se localisent majoritairement dans la bulle puis dans le film liquide interfacial. Avant de migrer en solution, les radicaux ont donc le temps de se recombinaison.

Étant donné que les conditions de température et de pression au sein de la bulle lors de l'implosion seraient supérieures au point critique de l'eau ( $T_c = 374\text{ °C}$  et  $P_c = 22,1\text{ MPa}$ ), Hua [91] suppose aussi l'existence de microdomaines supercritiques autour de la bulle qui donneraient localement lieu à des vitesses de réaction plus élevées.

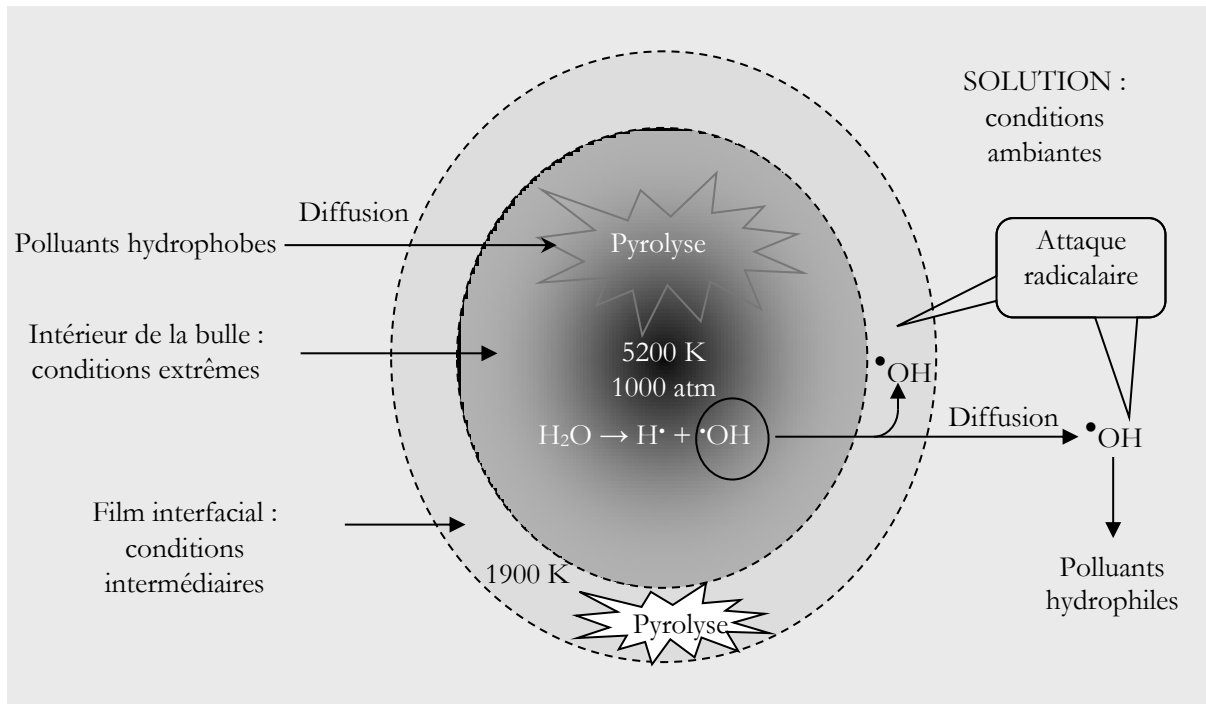


Figure I-7 : Modèle simplifié de la dégradation des polluants par ultrasons en solution aqueuse.

## CONCLUSION

Les ultrasons sont des ondes mécaniques (acoustiques), non électromagnétiques, de fréquence comprise entre 20 kHz et 10 MHz. En regard des valeurs des fréquences concernées, ils ne sont pas absorbés par la matière. Ils mettent en jeu le phénomène dit de cavitation. La sonochimie est une branche de la chimie qui permet de réaliser, grâce à l'énergie acoustique des ultrasons, des transformations physiques et chimiques.

La propagation d'une onde dans un milieu liquide n'est pas continue et entraîne une succession de compressions et de dépressions autour d'une valeur moyenne. L'organisation du milieu est perturbée par l'onde, qui va jusqu'à provoquer la rupture de la cohésion du milieu. Il y a formation de bulles, dites de cavitation, qui se développent jusqu'à leur implosion selon le phénomène "d'implosion cavitationnelle". Celui-ci donne lieu à des effets mécaniques et chimiques aux nombreuses applications. De l'effet des ultrasons résultent des températures très localisées (à l'échelle microscopique) de l'ordre de 5000 K et des pressions très élevées (de l'ordre de 1000 atmosphères). Ces effets de cavitation donnent lieu à de multiples développements en sonochimie, soit en milieu hétérogène liquide-liquide en favorisant l'émulsification (par exemple pour la fabrication de la mayonnaise ou la formation d'émulsions stables de mercure dans l'éther), soit en milieu hétérogène solide-



liquide en provoquant la division des particules solides ou un décapage des surfaces, soit encore en milieu homogène en favorisant les réactions radicalaires.

À l'heure actuelle, les procédés utilisant les ultrasons donnent lieu à de nombreux débouchés en matière de chimie propre (ou chimie verte), notamment utilisés en matière de dépollution des sols ou des eaux usées.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Patnaik, A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 2e Ed., New York : Wiley, 1999, 835-865.
- [2] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, Chemical Reviews, 93 (1993) 671-698.
- [3] G. Crini, P.M. Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [4] E.Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieu 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.
- [5] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [6] G.M. Walker, L.R. Weatherley, COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, Chemical Engineering Journal, 84 (2001) 125-131.
- [7] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolorization and degradation of textile dyes, Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (2001) 81-87.
- [8] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, Ultrasonics sonochemistry, 14 (2007) 761-766.
- [9] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, Ultrasonics Sonochemistry, 16 (2009) 455-461.
- [10] H.L. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [11] D. Sen, Reference book on chemical engineering, New Age International (P) Ltd, Publishers, New Delhi, 2005.
- [12] MSN encarta, [http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia\\_761557540/colorants.html](http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html).
- [13] J.J. Donzé, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 1-5.



- [14] C.J. Le Coz, Encyclopedia of toxicology, volume 2; Elsevier; North Carolina, USA (2005) 105.
- [15] <http://sigmaaldrich.com>.
- [16] <http://chemicalland21.com/specialtychem/finechem/AMIDO BLACK 10B.htm>.
- [17] S. Vajnhandl, A. Marechal, Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, Journal of Hazardous Materials, 141 (2007) 329-335.
- [18] R. Vinu, G. Madras, Kinetics of Sonophotocatalytic Degradation of Anionic Dyes with Nano-TiO<sub>2</sub>, Environmental Science & Technology, 43 (2009) 473-479.
- [19] N. Koprivanac, H. Kusic; Hazardous organic pollutants in colored wastewaters; Nova Science Publishers, New York, (2009) 1-4.
- [20] A.R. Lang, Dyes and pigments: New Research, Nova Science Publishers, New York (2009) 177.
- [21] K. Hunger, Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Allemagne, (2003) 1-6, 626-631.
- [22] H-K Rouette, Encyclopedia of Textile Finishing; Springer; Aix-la-Chapelle Allemagne, (2000) 540.
- [23] R.M. Christie, Environmental aspects of textile dyeing, CRC Press LLC & Woodhead publishing, R.U, (2007) 150.
- [24] A. Gaid, Traitement des eaux usées résiduaires, Techniques de l'Ingénieur, C 5220.
- [25] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, Procédés d'oxydation avancés dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau, 22 (2009) 535-564.
- [26] M. Prados, H. Paillard, P. Roche, Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, Ozone Science & Engineering, 17 (1995) 183-194.
- [27] J. J Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Water treatment, 23 (1974) 234-243.
- [28] J. Staehelin, and J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, Environmental Science & Technology, 16 (1982) 676-680.



- [29] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, 92 (2002) 33-50.
- [30] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics*, 25 (1987) 6-16.
- [31] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube, Removal of hydroxylamine by processes generating HO<sup>•</sup> radicals in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 129 (1999) 105-110.
- [32] R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light, *Applied catalysis B Environmental*, 29 (2001) 135-145.
- [33] G.R. Peyton, W.H. Glaze, Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, Part 3. Photolysis of aqueous ozone, mechanism of photolytic ozonation, *Environmental Science & Technology*, 22 (1988) 761-767.
- [34] J.C. Boyce, Spectroscopy in the vacuum ultraviolet, *Reviews of Modern Physics*, 13 (1941) 1-57.
- [35] J.A.R. Samson, *Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [36] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.
- [37] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovo, M.R.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliveira, Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes, *Quimica Nova*, 30 (2007) 400-408.
- [38] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (2006) 1-84.
- [39] R. Bauer, H. Fallmann, The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method, *Research on Chemical Intermediates*, 23 (1997) 341-354.
- [40] C.G. Joseph, G.L. Puma, A. Bono, K.D. Krishnaiah, Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 583-589.



- [41] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, (Ed.) IWA, London, 2004.
- [42] F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert, B. Legube, Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes, *Water Science & Technology*, 35 (1997) 287-292.
- [43] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, Wet air oxidation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2-48.
- [44] S.B. Garland, An evaluation of the use of a combination of ozone, ultraviolet radiation, and hydrogen peroxide to remove chlorinated hydrocarbons from groundwater at the department of Energy, Kansas City Plant, Natl., Technology Information Series. U.S., Department of Commerce, DE89-011567, 1989.
- [45] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, M. Ettala, S. Korhonen, P. Kallioski, Evaluation of a fieldscale UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation system for the purification of groundwater contaminated by PCE, *Environmental Technology*, 19 (1998) 821-828.
- [46] G.U. Buxton, C.L Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 17 (1988) 513-759.
- [47] E. J Land, M. Ebert, Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl, *Transactions of the Faraday Society*, 63 (1967) 1181-1190.
- [48] A. B Ross, A. Farhataziz, Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, *Natl. Stand. Ref. Data Ser, USA Natl. Bur. Stand*, 59 (1977) 1-22.
- [49] T.J.Mason, J.P Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2002.
- [50] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American* 1989.
- [51] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Industrial & Engineering chemistry Research*, 38 (1999) 1215-1249.
- [52] K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, Sonochemical synthesis of iron colloids, *Journal of the American Chemical Society*, 118 (1996) 11960-11961.





- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] J. Liang, S. Komarov, N. Hayashi, E. Kasai, Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 9 (2007) 47-55.
- [57] I. Hua, M. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl<sub>4</sub>: intermediates and byproducts, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 864-871.
- [58] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (2000) 115-120.
- [59] 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.
- [60] W.Z. Tang, *Physicochemical treatment of hazardous wastes*, CRC Press, New York, 2005.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] K.S. Suslick, *Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects*, VCH Publishers, New York, 1988.



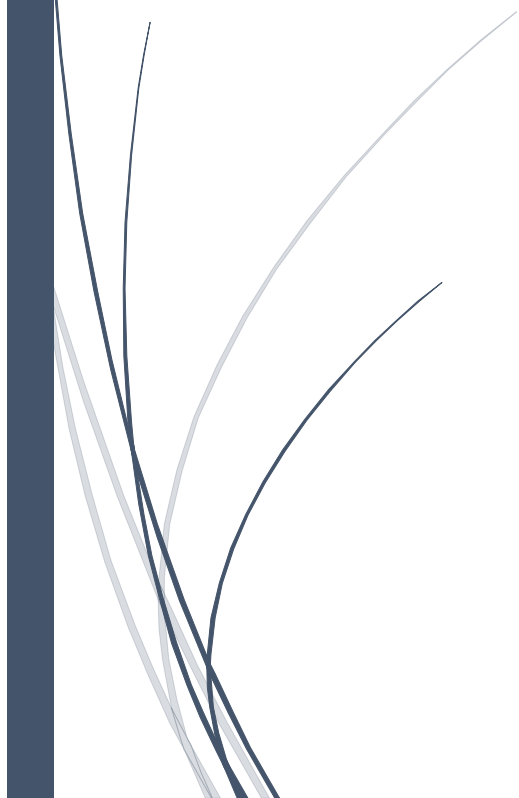
- [65] F.G.Blake, Tech. Mem. N°9, Acoustics Research Laboratory, Harward University, Massachusetts, 1949.
- [66] L.A. Crum, Acoustic cavitation series: part five rectified diffusion. Ultrasonics, 22 (1984) 215-223.
- [67] W. Lauterborn, Vogel A. Modern optical techniques in fluid mechanistic. Annual Review of Fluid Mechanics, 16 (1984) 223-244.
- [68] S.J. Putterman, Sonoluminescence: sound into light. Scientific American, (1995) 32-37.
- [69] R. Hiller, Putterman S.J., Barber B. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence. The American Physical Society, 69 (1992) 1182-1184.
- [70] B.E. Nolting, Neppiras E.A. Cavitation produced by ultrasonics. Proceedings of the Physical Society, 63 (1950) 674-685.
- [71] E.A. Neppiras, Acoustic cavitation. Physics Reports, 61 (1980) 160-251.
- [72] E.B. Flint, Suslick K.S. The temperature of cavitation. Science, 253 (1991) 1397-1399.
- [73] P. Gunter, Heim E., Borgstedt H. Continuous sonoluminescence spectra of aqueoussolutions. Zeitschrift für Elektrochemie, 63 (1959) 43-47.
- [74] W. Roth, Gloersen P, Shock-tube study of luminosity in xenon. The Journal of Chemical Physics, 29 (1966) 820-824.
- [75] W. Finketburg, Remarks on the significance of the continuous spectra of flames and arc discharges. Zeitschrift für Physik, 93 (1935) 201-205.
- [76] V. Griffing, Sette D. Luminescence produced as a result of intense ultrasonic waves. Physical Review, 87 (1952) 234-238.
- [77] K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, Schubert P.F., Wang H.H. Alkane sonochemistry. The Journal of Physical Chemistry, 87 (1983), 2299-2301.
- [78] M.G. Sirotyuk, Ultrasonic cavitation. Soviet Physics Acoustics, 8 (1962), 255-272.
- [79] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound. Scientific American, 260 (1989) 80-86.



- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] V. Frenkel, R. Gurka, A. Liberzon, U. Shavit, Kimmel E. Preliminary investigations of ultrasound induced acoustic streaming using particle image velocity. *Ultrasonics*, 39 (2001) 153-156.
- [83] 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.
- [84] M. Chouvellon, Étude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet, Saint-Étienne, 1999.
- [85] J.L. Luche, *Synthetic organic sonochemistry*. Plenum Press, New-York et Londres, Chapter 1, 1998.
- [86] W. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasound oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride. *The Journal of American Chemical Society*, 72 (1950) 1769-1775.
- [87] C. Pétrier, M. F. Lamy, A. Francony, A. Benhacene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 10514-10520.
- [88] V. Renaudin, Étude et caractérisation de la zone réactionnelle et de la répartition énergétique dans un réacteur à ultrasons. Thèse de doctorat, Université de Savoie. 1994.
- [89] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, Cline R.E. Site of sonochemical reactions. *IEEE Transaction on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, 3 (1986) 143-147.
- [90] A. Henglein, C. Kormann, Scavenging of •OH radicals produced in the sonolysis of water. *International Journal of Radiation Biology*, 48 (1985) 251-258.
- [91] R. Hua, H. Hochemer, M.R. Hoffman, Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water. *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 2335-2342.



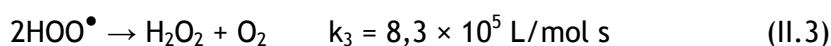
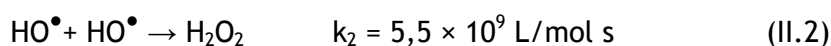
***CHAPITRE II***  
***CARACTERISATION DU***  
***SONOREACTEUR***





## Introduction

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



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

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

Les dosimétries chimiques permettent de quantifier directement l'efficacité de production des espèces oxydantes [7, 8]. Elles sont basées sur des réactions chimiques telles que l'oxydation de l'ion iodure en iode dans le cas de la dosimétrie KI, l'oxydation de 4-nitrophénol en 4-nitrocatechol pour la dosimétrie de 4-nitrophénol et aussi l'oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> pour la dosimétrie de Fricke [9-11]. Dans ce chapitre, la méthode calorimétrique et cinq méthodes dosimétriques (dosimétrie KI, dosimétrie de Fricke, dosimétrie de 4-nitrophénol, formation de peroxonitrite et production de peroxyde



d'hydrogène) sont utilisées pour quantifier la production des espèces oxydantes produites par un sonoréacteur opérant à trois fréquences différentes : 585, 860 et 1140 kHz. L'influence des différents paramètres opératoires tels que la puissance et la fréquence des ultrasons sur la formation des espèces oxydantes est examinée.

## II.1. Matériel et méthodes

### II.1.1. Réactifs

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

- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Chlorure de sodium (pureté 99,5% ; formule moléculaire : NaCl ; poids moléculaire : 58,44 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Sel de Mohr (pureté 99% ; formule moléculaire :  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 392,14 g/mol) ; produit de Panreac.
- Ammonium heptamolybdate tétrahydraté (pureté 99% ; formule moléculaire :  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 1235,86 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté 96-98% ; formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) ; produit de Prolabo.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- 4-nitrophénol (pureté 99,5 % ; formule moléculaire :  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$  ; poids moléculaire : 139,11 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.

### II.1.2. Appareillages

L'appareil utilisé dans ce travail est un réacteur à double enveloppe en verre de 500 mL de capacité. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution à l'aide d'un transducteur de marque Meinhardt Ultrascheltechnik (diamètre de la surface active 5,3 cm) opérant à des fréquences de 585, 860 et 1140 kHz. Le générateur qui alimente le transducteur multifréquence fonctionne à différentes puissances électriques. La température dans le réacteur est maintenue constante par circulation d'eau dans la double enveloppe. Les puissances acoustiques dissipées dans le réacteur sont déterminées par la méthode calorimétrique. La Figure II.1 présente un schéma simplifié du réacteur ultrasonore employé.

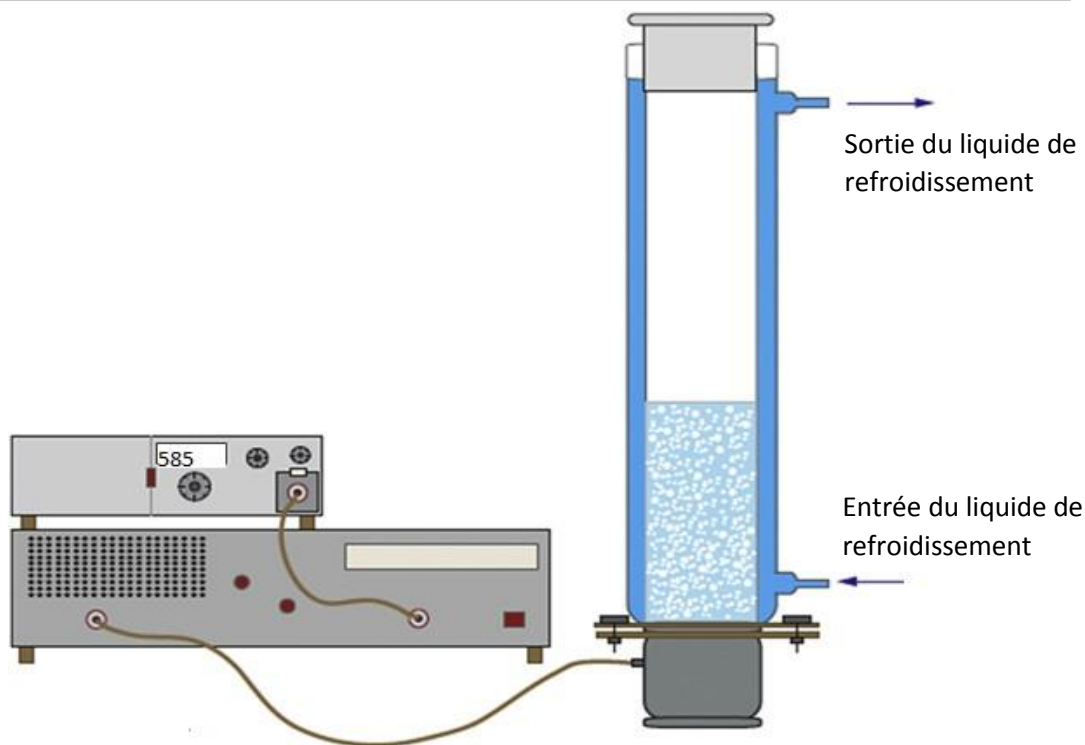


Figure II.1. Schéma du sonoréacteur Meinhardt Ultrascheltechnik.

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

### II.1.3. Méthodes

Les expériences conduites pour quantifier la production des espèces oxydantes sont réalisées par irradiation d'un volume de 300 mL d'une solution aqueuse (eau distillée, solution de KI, solution de Fricke, solution de 4-nitrophénol ou solution de NaOH) dans le réacteur ultrasonore.

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

La solution de Fricke est préparée par dissolution de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (1 mM),  $H_2SO_4$  (0,4 M) et NaCl (1 mM) dans l'eau distillée [7]. 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/mol cm) [7, 10, 11].



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

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau est déterminée par la méthode iodométrique [1,10-12]. L'ion  $\text{I}^-$  réagit avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour former l'ion  $\text{I}_3^-$  qui absorbe à 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L/mol cm}$ ). L'analyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit est réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200  $\mu\text{L}$  d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20  $\mu\text{L}$  d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [10,11]. Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance [10,11].

La formation de peroxonitrite est déterminée par spectrophotométrie en suivant l'évolution du spectre UV d'une solution aqueuse de NaOH à une concentration de 0,01 M au cours de l'irradiation ultrasonore. Le spectre d'absorption du peroxonitrite est caractérisé par une bande à 302 nm ( $\epsilon = 1670 \text{ L/mol cm}$ ) [14-17].

## II.2. Résultats et discussion

### II.2.1. Méthode calorimétrique

L'intensité ultrasonore peut être mesurée par diverses méthodes (physiques ou chimiques) qui diffèrent selon l'effet à mesurer (effet global ou local). La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu réactionnel est réalisée à l'aide de la méthode calorimétrique globale [18-23]. La calorimétrie est réalisée en régime transitoire plutôt qu'en régime stationnaire. Elle consiste à mesurer l'échauffement global de la solution (eau distillée) pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer la puissance acoustique globale reçue. Cette méthode permet de comparer les activités ultrasonores aux différentes puissances et fréquences envisagées.

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





$$P_{ac} = m C_p \left( \frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (II.4)$$

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

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

$C_p$  : capacité calorifique massique de l'eau (J/g K)

$T$  : température du milieu (K)

$t$  : temps (s)

Pour une fréquence de 585 kHz, les résultats obtenus, présentés sur la Figure II.2, montrent que l'évolution de la température lors des premières minutes est linéaire en fonction du temps de sonolyse pour les trois amplitudes examinées.

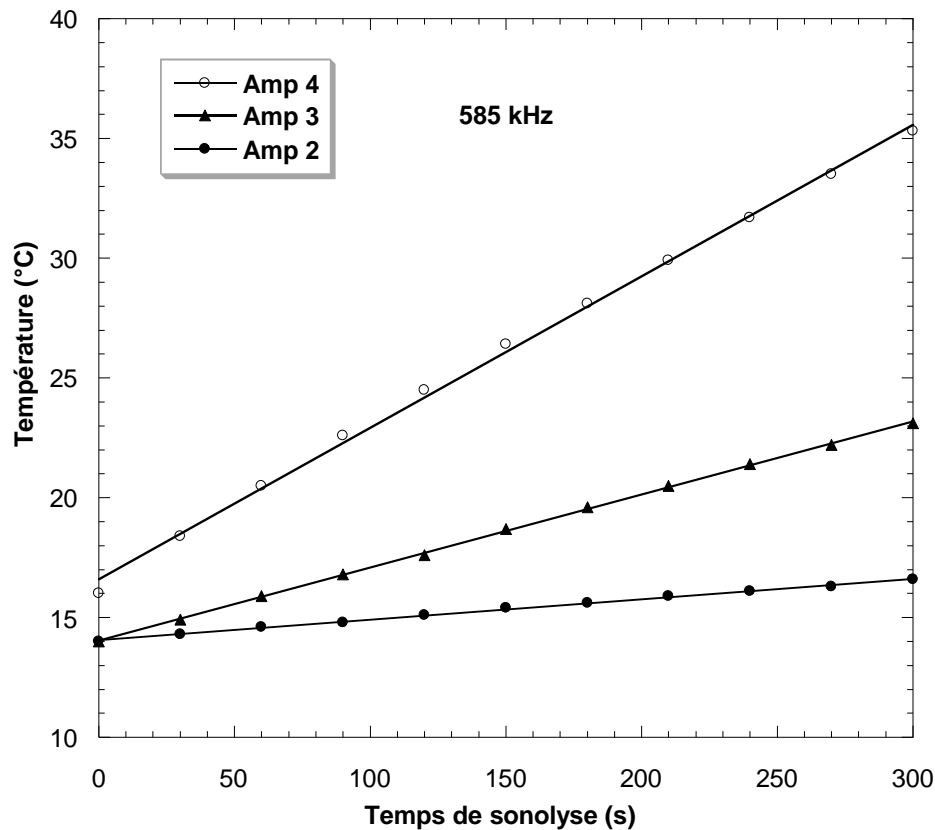


Figure II.2. Détermination de la puissance acoustique à 585 kHz pour un volume de 300 mL et trois amplitudes.

Les résultats obtenus à diverses fréquences et amplitudes sont présentés dans le Tableau II.1. Il est important de noter que la puissance acoustique dissipée dans la solution est proportionnelle à l'amplitude imposée par le générateur. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hamdaoui et Naffrechoux [24].

**Tableau II.1** : Puissances acoustiques et intensités ultrasonores déterminées pour diverses fréquences et amplitudes.

Fréquence	585 kHz		860 kHz		1140 kHz	
	Puissance acoustique (W)	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )	Puissance acoustique (W)	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )	Puissance acoustique (W)	Intensité (W/cm <sup>2</sup> )
Amplitude 2	9,65	0,44	12,33	0,56	15	0,68
Amplitude 3	38	1,72	51	2,31	48	2,18
Amplitude 4	79	3,58	107,34	4,87	115	5,22

### II.2.2. Dosimétrie KI

La dosimétrie KI est l'une des méthodes utilisées pour quantifier la production du sonoréacteur en espèce oxydantes nécessaires pour la dégradation des polluants. Dans cette dosimétrie, les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) réagissent avec les ions iodure ( $\text{I}^-$ ) pour former  $\text{I}_2$ . Comme les ions iodure sont en excès dans la solution,  $\text{I}_2$  réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions triiodure ( $\text{I}_3^-$ ) qui absorbent à une longueur d'onde de 353 nm [25]. La formation des ions  $\text{I}_3^-$  au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivante [25] :



Toutes les expériences réalisées ont montré que la concentration de  $\text{I}_3^-$  évolue de manière linéaire avec le temps durant 60 minutes de sonolyse.

#### II.2.2.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie KI

L'effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie KI est présenté sur la Figure II.3. Conformément aux résultats de la littérature [20-22], la vitesse de production de  $\text{I}_3^-$  augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de production de  $\text{I}_3^-$  augmente par un facteur de 3 (de 1,44 à 4,45  $\mu\text{M}/\text{min}$ ) lorsque la puissance acoustique passe de 9,65 à 79 W. L'augmentation de la vitesse de formation de  $\text{I}_3^-$  avec la puissance acoustique peut être expliquée par l'augmentation du nombre de bulles de cavitation [23]. Lorsque la puissance acoustique augmente, l'énergie acoustique transmise au réacteur augmente [24]. En raison de cette énergie, la pulsation



et l'effondrement des bulles de cavitation s'effectuent rapidement, et une concentration élevée des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  est engendrée dans la solution de KI permettant ainsi l'amélioration de la vitesse d'oxydation des ions  $\text{I}^-$  pour former les ions  $\text{I}_3^-$  [24,26]. Ces résultats sont conformes à ceux de Méndez-Arriaga et al [27], Madhavan et al [28] et Chiha et al [29] qui suggèrent que la pression et la température dans les bulles sont directement reliées à la puissance acoustique. Hamdaoui et Naffrechoux [24] ont rapporté que l'augmentation de la puissance acoustique engendre un effondrement violent des bulles de cavitation et entraîne une accélération de la vitesse de dégradation du 4-chlorophénol. Gutierrez et Henglein [26] ont trouvé que la vitesse d'oxydation de  $\text{I}^-$  est proportionnelle à la puissance acoustique. Weessler et al [30] ont montré à 1 MHz que la production de  $\text{I}_3^-$  augmente avec la puissance ultrasonore jusqu'à 600 W. A 900 kHz, Entezari et Kruus [31] ont rapporté que la formation de triiodure croît linéairement avec la puissance acoustique dans l'intervalle 8 à 76 W.

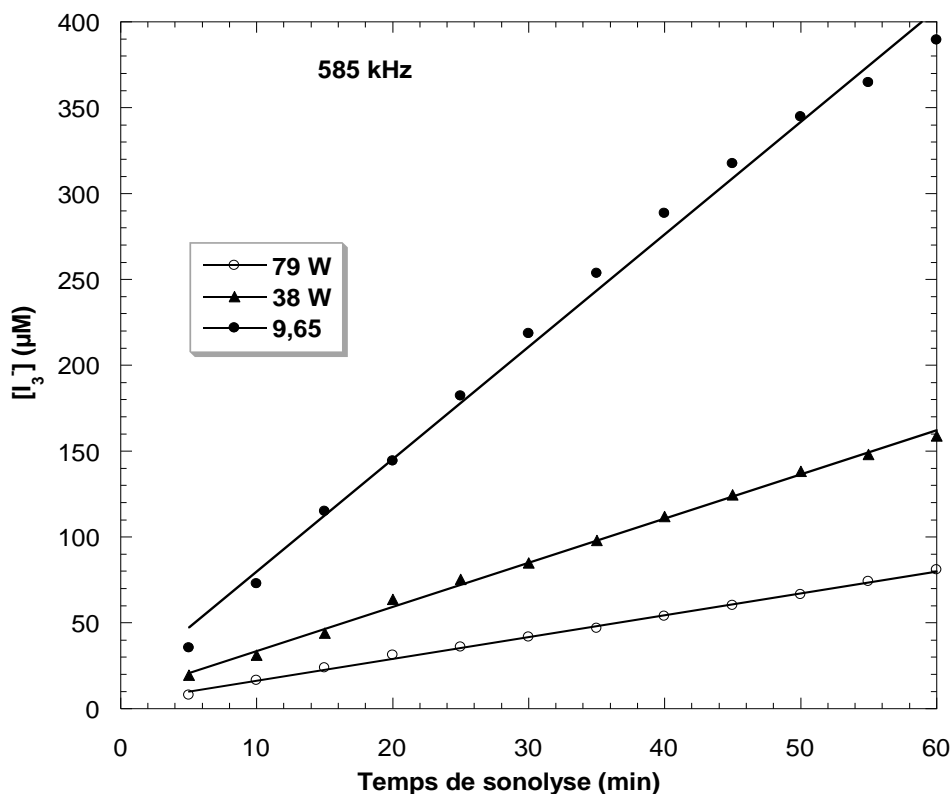


Figure II.3. Quantité de triiodure produite en fonction du temps d'irradiation (conditions :  $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$ , volume = 300 mL, fréquence = 585 kHz,  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### II.2.2.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI

L'effet de la fréquence sur la dosimétrie KI est examiné. Un volume de 300 mL d'une solution de KI (0,1 M) est irradié par ultrasons pendant 60 minutes en utilisant trois



fréquences : 585, 860 et 1140 kHz. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de quantité de triiodure produite en fonction de l'énergie volumique (Figure II.4).

Les résultats de la Figure II.4 montrent qu'à 585 kHz la quantité de triiodure formée est supérieure à celles obtenues à 860 et 1140 kHz. Ces résultats peuvent être une conséquence de deux principaux facteurs qui sont affectés par la variation de la fréquence ultrasonore : le rendement d'une bulle unique et le nombre des bulles actives. Une fréquence de 585 kHz donne plus de temps à la bulle de cavitation de se développer (Tableau II.2), ce qui conduit à des rapports d'expansion et de compression élevés. Par conséquent, l'implosion sera plus forte et génère des températures plus élevées, ce qui accélère la dissociation des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène en radicaux libres et atomes. De plus, à des fréquences plus élevées, le temps d'effondrement des bulles est plus court. Dans cette situation, le système de réactions dans une bulle n'a pas assez de temps pour évoluer et par la suite convertir les molécules de réactif en radicaux libres et atomes. Par conséquent, la diminution de la température à l'intérieure de la bulle et du temps d'effondrement avec l'augmentation de la fréquence entraîne une dissociation plus faible des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène, ce qui diminue la vitesse de production des radicaux hydroxyles dans la bulle. D'autre part, le nombre de bulles actives augmente significativement avec l'augmentation de la fréquence dans l'intervalle 585 à 1140 kHz. Cependant, l'augmentation du nombre de bulles ne peut pas compenser le faible rendement de production des espèces oxydantes d'une bulle unique à des fréquences plus élevées, ce qui se traduit par des vitesses de formation des ions triiodure plus faibles aux fréquences élevées.

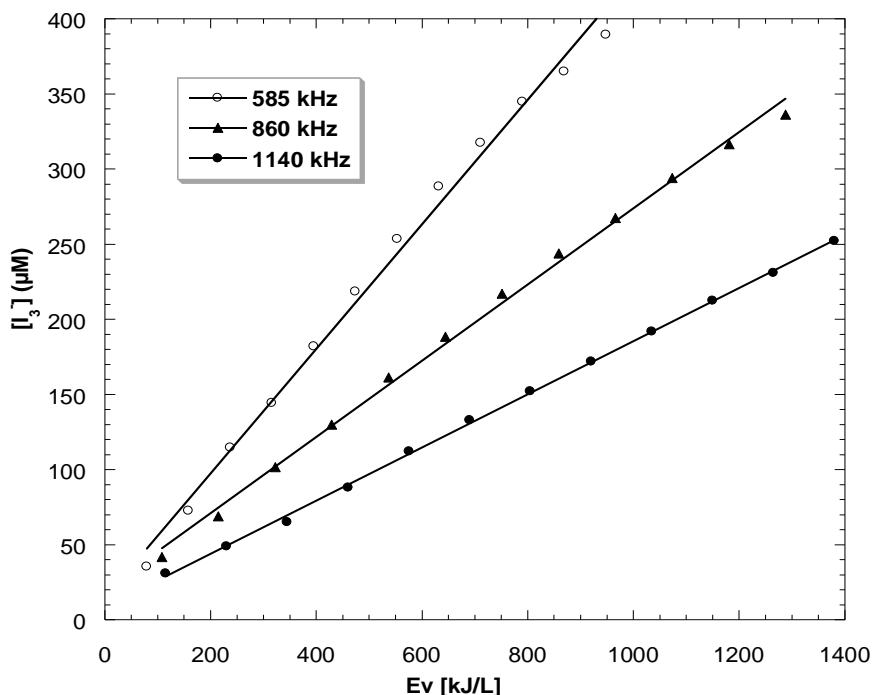


Figure II.4. Effet de la fréquence sur la dosimétrie KI (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $[KI] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

Ainsi, l'effet net de la fréquence dans l'intervalle 585–1140 kHz sur la production des ions triiodure est principalement attribuée à son impact significatif sur le rendement d'une bulle unique, qui est plus faible à des fréquences élevées.

Tableau II.2. Durée de vie de la bulle et période acoustique en fonction de la fréquence ultrasonore.

Fréquence (kHz)	Durée de vie de la bulle ( $\mu\text{s}$ )	Période acoustique* ( $\mu\text{s}$ )
585	1,57	1,71
860	1,08	1,16
1140	0,73	0,87

\*La période acoustique est l'inverse de la fréquence ultrasonore.

### II.2.3. Formation de peroxyde d'hydrogène

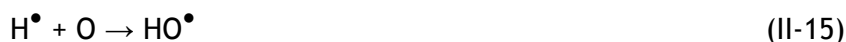
La formation de peroxyde d'hydrogène est la deuxième dosimétrie utilisée dans ce travail pour quantifier la production des espèces oxydantes dans le sonoréacteur. La production de peroxyde d'hydrogène est déterminée par la méthode iodométrique [32]. Le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions iodure pour former l'iode (Réaction II-9). Comme les ions iodure ( $\text{I}^-$ ) sont en excès dans la solution,  $\text{I}_2$  va réagir avec  $\text{I}^-$  pour former les ions triiodure ( $\text{I}_3^-$ ) (Réaction II-10) [10]. En solution aqueuse, l'anion triiodure ( $\text{I}_3^-$ )



présente une bande d'absorption à une longueur d'onde de 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L/mol cm}$ ) [7].



La formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est suivie pendant 60 min d'irradiation ultrasonore. La quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  formée augmente linéairement en fonction du temps. Les irradiations ultrasonores induisent la formation des radicaux libres. La décomposition thermique de la vapeur d'eau et de l'oxygène dans la bulle de cavitation mène à la formation des radicaux  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  [33] et  $\text{HOO}^\bullet$  ainsi que des atomes d'oxygène (O) [34,35] (Réactions II-11 à II-14). Les radicaux  $\text{H}^\bullet$  dans la bulle ou à l'interface bulle-solution réagissent avec  $\text{O}_2$  et O pour produire  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  [36] (Réaction II-15 à II-17).



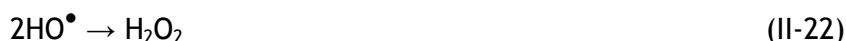
Une grande proportion des radicaux produits lors de la sonolyse se recombine à l'intérieur des bulles pour former  $\text{H}_2\text{O}$ , O et  $\text{O}_2$  (Réaction II-18 à II-21).



Il est important de noter qu'à basse fréquence la recombinaison des radicaux est plus importante car ils ont assez de temps pour se recombinaison à l'intérieur de la bulle. Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est formé à l'interface des bulles par la recombinaison des



radicaux hydroxyles et hydroperoxydes (Réactions II-22 et II-23), et par la réaction des radicaux hydroxyles avec les atomes d'oxygène (Réaction II-24).



Les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{HOO}^\bullet$  peuvent également atteindre l'interface bulle-liquide et peuvent passer dans la solution où ils peuvent réagir avec les solutés [37-43].

### II.2.3.1. Effet des gaz de saturation sur la production du peroxyde d'hydrogène

L'effet des gaz de saturation sur la production de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est examiné. Un volume de 300 mL d'eau distillée est saturé en continu par l'un des trois gaz examinés : air, argon et azote. L'effet des gaz de saturation sur la production de peroxyde d'hydrogène à 585 kHz est présenté sur la Figure II.5. Cette Figure montre que la saturation en air n'a pas un effet notable sur la production de peroxyde d'hydrogène. La vitesse de production de peroxyde d'hydrogène est beaucoup plus grande en présence d'argon par rapport à celles obtenues en présence d'air et d'azote. Sous argon, la vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de  $11,2 \mu\text{M}/\text{min}$  contre  $0,51 \mu\text{M}/\text{min}$  en présence d'azote.

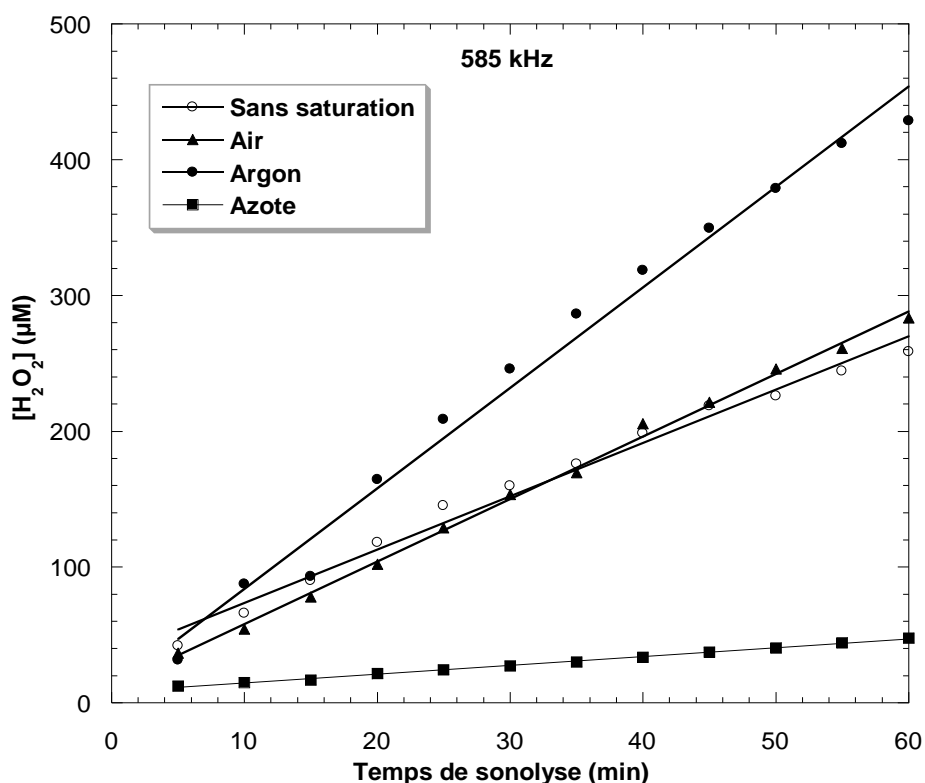




Figure II.5 : Effet de la saturation par les différents gaz sur la production de peroxyde d'hydrogène (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ; fréquence = 585 kHz ;  $P_{ac} = 79 \text{ W}$ ).

En général, les gaz dissous influencent la sonolyse à travers trois aspects. Premièrement, les gaz monoatomiques ont typiquement des coefficients polytropiques plus grands que les gaz polyatomiques, et les coefficients polytropiques les plus élevés peuvent créer des températures et des pressions élevées au moment de l'effondrement de la bulle [44]. Deuxièmement, les gaz à faible conductivité thermique peuvent réduire la dissipation de la chaleur, facilitant ainsi l'augmentation des températures de la bulle et l'amélioration de l'activité sonochimique. Enfin, les gaz qui possède une solubilité élevée peuvent créer plus de sites de nucléation et améliorent ainsi les événements de cavitation.

Le Tableau II.3 montre que l'argon a le coefficient polytropique le plus élevé et il est plus soluble dans l'eau par rapport à l'azote. Aussi, l'argon possède une conductivité thermique faible ce qui réduit la dissipation de la chaleur, augmente les températures à l'intérieur de la bulle et améliore l'activité sonochimique.

Merouani et al [49] ont rapporté que la production des radicaux hydroxyles lors de l'effondrement de la bulle dépend fortement de la quantité de  $\text{N}_2$  dans le milieu. La raison de cette tendance est associée à la consommation du radical  $\text{HO}^\bullet$  par la réaction (II-31).



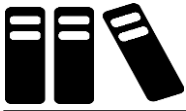
Tableau II.3. Les propriétés des différents gaz examinés.

Propriété du gaz	Azote	Argon
Masse molaire (g/mol)	28	40
Limite de solubilité (ppm) [46]	18,4	55,8
Diffusivité ( $10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [47]	2,7	2,8
Masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1,18	1,67
Conductivité thermique (mW/mK) [48]	26	17,9
Rapport de chaleur spécifique ( $C_p/C_v$ ) [48]	1,403	1,667

Donc, à cause de l'oxydation de  $\text{N}_2$ , le NO est formé principalement par les Réactions II-32 et II-33.







La quantité de NO formée est plus importante lorsque la concentration de  $N_2$  est élevée dans la bulle, ce qui accélère la consommation du radical  $HO^\bullet$  par la Réaction II-31. Par conséquent, la quantité de  $H_2O_2$  produite en présence d'air est plus importante par rapport à celle obtenue en présence d'azote car la vitesse de production des radicaux hydroxyles diminue avec l'augmentation de la concentration en azote.

Segebarth et al [50] ont effectué des expériences, à une fréquence de 20 kHz et une puissance maximale de 100 W, pour étudier l'effet des gaz de saturation (oxygène, azote, argon et hélium) sur la décomposition de KI. Ils ont rapporté que la vitesse de décomposition de KI est maximale en présence d'argon et elle est beaucoup plus faible en présence d'azote et d'hélium [50].

### II.2.3.2. Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxyde d'hydrogène

L'effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxyde d'hydrogène lors de la sonolyse de l'eau à 585 kHz est examiné et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.6. Cette figure montre que la quantité de peroxyde d'hydrogène produite est proportionnelle à la puissance acoustique. L'augmentation de la quantité de  $H_2O_2$  avec la puissance acoustique peut être expliquée par un accroissement du nombre de bulles de cavitation actives. Lorsqu'une puissance acoustique élevée est appliquée, les bulles de cavitation sont exposées à des dépressions très élevées lors des cycles d'expansion et à des compressions très importantes lors des cycles de compression. Lors de l'implosion, cette énergie potentielle est convertie en réaction chimique. La durée de l'implosion, la température et la pression générées sont liées à l'intensité ultrasonore, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'intensité sera élevée. Il en résulte ainsi une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion ce qui accélère la vitesse de production de  $H_2O_2$  dans la solution [9,25].

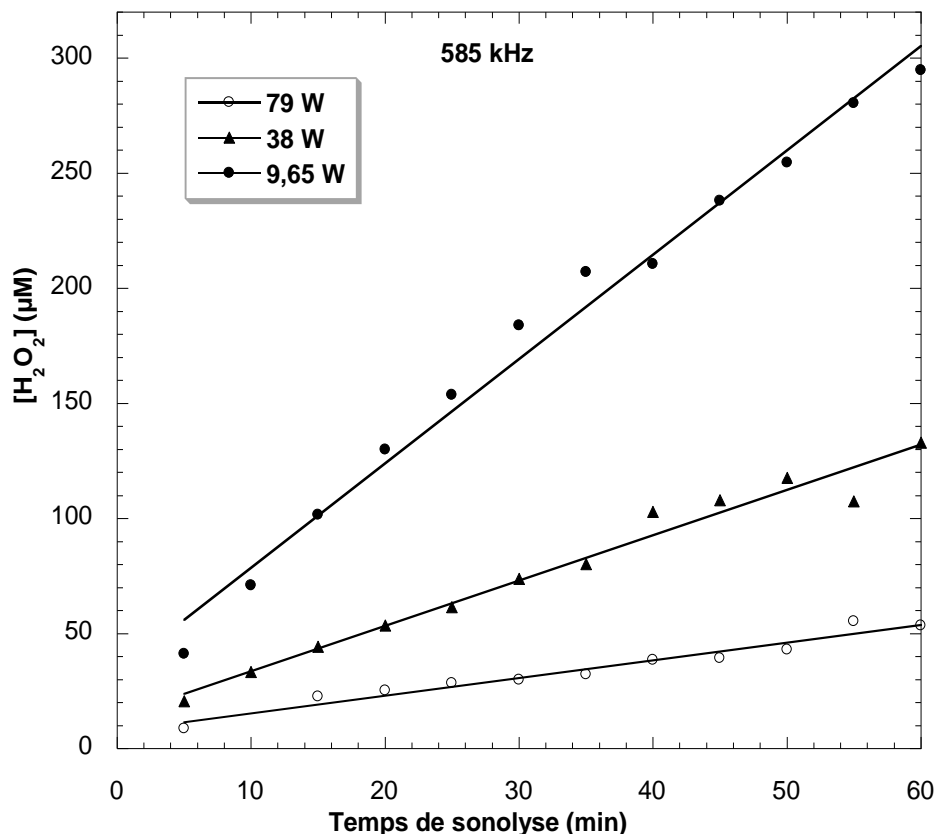


Figure II.6. Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxyde d'hydrogène (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $f = 585 \text{ kHz}$ ).

Lorsque la puissance augmente, une grande énergie calorimétrique est transmise à la solution. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles de cavitation se produisent rapidement et le nombre de bulles de cavitation augmente ce qui engendre une concentration élevée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution [51]. De même, Hu et al [52] ont indiqué que le rendement de formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente avec la puissance acoustique. Kantale et al [53] ont montré que les rendements de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmentent significativement avec la puissance acoustique pour toutes les fréquences testées.

### II.2.3.3. Effet de la fréquence sur la production de peroxyde d'hydrogène

L'influence de la fréquence des irradiations ultrasonores sur la formation de peroxyde d'hydrogène est examinée. Un volume de 300 mL d'eau distillée est irradié pendant 60 minutes en utilisant trois fréquences : 585, 860 et 1140 kHz. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de quantité de peroxyde d'hydrogène formée en fonction de l'énergie volumique (Figure II.7). D'après la Figure II.7, la quantité de



peroxyde d'hydrogène produite est meilleure à 585 kHz par rapport à celles obtenues à 860 et 1140 kHz.

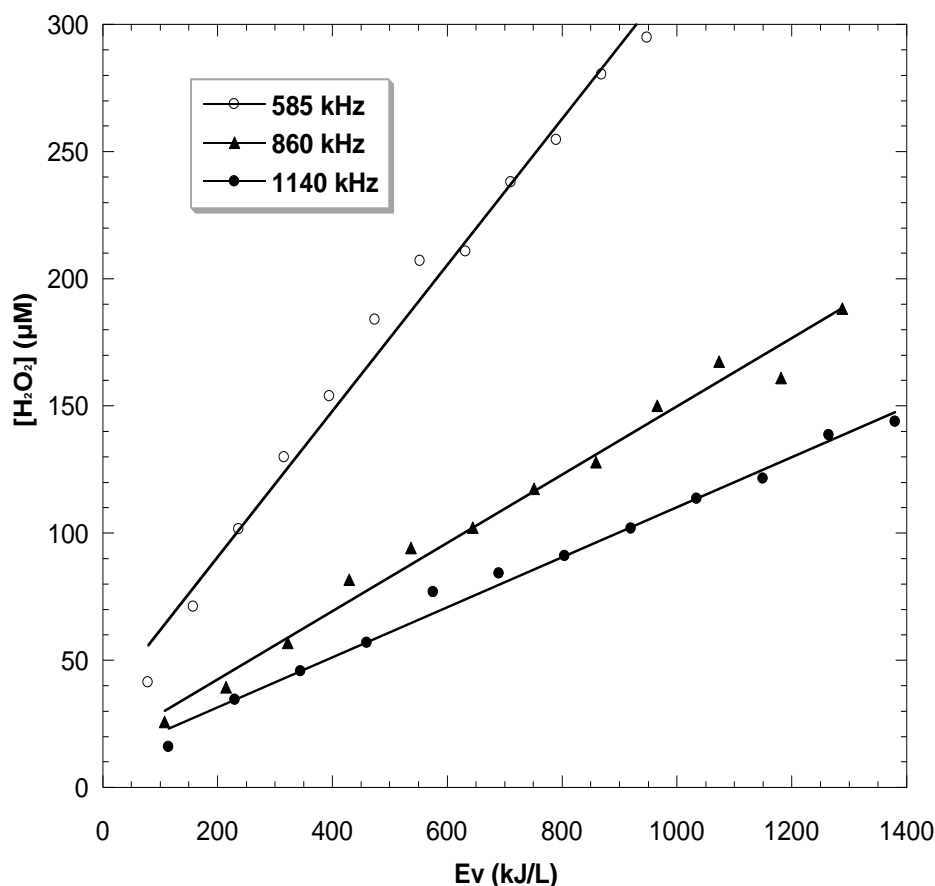
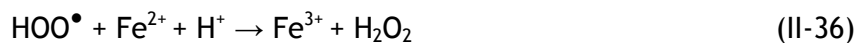
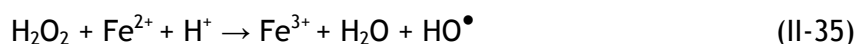


Figure II.7. Effet de la fréquence sur la production de peroxyde d'hydrogène (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### II.2.4. Dosimétrie de Fricke

La dosimétrie de Fricke est la troisième méthode utilisée dans ce travail pour quantifier la production des radicaux hydroxyles dans le réacteur ultrasonore. La dosimétrie de Fricke est basée sur l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$  et par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Réactions II.34 à II.36). L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en solution absorbe à une longueur d'onde de 303 nm [51].





Toutes les expériences effectuées, quelle que soit la fréquence ou la puissance utilisées, ont montré que la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  produite dans la solution évolue de manière linéaire avec le temps de sonolyse.

#### II.2.4.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie de Fricke

L'effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie de Fricke est examiné. Cette dosimétrie est basée sur l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  par les différentes espèces produites par la sonolyse de l'eau ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HOO}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Par conséquent, elle ne permet pas une mesure précise de la production du radical hydroxyle seul. La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  produite pour différentes puissances acoustiques (6,65 - 79 W) et à une fréquence de 585 kHz est présentée sur la Figure II.8. Cette figure montre que la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  formée augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique. Les résultats obtenus montrent que la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  produite après 60 minutes de sonolyse augmente de 348 à 1062  $\mu\text{M}$  lorsque la puissance acoustique passe de 9,65 à 79 W.

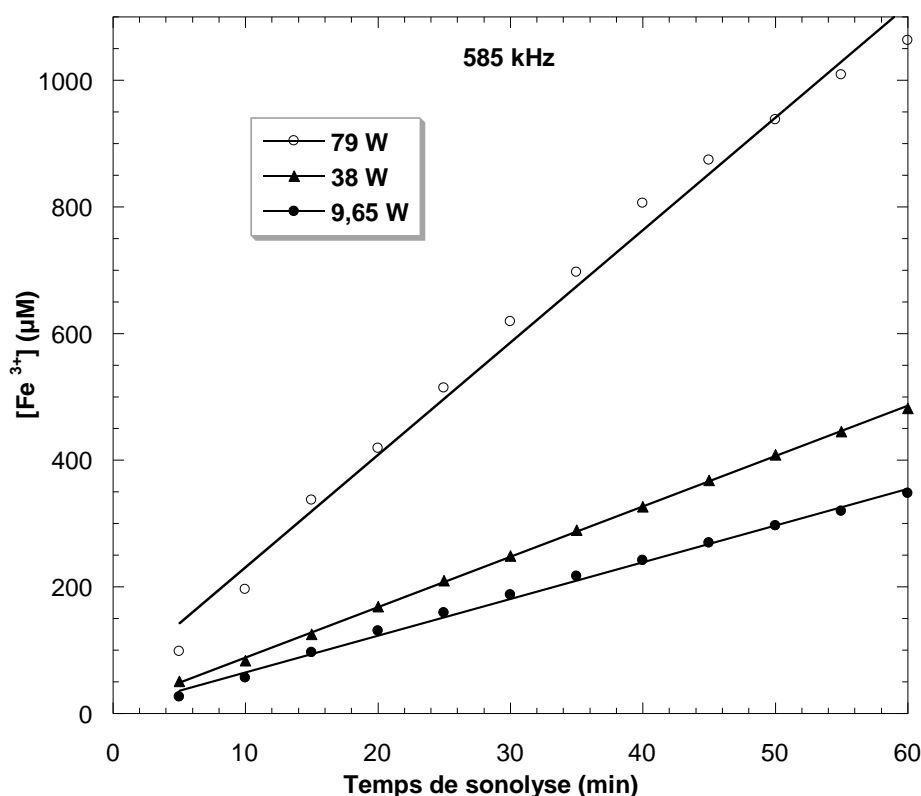


Figure II.8. Effet de la puissance acoustique sur la formation de  $\text{Fe}^{3+}$  (conditions :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C ; fréquence = 585 kHz).

Les résultats obtenus sont en bon accord avec la littérature. Merouani et al [51] ont trouvé que la formation de  $\text{Fe}^{3+}$  augmente avec l'accroissement de la puissance acoustique. Findik et al [55] ont prouvé que l'accroissement de la puissance acoustique



permet d'augmenter la population des bulles et la pression de pulsation [55]. De plus, l'augmentation de la puissance acoustique mène à une augmentation de l'amplitude. Aussi, 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 [56,57]. Il en résulte qu'un grand nombre de radicaux HO<sup>•</sup> sont éjectés vers la solution d'où l'accélération de la cinétique de formation de Fe<sup>3+</sup>.

#### II.2.4.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie de Fricke

L'effet de la fréquence sur la dosimétrie de Fricke est examiné. Un volume de 300 mL d'une solution de Fricke est irradié par ultrasons pendant 60 minutes en utilisant trois fréquences : 585, 860 et 1140 kHz. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de quantité de Fe<sup>3+</sup> produite en fonction de l'énergie volumique (Figure II.9). Cette figure montre qu'à 585 kHz la quantité de Fe<sup>3+</sup> produite est supérieure à celles obtenues à 860 et 1140 kHz.

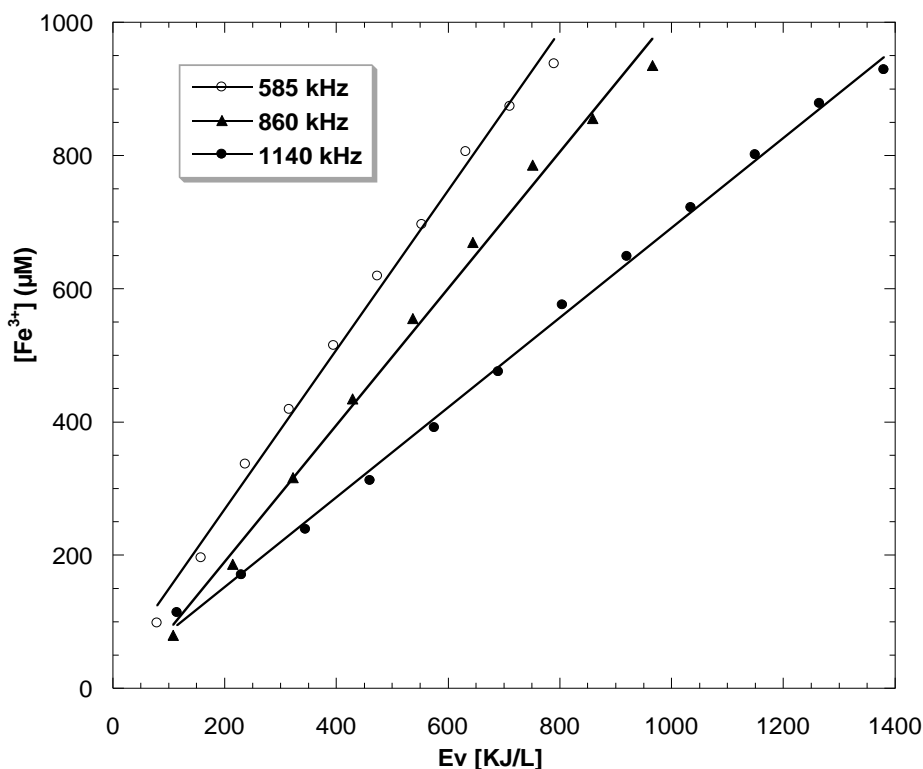


Figure II.9. Effet de la fréquence sur la production de Fe<sup>3+</sup> (conditions : V = 300 mL ; T = 25±2 °C)

#### II.2.5. Dosimétrie de 4-nitrophénol

Les radicaux libres peuvent également réagir avec les molécules aromatiques. Ce type de réaction est employé comme une dosimétrie dans le domaine de la sonochimie



[58]. Si une solution de 4-nitrophénol est irradiée par ultrasons, les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec la molécule aromatique pour former un composé hydroxylé. La dosimétrie de 4-nitrophénol est utilisée pour estimer la quantité des radicaux hydroxyles produits en surveillant l'oxydation du 4-nitrophénol (4-NP) en 4-nitrocatechol (4-NC) par spectrophotométrie UV-visible. 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. La quantité des radicaux hydroxyles formés lors de la sonolyse est quantifiée par la détermination de la concentration de 4-NC 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 pendant 60 minutes. Un volume de 1,5 mL de la solution irradiée est prélevé dans d'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. Les spectres de formation de 4-NC pour divers temps d'irradiation ultrasonore sont présentés sur la Figure II.10. La quantité de 4-NC formée augmente linéairement en fonction du temps de sonolyse.

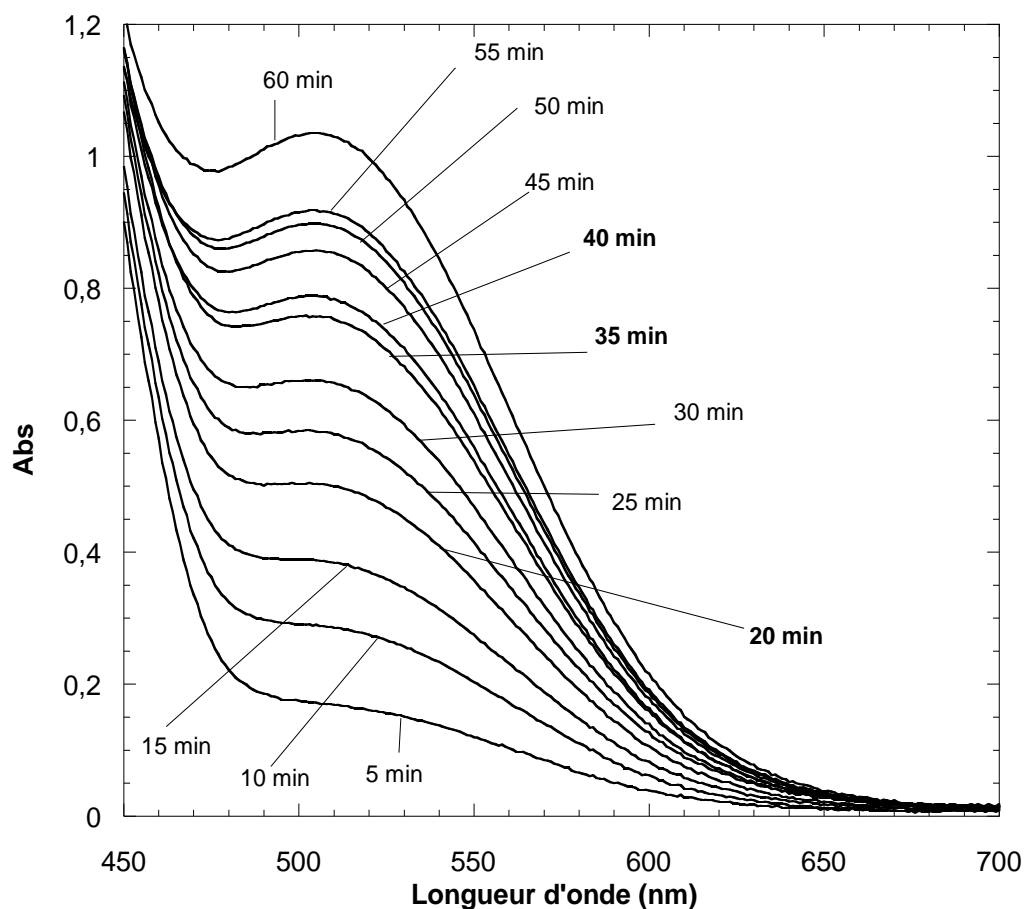


Figure II.10. Spectres montrant la formation de 4-NC par la sonolyse de 4-NP (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ; fréquence = 585 kHz ;  $P_{ac} = 79 \text{ W}$ ).



## II.2.5.1. Effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie de 4-nitrophénol

L'effet de la puissance acoustique sur la dosimétrie de 4-nitrophénol est examiné. Un volume de 300 mL d'une solution de 4-NP (0,139 g/L) est irradié par ultrasons pendant 60 minutes en utilisant trois puissances : 9,65, 38 et 79 W. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de quantité de 4-nitrocatechol produite en fonction du temps. La Figure II.11 montre clairement que la quantité de 4-nitrocatechol formée est proportionnelle à la puissance acoustique. L'augmentation de la puissance acoustique de 9,65 à 38 et 79 W conduit à un accroissement de la quantité de 4-NC produite de 21 à 34 et 70  $\mu\text{M}$  respectivement après 60 minutes de sonolyse. D'après la Réaction II-37, le radical hydroxyle est le seul responsable de l'oxydation de 4-nitrophénol en 4-nitrocatechol.

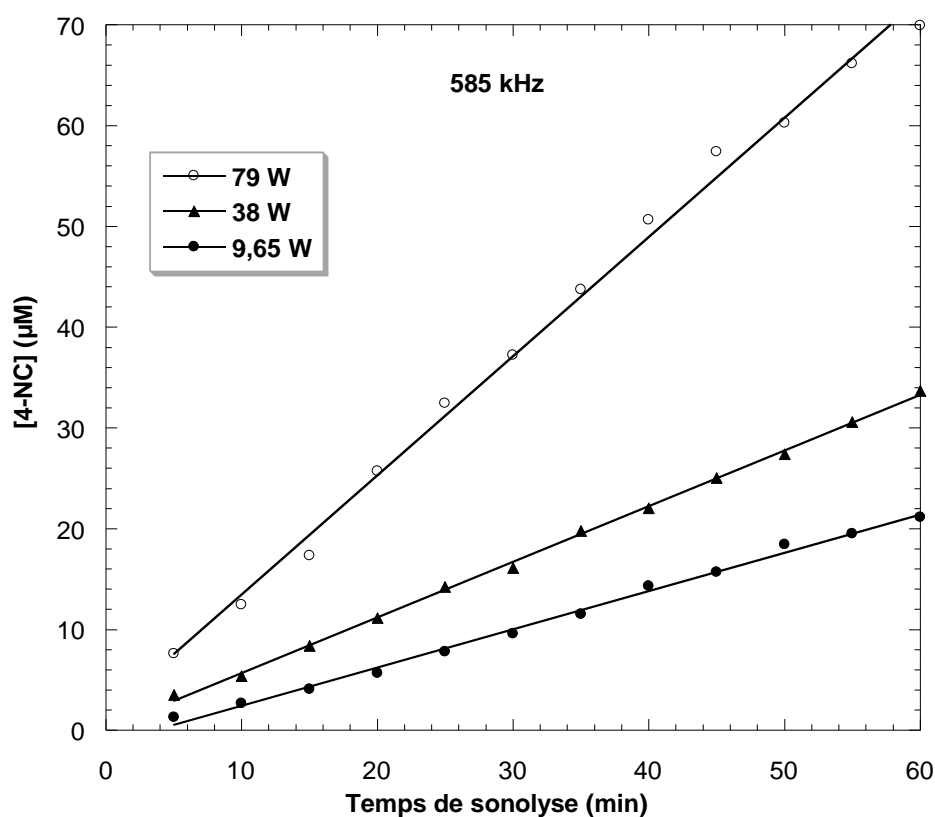
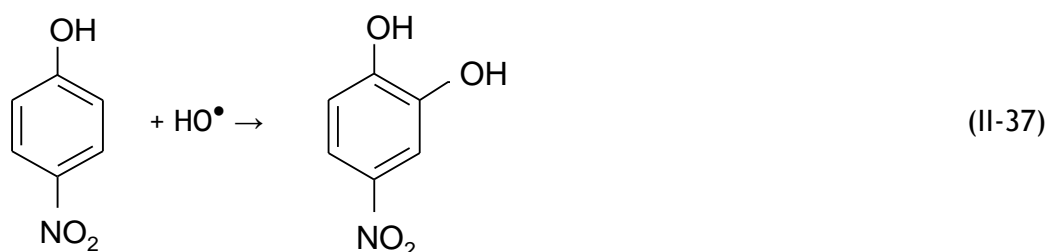


Figure II.11. Effet de la puissance acoustique sur la formation de 4-nitrocatechol (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ; fréquence = 585 kHz).



### II.2.5.2. Effet de la fréquence sur la dosimétrie de 4-nitrophénol

L'effet de la fréquence sur la dosimétrie de 4-nitrophénol est étudié. Une solution de 4-NP est irradiée par ultrasons pendant 60 minutes en utilisant trois fréquences : 585, 860 et 1140 kHz. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de quantité de 4-NC formée en fonction de l'énergie volumique (Figure II.12).

D'après la Figure II.12, la quantité de 4-NC produite à 585 kHz est plus importante que celles obtenues à 860 et 1140 kHz. Pour une énergie volumique de 800 kJ/L, l'augmentation de la fréquence de 585 kHz à 860 et 1140 kHz engendre une diminution de la quantité de 4-NC formée de 83 à 60 et 53  $\mu\text{M}$  respectivement.

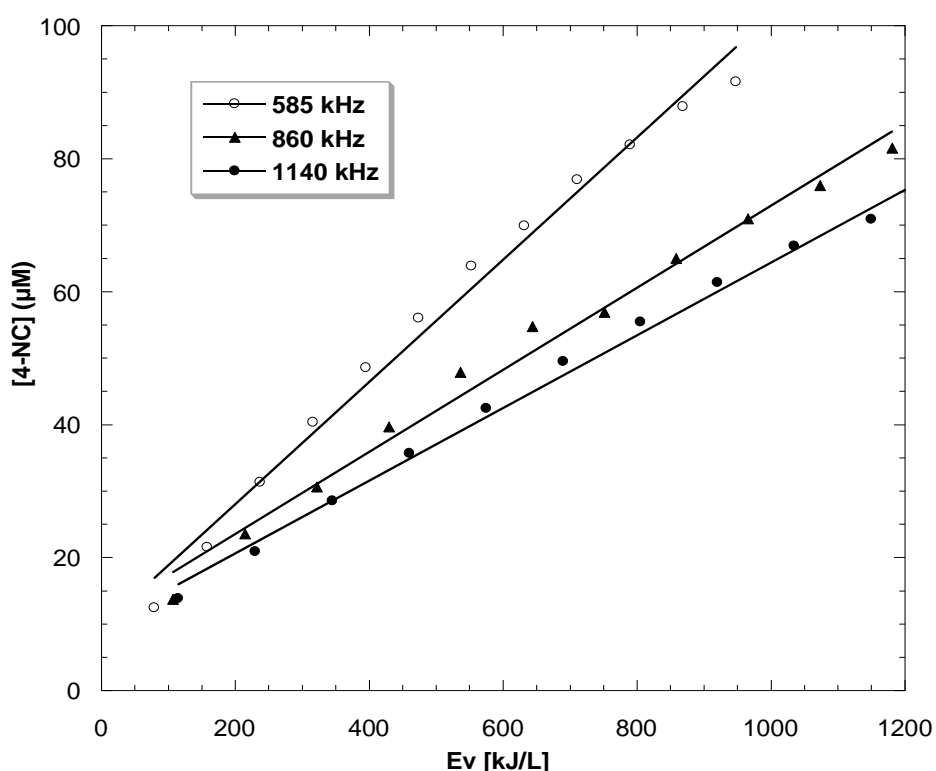


Figure II.12. Effet de la fréquence sur la dosimétrie de 4-nitrophénol (*conditions* :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C).

### II.2.6. Dosage de peroxonitrite

La formation des anions nitrate et nitrite lors de la sonolyse de l'eau est bien connue [59,60]. L'implosion de la bulle de cavitation entraîne des températures assez élevées pour dissocier les gaz diatomiques et la vapeur d'eau [61-64]. L'étape initiale se déroule à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réaction II-38 à II-42).







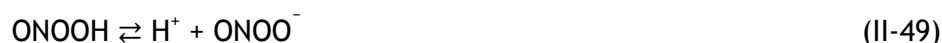
La formation des nitrates et des nitrites est supposée se dérouler selon les réactions II-43 à II-45 et/ou les réactions II-46 à II-48 [65].



La réaction des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$  avec  $\text{NO}^\bullet$  et  $\bullet\text{NO}_2$  aura lieu la plupart du temps près de l'interface bulle-liquide du fait que la plupart des radicaux hydroxyles ne passent pas dans la phase liquide [66-68]. Hamdaoui [65] a trouvé que lors de la sonolyse de l'eau les ions nitrites se forment avant les nitrates.

Un volume de 300 mL d'une solution aqueuse de NaOH ( $10^{-2}$  M) est irradié par ultrasons pendant 120 minutes à une fréquence de 585 kHz et une puissance acoustique de 79 W. La Figure II.13 présente l'évolution du spectre UV de la solution au cours de l'irradiation ultrasonore. Cette dernière montre clairement la formation de peroxy-nitrite. Le spectre d'absorption de peroxy-nitrite est caractérisé par une bande intense à 302 nm ( $\epsilon = 1670$  L/mol cm) [13, 69-72].

Contrairement au peroxy-nitrite, l'acide peroxy-nitreux, dont le pKa est de 6,8 [70-76], est instable ( $k = 1,38$  1/s [77,78]) et peut se transformer en acide nitrique (Réactions II-49 à II-51) [13].

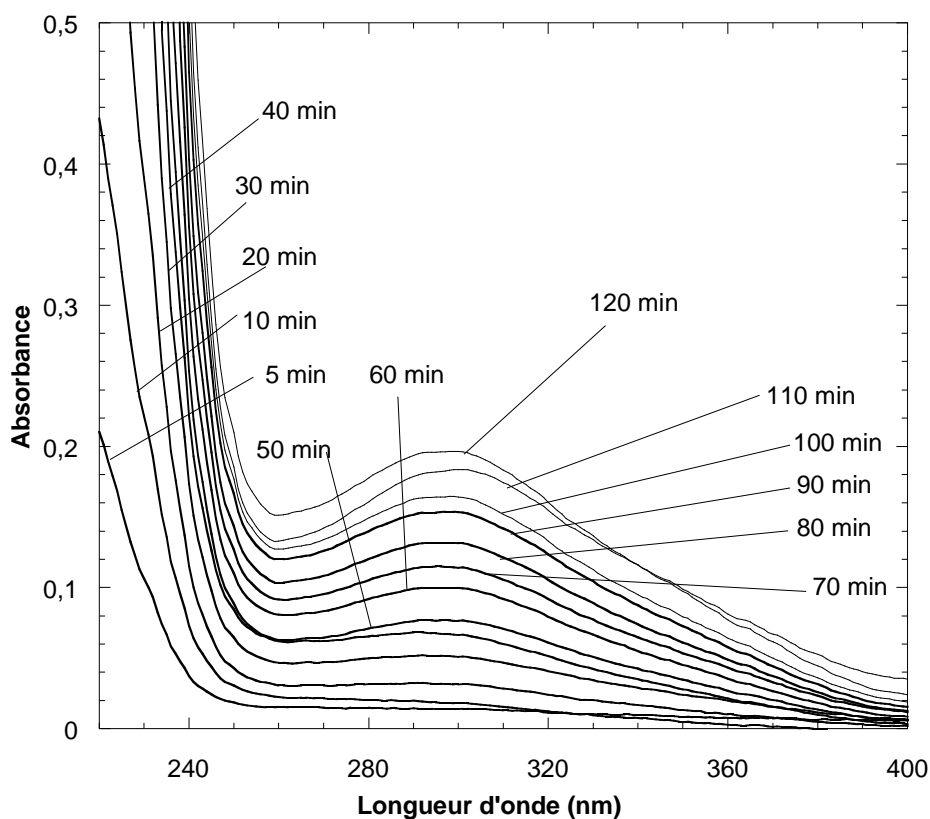




L'acide peroxonitrique est stable à pH basique et peut former le peroxonitrite selon la Réaction II-52.



Mark et al [13] ont proposé un mécanisme (processus) de formation de peroxonitrite (Réactions II-53 à II-56) par sonolyse.



**Figure II.13.** Evolution du spectre UV d'une solution de NaOH (pH 12) pendant la sonolyse à une fréquence de 585 kHz et une puissance acoustique de 79 W prouvant la formation de peroxonitrite.

Le peroxonitrite formé par sonolyse diffuse dans la solution. Par conséquent, en présence d'un soluté sensible au puissant oxydant peroxonitrite/acide peroxonitrique, ce dernier peut subir une transformation ultrasonore non seulement directement près de la bulle de cavitation mais également dans la solution par l'intermédiaire du peroxonitrite.



### II.2.6.1. Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxonitrite

L'effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxonitrite à 585 kHz est examiné. Les résultats de la Figure II.14 montrent que la production de peroxonitrite est linéaire pendant 100 minutes d'irradiation ultrasonore. Les ions peroxonitrites ne sont pas formés pour une puissance acoustique de 9,65 W. Pour un temps de sonolyse de 100 minutes, l'augmentation de la puissance acoustique de 38 à 79 W conduit à un accroissement significatif de la quantité de peroxonitrite formée de 25 à 99  $\mu\text{M}$  respectivement.

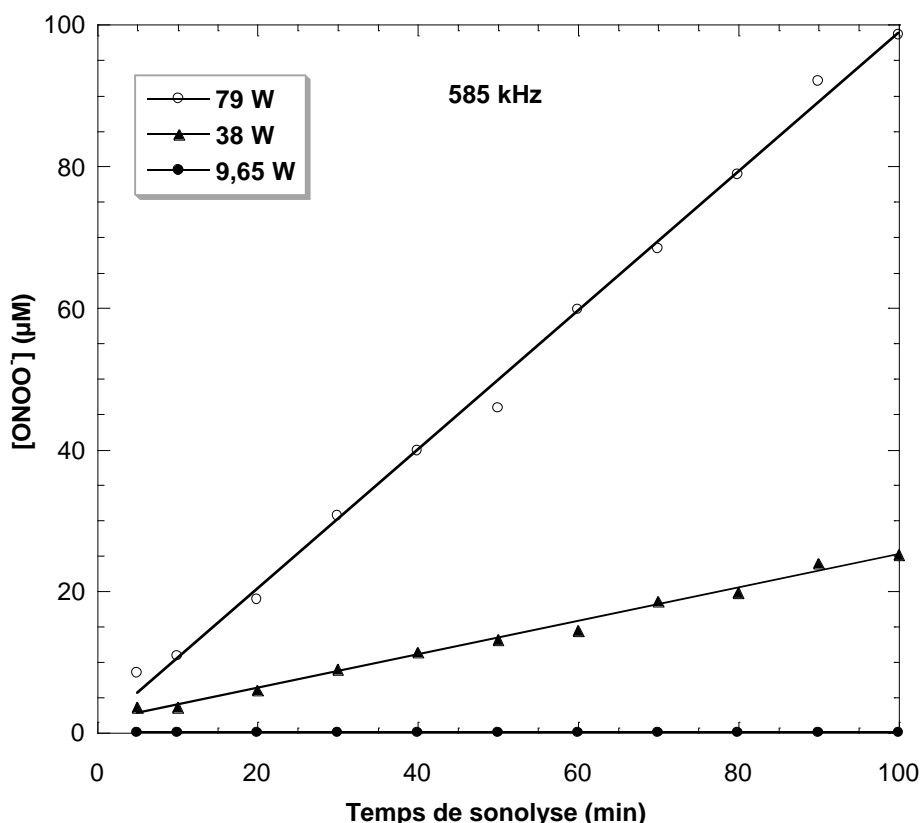


Figure II.14. Effet de la puissance acoustique sur la formation de peroxonitrite (conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ; fréquence = 585 kHz).

### II.2.6.2. Effet de la fréquence sur la formation de peroxonitrite

L'effet de la fréquence sur la formation de peroxonitrite est étudié. Un volume de 300 mL d'une solution de NaOH (pH 12) est irradié par ultrasons en utilisant trois fréquences : 585, 860 et 1140 kHz. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de quantité de peroxonitrite produite en fonction de l'énergie volumique (Figure II.15).

Les résultats de la Figure II.15 montrent que la quantité de peroxonitrite produite à 585 kHz est supérieure à celles obtenues à 860 et 1140 kHz. Pour une énergie volumique de



1500 kJ/L, l'augmentation de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz engendre une diminution de la concentration de peroxonitrite de 93,64 à 46,92 et 27,21  $\mu\text{M}$ .

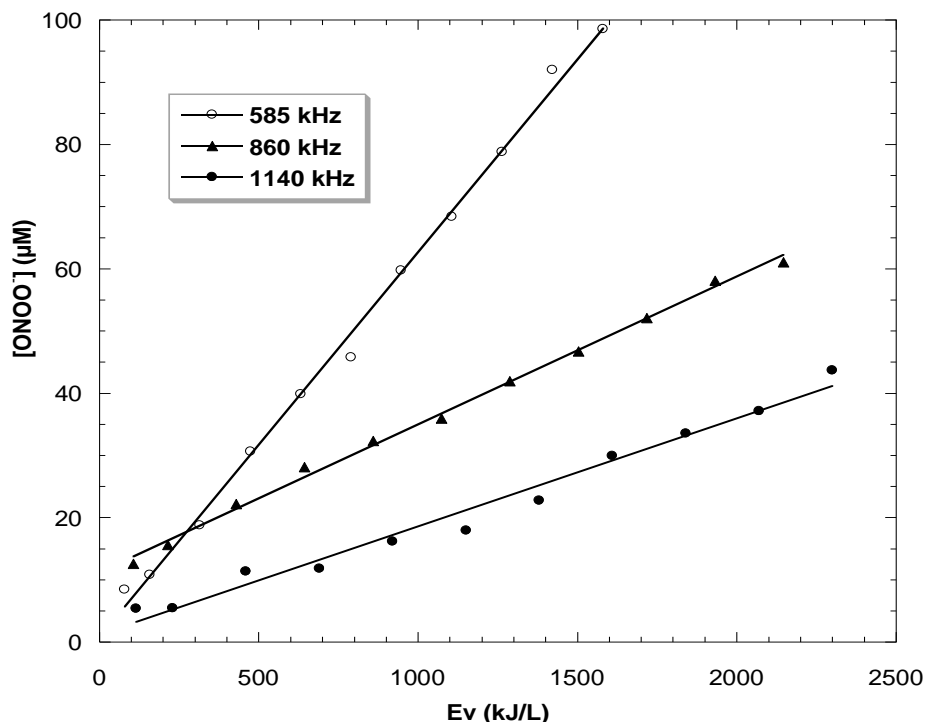


Figure II. 15. Effet de la fréquence sur la formation de peroxonitrite (*conditions* :  $V = 300$  mL ;  $T = 25 \pm 2$  °C).

## Conclusion

Dans ce travail, l'efficacité sonochimique d'un réacteur ultrasonore multifréquence a été examinée. Pour un volume de 300 mL, les puissances acoustiques dissipées dans le sonoréacteur ont été déterminées pour trois fréquences (585, 860 et 1140 kHz) et trois amplitudes. Les puissances acoustiques déterminées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux amplitudes acoustiques imposées par le générateur.

La fréquence et la puissance sont les principaux paramètres qui affectent la dosimétrie de KI. La concentration de  $\text{I}_3^-$  augmente graduellement avec la puissance acoustique délivrée par le générateur. Pour une énergie volumique de 800 kJ/L, l'accroissement de la fréquence de 585 kHz à 860 et 1140 kHz engendre une diminution de la quantité de  $\text{I}_3^-$  produite de 345 à 223 et 150  $\mu\text{M}$  respectivement.

La production de peroxyde d'hydrogène est principalement affectée par la puissance acoustique, la fréquence et les gaz de saturation. La saturation en air n'a pas un effet notable sur la production de peroxyde d'hydrogène. En outre, la vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obtenue en présence d'argon est plus importante que celle obtenue en présence d'azote. La quantité de peroxyde d'hydrogène produite est proportionnelle à la



puissance acoustique imposée par le générateur. L'augmentation de la fréquence conduit à une diminution de la quantité de peroxyde d'hydrogène produite.

La dosimétrie de 4-nitrophénol a été utilisée pour estimer la quantité des radicaux hydroxyles produits en surveillant l'oxydation du 4-nitrophénol (4-NP) en 4-nitrocatéchol (4-NC) par spectrophotométrie UV- visible. La puissance acoustique et la fréquence sont les paramètres clés qui affectent la production du 4-nitrocatéchol. L'augmentation de la puissance acoustique fournie par le générateur accélère la formation de 4-nitrocatéchol. Pour une énergie volumique de 800 kJ/L, l'augmentation de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz engendre une diminution de la quantité de 4-NC formée de 83 à 60 et 53  $\mu\text{M}$  respectivement.

La puissance acoustique et la fréquence sont les paramètres les plus importants qui affectent la dosimétrie de Fricke. La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  produite en fonction du temps augmente avec la puissance acoustique délivrée par le générateur. Par contre, la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  formée diminue avec l'accroissement de la fréquence ultrasonore.

La sonication d'une solution aqueuse de NaOH (0,01 M) conduit à la formation des ions peroxonitrites. La quantité des ions peroxonitrites produites est proportionnelle à la puissance acoustique. Les ions peroxonitrites ne sont pas formés pour une puissance acoustique de 9,65 W. La quantité de peroxonitrite produite à 585 kHz est supérieure à celles obtenues à 860 et 1140 kHz.



### Références bibliographiques

- [1] 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.
- [2] C. Pétrier, A. Fracony, Ultrasonic wastewater treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (1997) 295-300.
- [3] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry*, 6 (2001) 91-109.
- [4] C. Pétrier, Y. Jiang, M.F. Lamy, Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 1316-1318.
- [5] T. J. Mason, *Practical Sonochemistry*, Chapter 1 (1999) 20-28.
- [6] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996) S163-S172.
- [7] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal*, 80 (2005) 159-164.
- [8] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 149-156.
- [9] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1 (1994) S91-S95.
- [10] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 593-598.
- [11] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 455-461.
- [12] 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.



- [13] 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.
- [14] J. Mack, J.R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 128 (1999) 1-13.
- [15] X.F. Yang, X.Q. Guo, Y.B. Zhao, Development of a novel rhodamine-type fluorescent probe to determine peroxyxynitrite. *Talanta*, 57 (2002) 883-890.
- [16] A. Saha, S. Goldstein, D. Cabelli, G. Czapski. Determination of optimal conditions for synthesis of peroxyxynitrite by mixing acidified hydrogen peroxide with nitrite. *Free Radical Biology & Medicine*, 24 (1998) 653-659.
- [17] A. Denicola, B.A. Freeman, M. Trujillo, R. Radi, Peroxyxynitrite Reaction with Carbon Dioxide/Bicarbonate: Kinetics and Influence on Peroxyxynitrite-Mediated Oxidations *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 333 (1996) 49-58.
- [18] T.J. Mason, J.P. Lorimer, M.D. Bates, Quantifying sonochemistry: casting some light on a black art. *Ultrasonics*, 30 (1992) 40-42.
- [19] T.J. Mason, *Practical sonochemistry: user's guide to applications in chemistry and chemical engineering*, Ellis Horwood, Chichester, (1991) 186.
- [20] T. Kimura, T. Sakamoto, J.M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Ikeda, T. Ando, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996) S157-S161.
- [21] J. Raso, P. Manas, R. Pagan, F.J. Sala, Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 5 (1999) 157-162.
- [22] Ratoarinoro, F. Contamine, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas, Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2 (1995) S43-S47.
- [23] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in a high-frequency ultrasonic reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2 (1994) S81-S85.
- [24] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 981-987.
- [25] M. Dükkanci, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 517-522.



- [26] M. Gutierrez, A.J. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 3625-3628.
- [27] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation. *Water Research*, 42 (2008) 585-594.
- [28] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 202-208.
- [29] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 943-950.
- [30] A. Weissler, H. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 1769-1775.
- [31] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrasonics Sonochemistry*, 1 (1994) S75-S79.
- [32] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry*, 6 (2001) 91-109.
- [33] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms, *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983) 1369-1377.
- [34] E.J. Hart, A. Henglein, Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985) 4342-4347.
- [35] C.H. Fisher, E.J. Hart, A. Henglein, Ultrasonic irradiation of water in the presence of oxygen 18, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>: isotope exchange and isotopic distribution of hydrogen peroxide, *The Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 1954-1956.
- [36] I. Hua, M. R. Hoffmann, Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 2237-2243.
- [37] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline Jr., Sonochemical hot spot, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1986) 5641-5642.





- [38] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, and M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 550-557.
- [39] R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 605-611.
- [40] F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Research*, 42 (2008) 4243-4248.
- [41] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Peñuel, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 440-446.
- [42] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 943-950.
- [43] Y.-Q. Gao, N.-Y. Gao, Y. Deng, J.-S. Gu, Y.-L. Gu, D. Zhang, Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 1401-1407.
- [44] L. Thompson and L. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1215-1249.
- [45] D.R. Lide, W.H. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [46] R. Mettin, S. Luther, C.D. Ohl, W. Lauterborn, Acoustic cavitation structures and simulations by a particle model, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6 (1999) 25-29.
- [47] D.L. wise, G. Houghton, The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10-60°C, *Chemical Engineering Science*, 21 (1966) 999-1010.
- [48] D.R. Lide, *The CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86 ed., Taylor & Francis, New York, (2005) 13-64.
- [49] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radical's production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2015) 41-50.
- [50] N. Segebarth, O. Eulaerts, Y. Kegelaers, J. Vandercammen, J. Reisse, About the Janus doublehorn sonicator and its use in quantitative homogenous sonochemistry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9 (2002) 113-119.



- [51] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, and M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 1007-1014.
- [52] Y. Hu, Z. Zhang, C. Yang, Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solutions by a novel chemiluminescence method, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 665-672.
- [53] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 143-150.
- [54] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2015) 51-58.
- [55] S. Findik, G. Günduz, E. Günduz, Direct sonication of acetic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 203-207.
- [56] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. III: dissociation of carbon disulfide, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (1997) 49-54.
- [57] 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.
- [58] A.C. Lawrence, T.J. Mason, J.L. Reisse, K.S. Suslick, Sonochemistry and Sonoluminescence, proceedings of the NATO Advanced Study Institute, (1997) 237.
- [59] A. Henglein, M. Gutierrez, Chemical Reactions by Pulsed Ultrasound: Memory Effects in the Formation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NO<sub>2</sub><sup>-</sup> in Aerated Water, *International Journal of Radiation Biology*, 50 (1986) 527-533.
- [60] A. Henglein, Contributions to various aspects of cavitation chemistry, *Advances in Sonochemistry*, 3 (1993) 17-83
- [61] J.T. Mason, J.P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory and uses of ultrasound in chemistry*; Ellis Horwood: Chichester, (1988) 1-252.
- [62] K.S. Suslick, In *Ultrasound. Its Chemical, Physical, and Biological Effects*, VCH Publishers: Weinheim, (1988) 123-164.
- [63] F.R. Young, *Cavitation*, McGraw-Hill, London, (1989) 1-418.



- [64] Y.T. Didenko, W.B. McNamara, K.S. Suslick, Hot spot conditions during cavitation in water, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 5817-5818
- [65] O. Hamdaoui, Contribution à l'étude et à 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.
- [66] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. Von Sonntag, OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution-Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield, *Ultrasonics Sonochemistry*, 5 (1998) 41-52.
- [67] C. von Sonntag, G. Mark, A. Tauber, H.P. Schuchmann, OH radical formation and dosimetry in the sonolysis of aqueous solutions, *Advances in Sonochemistry*, 5 (1999) 109-145.
- [68] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans*, 2 (1999) 1129-1135.
- [69] J. Mack, J.R. Bolton, Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 128 (1999) 1-13.
- [70] X.F. Yang, X.Q. Guo, Y.B. Zhao, Development of a novel rhodamine-type fluorescent probe to determine peroxynitrite, *Talanta*, 57 (2002) 883-890.
- [71] A. Saha, S. Goldstein, D. Cabelli, G. Czapski, Determination of optimal conditions for synthesis of peroxynitrite by mixing acidified hydrogen peroxide with nitrite, *Free Radical Biology & Medicine*, 24 (1998) 653-659.
- [72] A. Denicola, B.A. Freeman, M. Trujillo, R. Radi, Peroxynitrite Reaction with Carbon Dioxide/Bicarbonate: Kinetics and Influence on Peroxynitrite-Mediated Oxidations, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 333 (1996) 49-58.
- [73] W.H. Koppenol, The basic chemistry of nitrogen monoxide and peroxynitrite, *Free Radical Biology & Medicine*, 25 (1998) 385-391.
- [74] W.H. Koppenol, The chemistry of peroxynitrite, a biological toxin, *Quimica Nova*, 21 (1998) 326-331.
- [75] W.J. Lo, Y.P. Lee, J.H.M. Tsai, J.S. Beckman, Ultraviolet absorption spectra of cis and trans potassium peroxynitrite (KOONO) in solid argon. *Chemical Physics Letters*, 242 (1995) 147-152.



- [76] P. Mikuška, Z. Vecera, Chemiluminescent flow-injection analysis of nitrates in water using online ultraviolet photolysis. *Analytica Chimica Acta*, 474 (2002) 99-105.
- [77] H. Zhang, G.L. Squadrito, R.M. Uppu, J.N. Lemercier, R. Cueto, W.A. Pryor, Inhibition of Peroxynitrite-Mediated Oxidation of Glutathione by Carbon Dioxide, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 339 (1997) 183-189.
- [78] S. Goldstein, G.L. Squadrito, W.A. Pryor, G. Czapski, Direct and indirect oxidations of peroxynitrite, neither involving the hydroxyl radical, *Free Radical Biology & Medicine*, 21 (1996) 965-974.



**CHAPITRE III**

**DEGRADATION DU BLEU NOIR**

**NAPHTOL PAR QUELQUES**

**PROCEDES INNOVANTS**

**D'OXYDATION (PIO)**





## Introduction

Les eaux usées provenant de l'industrie textile imposent de graves problèmes environnementaux en raison de leur couleur et leur toxicité potentielle [1,2]. Le rejet des eaux colorées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution esthétique et de perturbations de la vie aquatique [3]. Les colorants dans les eaux usées sont la principale source de contamination de l'environnement aqueux. Leur élimination de l'eau est nécessaire pour offrir un environnement plus propre comme une exigence pour la santé humaine et a attiré l'attention des écologistes, des technologues et des scientifiques. Environ la moitié de tous les colorants connus sont des colorants azoïques, les rendant le plus grand groupe de colorants synthétiques [4]. Ces produits chimiques présentent un risque potentiel pour la santé humaine comme certains d'entre eux ont été avérés être cancérigènes [4]. Une variété de procédés biologiques, physiques et chimiques sont actuellement disponibles pour le traitement des eaux usées rejetées par différentes industries. Les méthodes classiques de traitement des eaux usées colorées comprennent l'adsorption [5], la chloration, l'ozonation [6,7], les méthodes électrochimiques [8,9], les méthodes biologiques [10,11] et l'oxydation chimique [12,13]. Aussi, les procédés d'oxydation avancés (POA) sont utilisés pour la dégradation des colorants dans l'eau [14,15]. Ces techniques (POA), qui impliquent une génération *in situ* d'un agent hautement oxydant comme le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), ont apparus comme une classe importante de technologies pour accélérer l'oxydation non sélective.

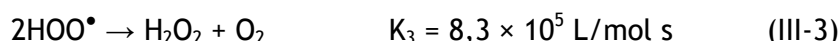
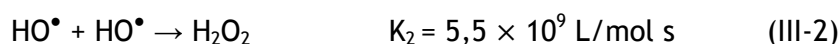
Au cours des deux dernières décennies, la dégradation sonochimique des polluants organiques dans l'eau a été étudiée comme un procédé innovant d'oxydation [16-20]. L'effet chimique de la sonication résulte de la cavitation acoustique, c'est-à-dire la formation, la croissance et l'effondrement implosif des bulles dans un liquide, ce qui engendre des conditions de températures et de pressions extrêmes [21]. Il a été rapporté que lors de l'effondrement les gaz contenus dans la bulle peuvent atteindre des températures aussi élevées que 5000 K et des pressions supérieures à 500 atm, et à peu près 1900 K à l'interface entre la solution et la bulle de cavitation [22]. Dans ces conditions, les molécules piégées dans la bulle (vapeur d'eau, gaz et solutés vaporisés) peuvent être amenées à un état excité et se dissocier. Par conséquent, des espèces réactives comme  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{O}$  sont créées à partir de la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  [23]. Ces espèces actives peuvent se recombiner et réagir avec d'autres espèces gazeuses présentes dans la cavité ou diffuser à l'extérieur de la bulle où ils peuvent induire des transformations chimiques [23]. Dans cette situation, si un polluant organique existe dans la phase liquide, elles vont réagir selon ses propriétés physico-chimiques : les substrats



volatils seront pyrolysés au cœur de la bulle par les hautes températures alors que les substrats non volatils seront oxydés par les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-liquide ou dans la phase liquide (Réaction III-1) [24].



En l'absence de soluté dans le milieu liquide, ces premières entités réactives de sonolyse se recombinent principalement à l'interface bulle-liquide pour former le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) qui est libéré dans le milieu selon les réactions suivantes :



En raison de leur réactivité élevée et leur durée de vie très courte, le nombre total des premières espèces produites par les bulles de cavitation ne peut pas être directement mesuré. Généralement, on accepte que le rendement de formation de  $H_2O_2$  peut être considéré comme un indicateur pour mesurer le rendement chimique des ultrasons dans un milieu aqueux [25,26].

Dans ce travail, un colorant azoïque, le bleu noir naphthol (BNN), est choisi comme un polluant modèle. Le bleu noir naphthol est un colorant acide diazoïque important industriellement, qui a une stabilité thermique élevée [4]. Il est largement utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de la laine, du nylon, de la soie et l'impression textile [4]. Il a également d'autres usages industriels tels que la coloration des savons, l'aluminium anodisé, la caséine, les teintures pour le bois et la préparation d'encre [4]. Dans ce chapitre, le pouvoir des ultrasons pour l'élimination de BNN est examiné. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, l'intensité acoustique, la fréquence, le pH initial de la solution, les gaz de saturation et la combinaison avec d'autres procédés avancés d'oxydation sur l'élimination de BNN est examiné. L'influence de la fréquence des ultrasons est examinée à différentes concentrations en colorant. Aussi, l'effet du pH initial de la solution est étudié pour une faible concentration initiale en colorant (5 mg/L) ainsi que pour une forte concentration initiale en substrat (30 mg/L).

### III.1. Matériels et méthodes

#### III.1.1. Réactifs

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



- Bleu noir naphthol (abréviation : BNN ; C.I. Amido black 10 B ; formule moléculaire :  $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_3S_2$  ; poids moléculaire : 616,49 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich. Les propriétés physico-chimiques de BNN ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le chapitre I.
- Dichromate de potassium (pureté : 99,5% ; formule moléculaire :  $K_2Cr_2O_7$  ; poids moléculaire : 294,18 g/mol) : produit de Fluka.
- Sulfate de mercure (pureté : 99,5% ; formule moléculaire :  $HgSO_4$  ; poids moléculaire : 296,68 g/mol) : produit de Merck.
- Sulfate d'argent (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $Ag_2SO_4$  ; poids moléculaire : 311,08 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté : 96-98 % ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) : produit de Prolabo.
- Hydroxyde de Sodium (pureté : 99% ; Formule moléculaire :  $NaOH$  ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Sulfate ferreux (pureté : 99% ; formule moléculaire :  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ; poids moléculaire : 278,01 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Sulfate ferrique (pureté : 76% ; formule moléculaire :  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ) : produit de Sigma-Aldrich.

### III.1.2. Appareillage

Toutes les expériences de la dégradation sonochimique de BNN sont réalisées dans le réacteur ultrasonore caractérisé au chapitre II.

### III.1.3. Méthodes

Les expériences de la dégradation de BNN sont réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution est maintenue constante à 25°C par circulation d'eau dans la double enveloppe. La concentration de BNN au cours de la sonolyse est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Lightwave II) à une longueur d'onde de 620 nm.

Le pH des solutions de BNN est ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

Pour étudier l'effet des gaz de saturation sur la destruction de BNN, la solution de BNN est saturée par l'un des trois gaz examinés (air, argon et azote) 15 minutes avant le début de la manipulation et jusqu'à la fin de l'expérience.





La concentration de peroxyde d'hydrogène est déterminée par analyse spectrophotométrique en utilisant la méthode iodométrique dans le cas de l'eau distillée [30] et à l'aide d'un bilan de matière dans les solutions de BNN.

La demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée selon la méthode présentée par Thomas et Mazas [31] en utilisant une solution de dichromate de potassium comme oxydant dans un milieu fortement acide. Les échantillons prélevés (2 mL) au cours de la sonolyse sont transférés dans les flacons de DCO qui sont portés à 150 °C pendant deux heures. L'excès de dichromate de potassium est déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 440 nm. Pour chaque échantillon, trois mesures sont effectuées.

## III.2. Résultats et discussion

### III.2.1. Sonolyse de BNN

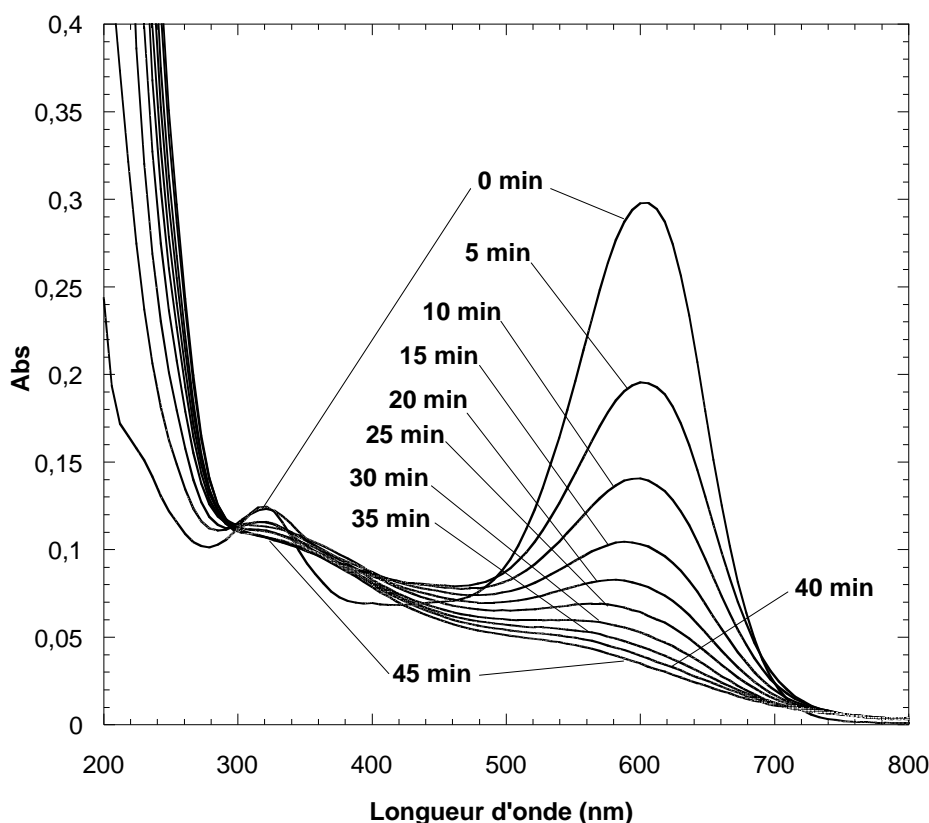
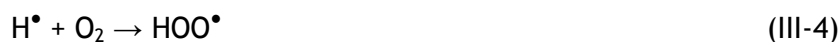
Les changements dans le spectre UV-Visible durant le traitement sonochimique de 5 mg/L de BNN à 585 kHz et une intensité acoustique de 3,58 W/cm<sup>2</sup> sont présentés sur la Figure III.1. Avant la sonolyse, le spectre d'absorption présente deux principales bandes : la première est dans la région visible (couleur), avec une absorption maximale à 620 nm, et la seconde est dans la région UV, avec une absorption maximale à 322 nm, qui est liée à l'absorbance des noyaux polyaromatiques. Il est observé que les absorbances à 322 et 620 nm diminuent durant le traitement sonochimique, tandis qu'une nouvelle bande d'absorption apparaît à 206 nm indiquant la dégradation du colorant et la formation des intermédiaires, de sous-produits de dégradation, des nitrates et des nitrites qui absorbent fortement dans cette région. Il est important de noter que quelle que soit la fréquence des ultrasons (585, 860 et 1140 kHz) et l'intensité acoustique (0,44 à 3,58 W/cm<sup>2</sup>) les changements de l'allure du spectre UV-Visible sont identiques.

Le traitement sonochimique d'une solution de 5 mg/L de BNN engendre une disparition totale de la couleur après 45 minutes de sonolyse. La concentration de BNN diminue exponentiellement avec le temps de sonolyse (Figure III.2), ce qui est en bon accord avec les résultats de Stock et al. [32] observés à 640 kHz. La dégradation sonochimique des composés organiques dans les solutions aqueuses s'effectue selon deux principales voies : (i) la décomposition thermique des polluants volatils dans la bulle et (ii) la réaction avec les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution et dans la solution [23,24]. Le BNN est un composé non volatil (constante d'Henry :  $1,2 \times 10^{-31}$  atm m<sup>3</sup>/mol, pression de vapeur :  $4,8 \times 10^{-29}$  mm Hg at 25 °C, solubilité : > 100 g/L) [33]. Par conséquent, le BNN ne pénètre pas dans la bulle et sa destruction s'effectue par réaction avec les radicaux hydroxyles à l'extérieur de la bulle de cavitation.



Le traitement sonochimique conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène (Réactions III-2 et III-3) qui peut être utilisé pour estimer la quantité des radicaux HO<sup>•</sup> libérés par les bulles de cavitation. En l'absence de soluté, la concentration de peroxyde d'hydrogène augmente linéairement avec le temps (Figure III.2).

Le radical HOO<sup>•</sup>, principalement produit par la Réaction III-4 [34], présente une réactivité inférieure à celle des radicaux hydroxyles [35,36] et ne peut pas être impliqué dans l'élimination de BNN.

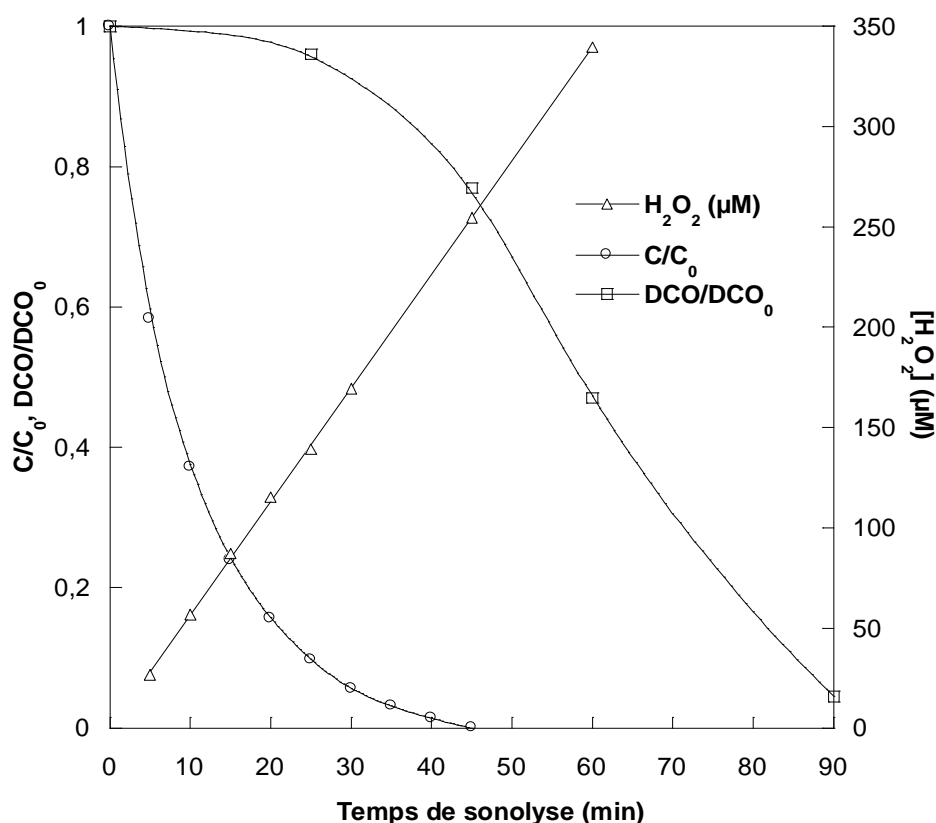


**Figure III.1.** Evolution du spectre UV-Visible de BNN durant le traitement ultrasonore (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 5 mg/L, température :  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ , pH  $\sim 6$ , fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ).

La sonolyse de BNN entraîne une diminution du pH de la solution. Il passe de 6 à 2,8 après 45 minutes de sonication. La diminution du pH de la solution durant le traitement ultrasonore peut être attribuée à la formation des acides nitrique et nitreux (libérés généralement sous forme d'ions nitrates et nitrites respectivement) sous l'action des ultrasons. Ces espèces sont quantifiées dans plusieurs études [38-40] durant la sonolyse de l'eau. La formation des acides aliphatiques comme des produits finaux de dégradation contribue également à la diminution du pH de la solution.



Les résultats de la Figure III.2 montrent que l'abattement de la DCO suit deux étapes : une légère diminution ( $DCO/DCO_0 = 0,95$ ) au cours de la phase initiale de traitement (25 minutes de sonolyse) suivi d'un abattement plus marquée. Le palier initial dans la courbe d'élimination de la DCO est vraisemblablement lié aux composés intermédiaires de dégradation qui prennent plus de temps pour se dégrader. Lorsque la molécule de BNN est totalement détruite, seulement 23 % de la DCO est enlevée, mais après un temps d'irradiation plus long (90 minutes), la quasi-totalité de la DCO initiale est éliminée (95,5%). Le traitement ultrasonore engendre une oxydation complète de la matière organique et montre que les ultrasons peuvent éliminer les sous-produits de dégradation de BNN. Les résultats obtenus montrent que les molécules de BNN ont une réactivité élevée vis-à-vis des radicaux hydroxyles.



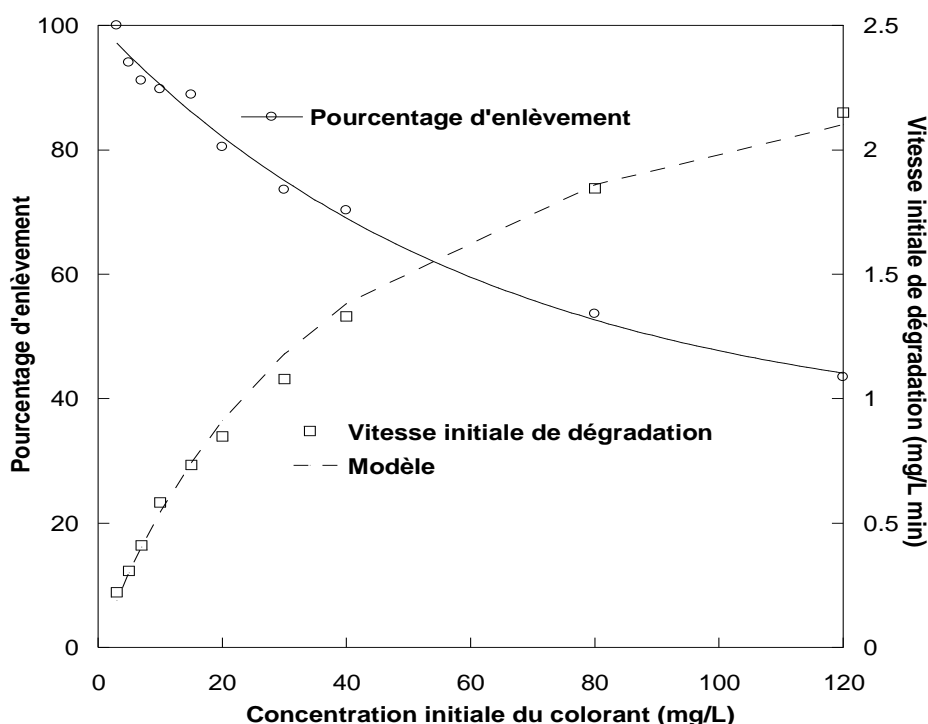
**Figure III.2.** Cinétique de dégradation de BNN et abattement de la DCO durant le traitement sonochimique d'une solution de BNN et formation de  $H_2O_2$  dans l'eau distillée (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale du colorant : 5 mg/L, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 W/cm^2$ , température :  $\pm 25 C$ , pH  $\sim 6$ ).

### III.2.2. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la dégradation sonochimique de BNN est examiné dans l'intervalle 1 à 120 mg/L. La variation du pourcentage d'enlèvement, calculé après 30 minutes de traitement ultrasonore, et la vitesse initiale de



dégradation de BNN en fonction de la concentration initiale du colorant à une fréquence ultrasonore de 585 kHz et une intensité acoustique de 3,58 W/cm<sup>2</sup> est présenté sur la Figure III.3. Cette figure montre que le pourcentage d'enlèvement de BNN diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. L'élimination du colorant est achevée après 30 minutes de sonolyse pour une concentration de 3 mg/L de BNN. En revanche, elle diminue à 94, 88, 70 et 43 % lorsque la concentration initiale de BNN passe à 5, 15, 40 et 120 mg/L respectivement. Le faible pourcentage d'enlèvement de BNN aux concentrations élevées est attribué à la compétition entre les molécules de BNN et/ou les produits intermédiaires formés durant le traitement ultrasonore. Le BNN et ses produits de dégradation vont entrer en compétition pour réagir avec les radicaux hydroxyles générés dans la bulle de cavitation. Cette compétition se traduit par une diminution remarquable de l'abatement de la DCO après 25 minutes de sonication (Figure III.2), ce qui suggère que le BNN et ses produits intermédiaires ont des propriétés physico-chimiques similaires (caractères hydrophobes comparables). Donc, l'efficacité d'élimination de BNN diminue quand la concentration initiale du colorant est élevée en raison de la concurrence croissante avec les radicaux hydroxyles.



**Figure III.3.** Effet de la concentration initiale de BNN sur l'efficacité d'enlèvement (calculée après 30 minutes) et la vitesse initiale de dégradation (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 3–120 mg/L, température : 25 °C, pH~ 6, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).



D'autre part, il est également observé à partir de la Figure III.3 que des vitesses initiales de dégradation élevées sont obtenues pour des concentrations élevées en colorant. Cependant, une relation linéaire n'a pas été observée, comme prévu, pour une loi cinétique de premier ordre. Cette tendance est en conformité avec celle rapportée par Dalhatou et al [41] à 278 kHz. L'absence de relation linéaire entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale de BNN indique clairement que l'enlèvement sonochimique de BNN ne peut pas être associé à une cinétique du premier ordre. Il semble que la cinétique de dégradation dépend de la concentration du colorant et du radical hydroxyle à l'interface des bulles de cavitation. Pour comprendre le mécanisme de réaction qui se produit dans la région interfaciale des bulles de cavitation, un modèle de cinétique hétérogène basé sur un mécanisme de type Langmuir (Equation III-5) [42] est appliqué pour décrire les données expérimentales.

$$r = \frac{kKC_0}{1 + KC_0} \quad \text{(III.5)}$$

où  $r$  est la vitesse initiale de dégradation (mg/L min),  $k$  est la pseudo-constante de vitesse (mg/L min),  $K$  est la constante d'équilibre (L/mg) et  $C_0$  est la concentration initiale de BNN.

L'équation III-5 peut être réécrite comme suit :

$$\frac{C_0}{r} = \frac{1}{k}C_0 + \frac{1}{kK} \quad \text{(III-6)}$$

L'équation (III-6) est l'une des formes linéaires de l'équation (III-5). Elle donne un meilleur lissage des données expérimentales parmi les cinq formes rapportées dans l'étude de Chiha et al [43]. L'évolution de  $C_0/r$  en fonction de  $C_0$  ( $C_0/r = f(C_0)$ ) donne une relation linéaire avec une pente égale à  $1/k$  et une ordonnée à l'origine égale à  $1/kK$ . Les paramètres  $k$  et  $K$  sont déterminés comme  $k = 1/\text{pente}$  et  $K = \text{pente}/\text{ordonnée à l'origine}$ . Les résultats obtenus sont :  $k = 2,843$  mg/L min (4,611 mM/min) et  $K = 0,0024$  L/mg (14,795 mM<sup>-1</sup>). Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celles du phénol ( $k = 4,163$  mM/min,  $K = 18,197$  mM<sup>-1</sup> [43]) et de la Rhodamine B ( $k = 3,818$  mM/min,  $K = 6,838$  mM<sup>-1</sup> [43]).

Le lissage parfait des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (Figure III.3) montre que la dégradation sonochimique de BNN s'effectue dans la région interfaciale des bulles de cavitation par les radicaux hydroxyles. Par conséquent, la dégradation sonochimique de BNN n'est pas seulement liée à la concentration du colorant mais également à la concentration locale des radicaux hydroxyles. Pour les faibles concentrations de BNN et comme la concentration des radicaux hydroxyles à la surface des bulles de cavitation est remarquablement élevée [44], une fraction importante des HO<sup>•</sup>



générés va se recombiner pour produire le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) qui conduit à la diminution de l'efficacité de dégradation de BNN. En revanche, pour des concentrations élevées de BNN, la probabilité d'attaque des molécules du colorant par les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution augmente, ce qui mène à une augmentation de l'efficacité de dégradation de BNN comme le montre la Figure III.3.

Le spectre UV-visible de BNN est caractérisé par une bande intense dans la région UV à 320 nm. C'est la raison pour laquelle l'analyse de  $H_2O_2$  en présence de BNN n'a pas pu être examinée. Dans ce travail, un bilan de matière est effectué pour évaluer la vitesse de production de peroxyde d'hydrogène pour diverses concentrations de BNN.

Les bilans de matière pour BNN,  $H_2O_2$  et  $HO^\bullet$  dans l'eau peuvent s'écrire comme suit :

$$\text{BNN} : r_{\text{BNN}} = -\frac{d[\text{BNN}]}{dt} = k_1 [\text{HO}^\bullet] [\text{BNN}] \quad (\text{III-7})$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 : (r_{\text{H}_2\text{O}_2})_s = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{HO}^\bullet]^2 \quad (\text{III-8})$$

$$\text{HO}^\bullet : (r_{\text{HO}^\bullet})_s = \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = (r_{\text{HO}^\bullet})_w - 2 k_2 [\text{HO}^\bullet]^2 - k_1 [\text{HO}^\bullet] [\text{BNN}] \quad (\text{III-9})$$

où  $r_{\text{BNN}}$  est la vitesse de dégradation de BNN,  $(r_{\text{H}_2\text{O}_2})_s$  est la vitesse de production de  $H_2O_2$  dans une solution de BNN et  $(r_{\text{HO}^\bullet})_s$  et  $(r_{\text{HO}^\bullet})_w$  sont les vitesses de production de  $HO^\bullet$  dans une solution de BNN et dans l'eau distillée respectivement.

La vitesse de production de  $HO^\bullet$  dans l'eau distillée  $(r_{\text{HO}^\bullet})_w$  peut être écrite en fonction de la vitesse de production de  $H_2O_2$  dans l'eau distillée  $(r_{\text{H}_2\text{O}_2})_w$ .

$$(r_{\text{HO}^\bullet})_w = 2(r_{\text{H}_2\text{O}_2})_w \quad (\text{III-10})$$

Cette relation est valide car  $H_2O_2$  formé pendant la sonolyse de l'eau est essentiellement produit par la réaction ( $2 HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$ ) ( $k_2 = 5,5 \times 10^9 \gg k_3 = 8,3 \times 10^5$  L/mol s).

En substituant les équations III-7, III-8 et III-10 dans l'équation III-9, nous obtenons :

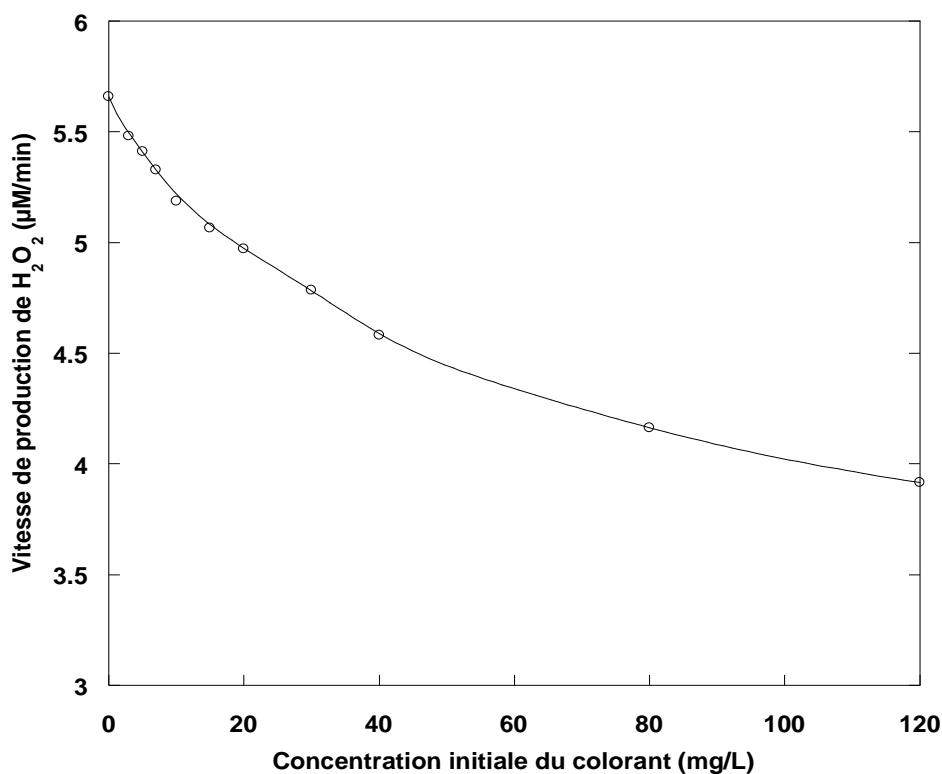
$$(r_{\text{HO}^\bullet})_s = \frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = 2 (r_{\text{H}_2\text{O}_2})_w - 2 (r_{\text{H}_2\text{O}_2})_s - r_{\text{BNN}} \quad (\text{III-11})$$

En raison de la très courte durée de vie du radical  $HO^\bullet$  (~ 1 ns [44]), les conditions de l'état stationnaire peuvent être appliquées pour les  $HO^\bullet$  ( $\frac{d[\text{HO}^\bullet]}{dt} = 0$ ), ce qui conduit après réarrangement de l'équation III-11 à :

$$(r_{\text{H}_2\text{O}_2})_s = (r_{\text{H}_2\text{O}_2})_w - \frac{1}{2} r_{\text{BNN}} \quad (\text{III-12})$$



Dans les conditions initiales,  $r_{\text{BNN}}$  devient la vitesse initiale de dégradation de BNN.  $(r_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{w}}$  est donnée par la pente de la courbe de  $\text{H}_2\text{O}_2$  présentée sur la Figure III.2 ( $(r_{\text{H}_2\text{O}_2})_{\text{w}} = 5,66 \mu\text{M}/\text{min}$ ) et la vitesse initiale de dégradation est donnée en fonction de la concentration initiale du colorant sur la Figure III.3. Par conséquent, la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène dans la solution de BNN est estimée à l'aide de l'équation III.12. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.4.



**Figure III.4.** Evolution de la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène en fonction des concentrations initiales de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale du colorant : 3–120  $\text{mg L}^{-1}$ , température : 25 °C, pH- 6, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58  $\text{W}/\text{cm}^2$ ).

Comme déjà mentionné dans la littérature dans le cas de plusieurs composés organiques [20,45-49], la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène diminue quand la concentration initiale du colorant augmente. Ceci confirme l'effet significatif de piégeage des radicaux hydroxyles par les molécules de BNN quand elles sont présentes à des concentrations élevées ainsi que la faible probabilité de réaction entre les radicaux hydroxyles et les molécules de BNN pour les faibles concentrations en colorant.

### III.2.3. Effet de l'intensité acoustique

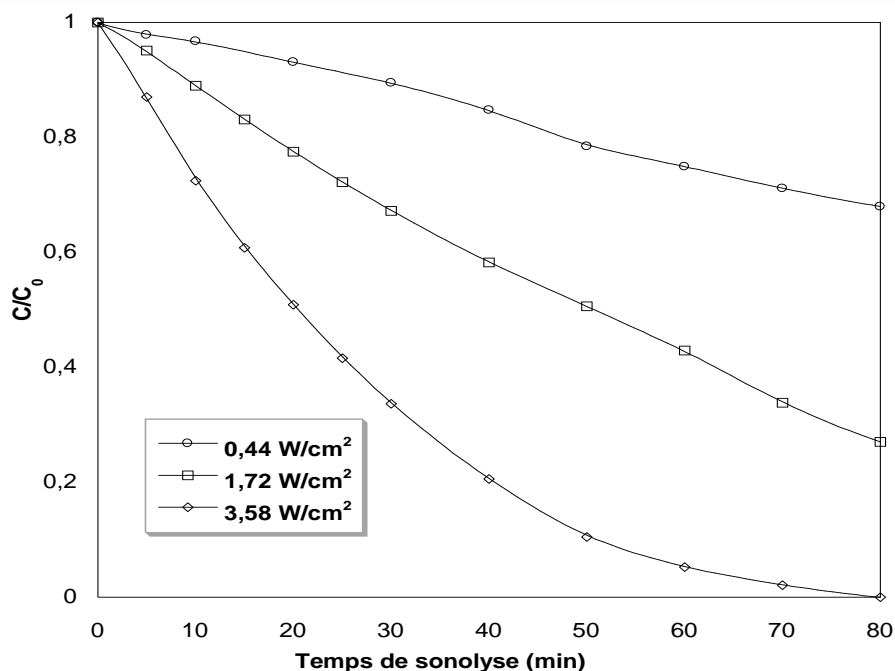
L'effet de l'intensité acoustique dans la gamme de 0,44 à 3,58  $\text{W}/\text{cm}^2$  sur la dégradation sonochimique de BNN à une fréquence ultrasonore de 585 kHz est examiné. La



gamme de l'intensité acoustique choisie est dans l'intervalle entre le seuil de cavitation, au-dessous duquel aucune réaction n'est observée ( $\sim 0,25 \text{ W/cm}^2$  dans notre cas), et une intensité acoustique maximale au-dessus de laquelle les effets sonochimiques sont atténués [50]. L'effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique de BNN est présenté sur la Figure III.5. Cette figure montre clairement qu'une augmentation de l'intensité acoustique de  $0,44$  à  $3,58 \text{ W/cm}^2$  engendre une amélioration importante de la dégradation sonochimique de BNN. La vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de  $5,5$  (de  $0,07$  à  $0,318 \text{ mg/L min}$ ) lorsque l'intensité acoustique passe de  $0,44$  à  $3,58 \text{ W/cm}^2$ . Des tendances similaires sont rapportées par Dalhatou et al [41] pour la dégradation de BNN à  $278 \text{ kHz}$  et le bisphénol A et l'ibuprofène à  $300 \text{ kHz}$  [45,46].

L'effet bénéfique de l'intensité acoustique sur la dégradation de BNN peut être expliqué comme suit : une augmentation de l'intensité acoustique entraîne une augmentation de l'amplitude acoustique, ce qui engendre un effondrement plus violent des bulles de cavitation. Une analyse numérique quantitative détaillée de l'effet de l'amplitude acoustique sur le rendement d'une bulle unique (production du radical  $\text{HO}^\bullet$ ) est rapportée par Merouani et al [50]. Avec l'accroissement de l'amplitude acoustique, le rapport d'expansion de la bulle ( $R_{\text{max}}/R_0$ ) augmente (où  $R_{\text{max}}$  est le rayon maximal de la bulle,  $R_0$  est le rayon initial de la bulle) conduisant à une plus grande quantité de vapeur d'eau piégée dans la bulle de cavitation lors de l'effondrement. Aussi, le rapport de compression de la bulle ( $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$ ) est proportionnel à l'amplitude acoustique, ce qui engendre des températures élevées dans la bulle ( $R_{\text{min}}$  est le rayon minimal de la bulle lors de l'effondrement). Par conséquent, l'augmentation à la fois de la quantité de vapeur d'eau piégée et la température de la bulle favorise la formation des radicaux libres puisqu'ils sont essentiellement produits par la dissociation des molécules de vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle.





**Figure III.5.** Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 5 mg/L, température : 25 °C, pH~ 6, fréquence : 585 kHz).

Par conséquent, une augmentation de l'amplitude acoustique sera donc traduite par des effets sonochimiques plus importants lors de l'effondrement de la bulle.

Il est important de noter que lorsque l'intensité acoustique augmente, la quantité d'énergie transmise au réacteur augmente ce qui engendre une concentration élevée des radicaux hydroxyles dans la solution du colorant [26].

#### III.2.4. Effet de la fréquence

L'effet de la fréquence sur l'élimination sonochimique de BNN est examiné en utilisant trois fréquences ultrasonores : 585, 860 et 1140 kHz. La Figure III.6 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de 5 mg/L de BNN. Le procédé de dégradation est moins efficace à très hautes fréquences. Le Tableau III.1 regroupe les vitesses initiales de dégradation de BNN ainsi que la vitesse initiale de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau pour les trois fréquences examinées.

L'augmentation de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz entraîne une diminution de la vitesse initiale de dégradation de 17 et 33 % respectivement. Les résultats obtenus de la vitesse initiale de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau sont conformes à celles de la vitesse initiale de dégradation de BNN (Tableau III.1), ce qui confirme les faibles activités sonochimiques à hautes fréquences. Les résultats de la Figure III.6 montrent que la dégradation sonochimique de BNN à 585 kHz est meilleure que celles obtenues à 860 et 1140 kHz. Ces résultats peuvent être une conséquence de deux principaux facteurs qui



sont affectés par la variation de la fréquence ultrasonore : le rendement d'une bulle unique et le nombre de bulles actives. Une fréquence de 585 kHz donne plus de temps à la bulle de cavitation de se développer (Tableau II.2), ce qui conduit à des rapports d'expansion et de compression élevés. Par conséquent, l'implosion sera plus forte et génère des températures plus élevées, ce qui accélère la dissociation des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène en radicaux libres et atomes. De plus, à des fréquences plus élevées, le temps d'effondrement des bulles est plus court. Dans cette situation, le système de réactions dans une bulle n'a pas assez de temps pour évoluer et par la suite convertir les molécules de réactif en radicaux libres et atomes. Par conséquent, la diminution de la température à l'intérieur de la bulle et du temps d'effondrement avec l'augmentation de la fréquence entraîne une dissociation plus faible des molécules de vapeur d'eau et d'oxygène, ce qui diminue la vitesse de production des radicaux hydroxyles dans la bulle. D'autre part, le nombre de bulles actives augmente significativement avec l'augmentation de la fréquence dans l'intervalle 585 à 1140 kHz [50]. Cependant, l'augmentation du nombre de bulles ne peut pas compenser le faible rendement de production des espèces oxydantes d'une bulle unique à des fréquences plus élevées, ce qui se traduit par des vitesses de formation de peroxyde d'hydrogène plus faibles aux fréquences élevées [50].

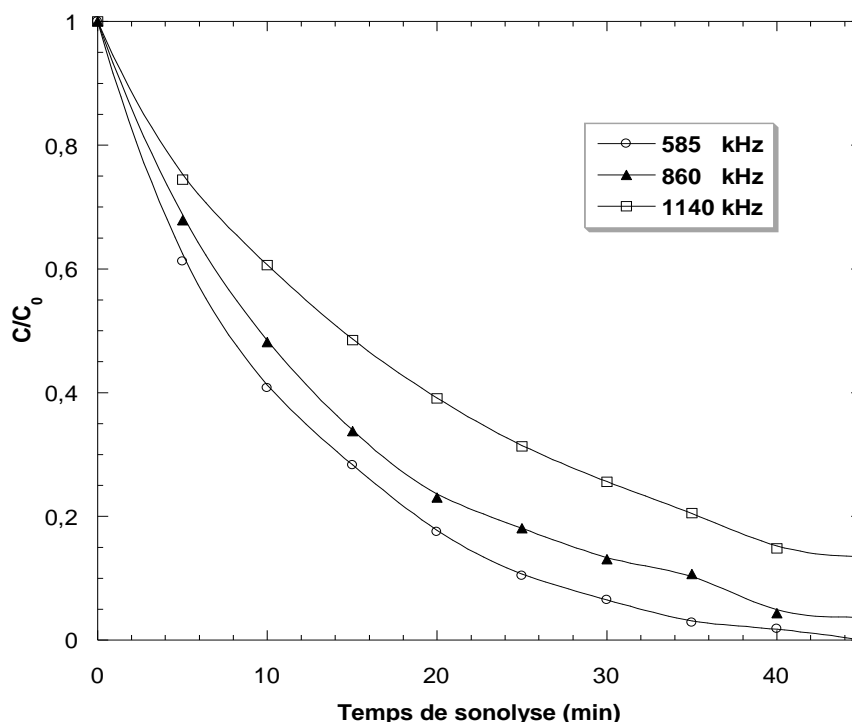


Figure III.6. Effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 5 mg/L, température : 25 °C, pH~ 6, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).



**Tableau III.1.** Vitesses initiales de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau distillée et de dégradation de BNN durant le traitement ultrasonore à différentes fréquences.

Fréquence (kHz)	585	860	1140
Vitesse de formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µM/min)	5,66	3,5	2,57
Vitesse initiale de dégradation (mg/L min)	0,388	0,321	0,255

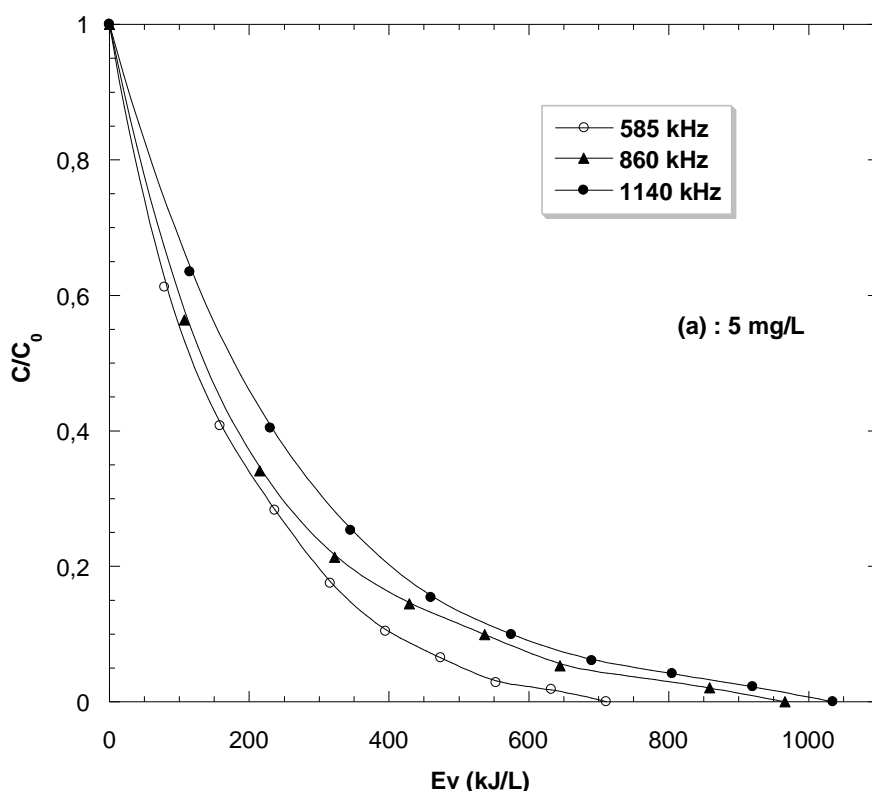
Finalement, les résultats obtenus concernant l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN sont en bons accords avec ceux rapportés dans la littérature. Pétrier et al ont examiné la production sonochimique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la dégradation du phénol [25], du bisphénol A [46] et des chlorophénols [18] à différentes fréquences dans la gamme 200-800 kHz. Ils ont trouvé que l'efficacité de la réaction sonochimique (production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et dégradation des polluants) diminue avec l'augmentation de la fréquence des ultrasons. Kanthale et al [26] suggèrent que le rendement de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et l'intensité de la sonoluminescence diminue avec l'augmentation de la fréquence dans la gamme 355-1056 kHz. Beckett et Hua [51] ont rapporté que les vitesses de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la décomposition de 1,4 dioxane et l'intensité de la luminescence diminue lorsque la fréquence ultrasonore augmente dans l'intervalle de 358 à 1071 kHz.

#### III.2.4.1. Effet de la fréquence sur la dégradation du colorant pour différentes concentrations initiales de BNN

Après avoir étudié l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN pour une seule concentration initiale du colorant, l'influence de la fréquence sur la destruction sonolytique de BNN pour diverses concentrations initiales (5 à 60 mg/L) est examinée. Cette approche n'a jamais été étudiée dans les travaux antérieurs. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures III.7 et III.8. Quelle que soit la fréquence ultrasonore utilisée, la vitesse initiale de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale de BNN. Pour les faibles concentrations en colorant, la concentration des radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution est remarquablement élevée [44]. Une grande partie de ces radicaux va se recombinaison pour former le peroxyde d'hydrogène, ce qui engendre une faible probabilité d'attaque des molécules de BNN par les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution. Par contre, pour des concentrations élevées en colorant, la probabilité d'attaque des molécules de BNN par les radicaux hydroxyles à l'interface augmente, ce qui mène à une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de BNN (Figure III.8). Les résultats obtenus montrent que la vitesse initiale de dégradation diminue avec l'augmentation de la fréquence ultrasonore quelle que soit la concentration initiale de BNN. La Figure III.7 montre que la meilleure cinétique de dégradation est obtenue à 585



kHz quelle que soit la concentration initiale du colorant. La vitesse initiale de dégradation dépend de la concentration initiale du colorant. L'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration initiale de BNN augmente. Pour une énergie volumique de 711 kJ/L, l'élimination de 5 mg/L de BNN à 585 kHz et une intensité acoustique de 3,58 W/cm<sup>2</sup> est complète (100 %) alors que des rendements d'élimination de 64, 56 et 50 % sont atteints pour des concentrations initiales en BNN de 15, 30 et 60 mg/L respectivement. La diminution graduelle du rendement de dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale de BNN peut être expliquée par des réactions de compétition entre les molécules du colorant et celles des intermédiaires formés durant le processus de sonolyse. Les molécules du colorant ainsi que les produits intermédiaires formés vont entrer en compétition pour réagir avec les radicaux HO<sup>•</sup> 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 la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec l'augmentation de la concentration initiale de BNN. D'après la Figure III.8, il apparaît clairement que la dégradation ne suit pas une cinétique de pseudo-premier ordre comme il est généralement rapporté dans la littérature.



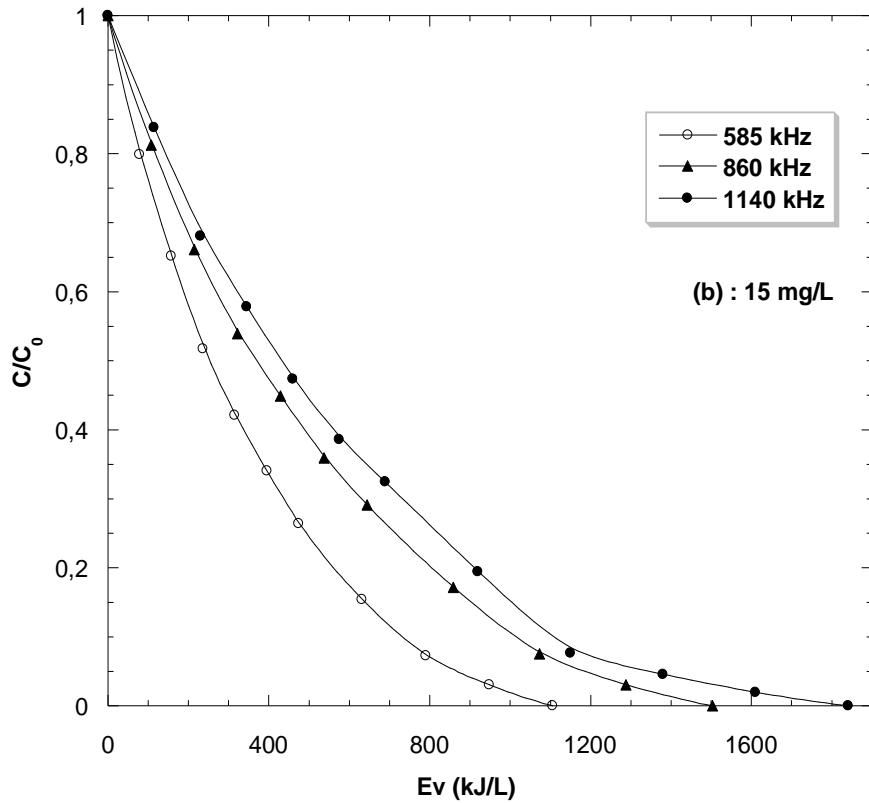
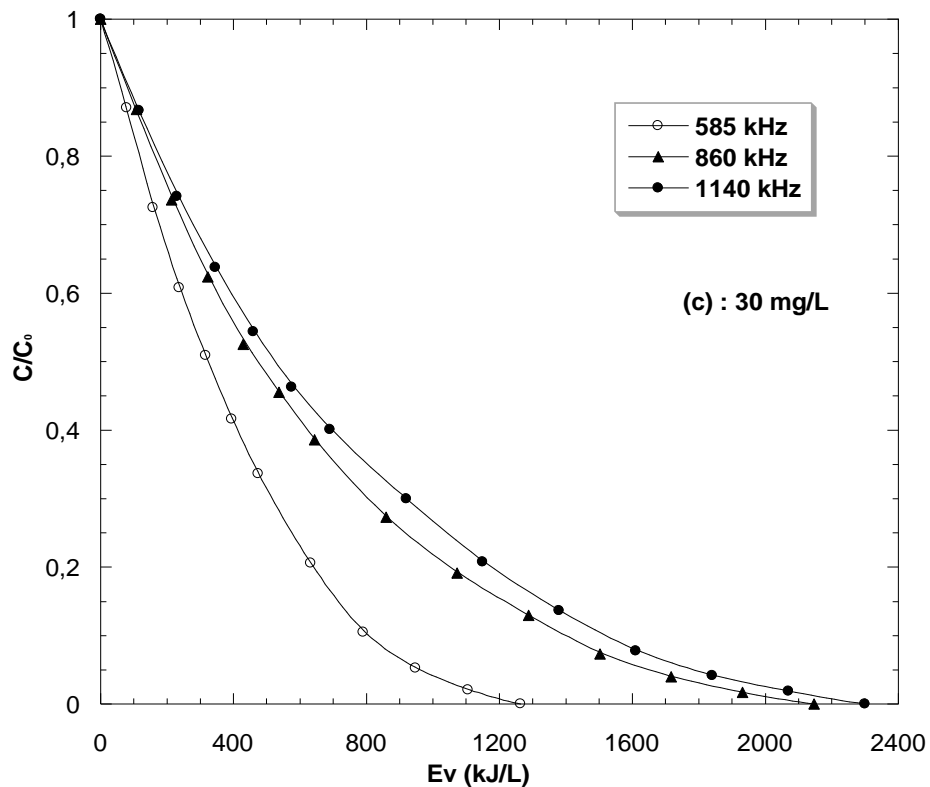


Figure III.7 (a et b). Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation sonochimique de BNN (5 et 15 mg/L de BNN) (conditions : volume : 300 mL, température : 25 °C, pH~ 6, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).



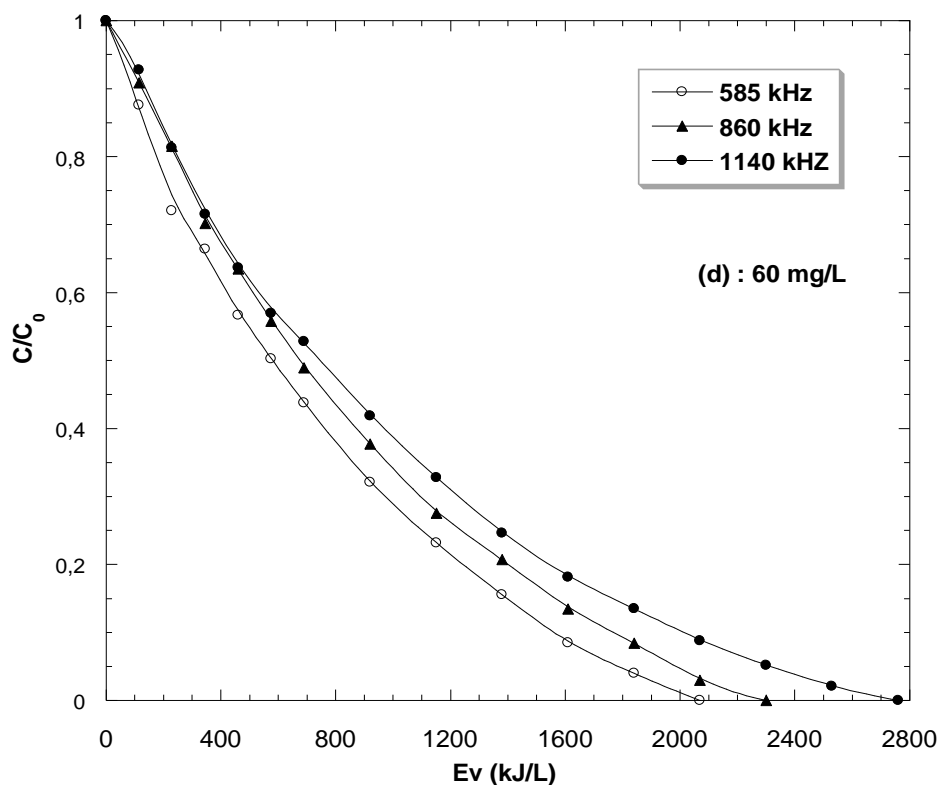


Figure III.7 (c et d). Effet de la fréquence sur la cinétique de dégradation sonochimique de BNN (30 et 60 mg/L de BNN) (conditions : volume : 300 mL, température : 25 °C, pH~6, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).

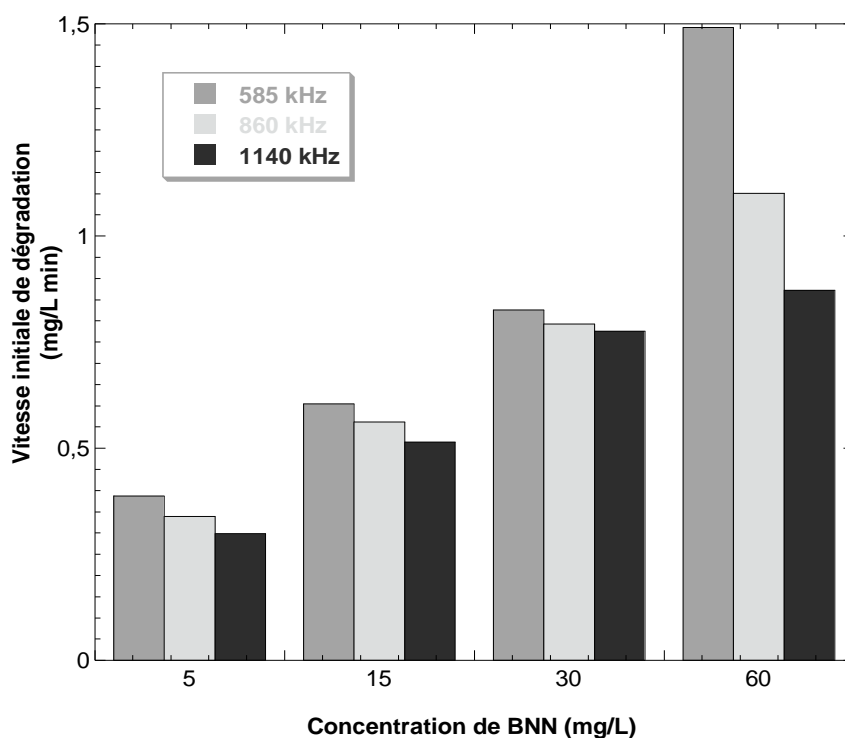


Figure III.8. Effet de la fréquence sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique de BNN à différentes concentrations initiales (conditions : volume : 300 mL, température :



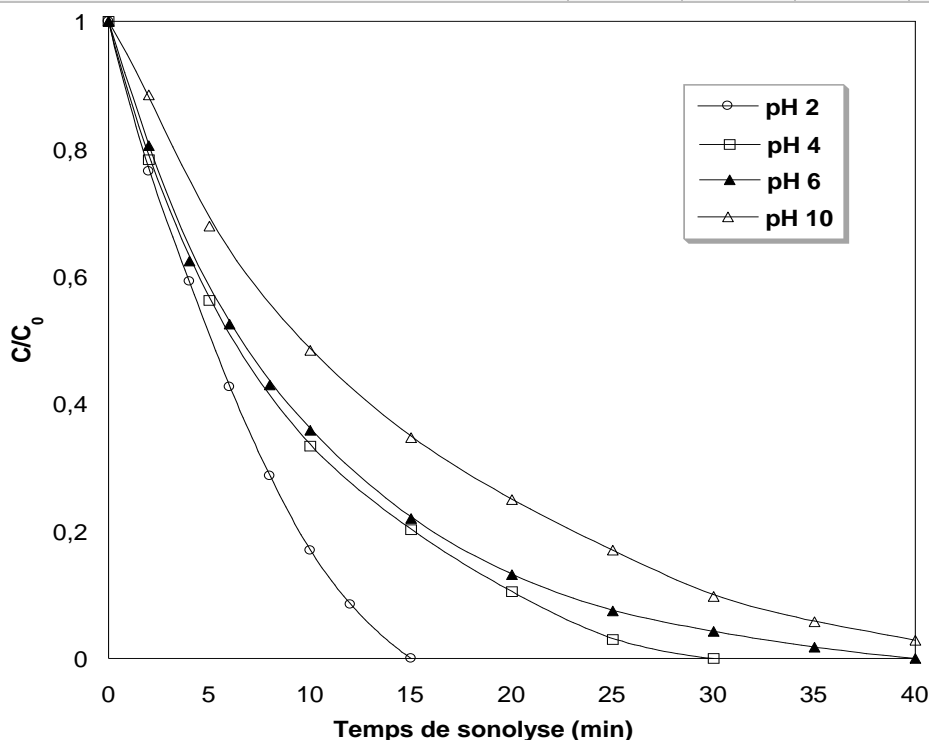
### III.2.5. Effet du pH initial de la solution

Dans la littérature, l'effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique des polluants organiques est étudié en utilisant une seule concentration initiale du substrat. Dans ce travail, l'effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonolytique de BNN est examiné en utilisant deux concentrations différentes (5 et 30 mg/L). Les Figures III.9 et III.10 présentent l'effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN.

A partir de la Figure III.9, il est remarqué qu'en milieu très acide (pH 2), l'élimination sonochimique de BNN est achevée après 15 minutes de sonolyse. La dégradation du colorant diminue progressivement avec l'augmentation du pH dans la gamme 2 à 10 (Tableau III.2). A pH 2, la vitesse initiale de dégradation est 1,37 et 1,66 fois supérieure à celles observées à pH 6 et 10 respectivement. Un comportement similaire est rapporté dans la littérature [42,49].

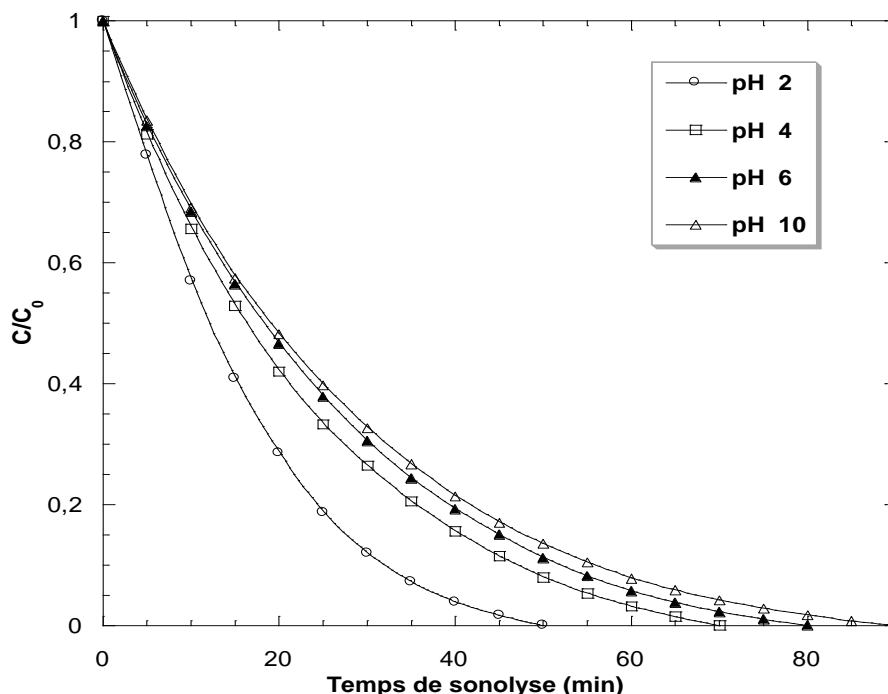
**Tableau III.2.** Vitesses initiales de dégradation sonochimique de BNN à différents pH initiaux de la solution pour les mêmes conditions expérimentales de la Figure III.8.

pH initial	2	4	6	10
Vitesse initiale de dégradation (mg/L min)	0,533	0,425	0,388	0321





**Figure III.9.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 5 mg/L, température : 25°C, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).



**Figure III.10.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 30 mg/L, température : 25°C, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).

En comparant les résultats présentés sur les Figures III.9 (5 mg/L) et Figure III.10 (30 mg/L), il en ressort que les tendances sont identiques. L'effet du pH est plus prononcé pour une concentration de BNN de 5 mg/L comparativement à celui obtenu pour 30 mg/L de BNN. La présence de nombreux groupes fonctionnels (deux sulfonates, amine et hydroxyle attachés au naphthalène) dans la molécule de BNN et le manque d'information sur son pKa, rend la prédiction de sa forme structurale (protonée ou ionique), qui dépend du pH du milieu, plus complexe ce qui rend l'interprétation de l'effet du pH sur la dégradation sonochimique de BNN difficile. Cependant, sur la base des résultats obtenus, il semble que la forme protonée du colorant est plus probable dans des conditions très acides (pH 2), ce qui se traduit par une vitesse de dégradation plus élevée, tandis que la forme déprotonée est susceptible de dominer aux pH élevés. Comme la forme protonée est plus hydrophobe que la forme déprotonée [42,49], la dégradation de BNN en milieux acides aura lieu à l'interface bulle-solution où la concentration des radicaux HO<sup>•</sup> est maximale, ce qui engendre une dégradation rapide. A pH 10, la molécule de BNN prend probablement



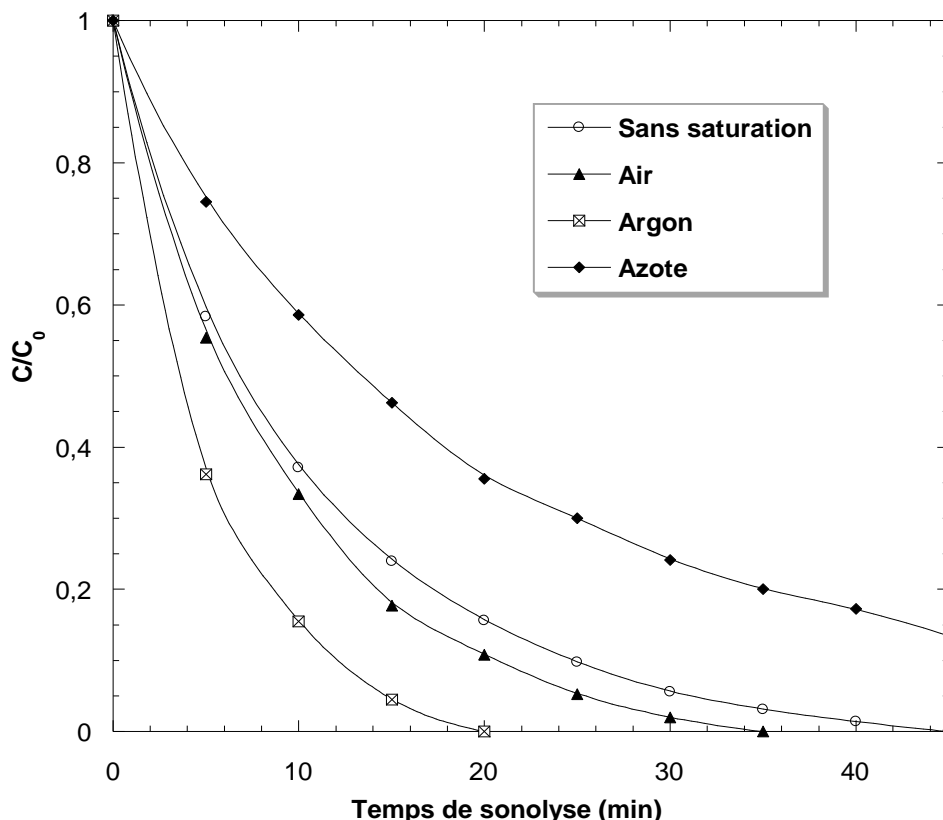


la forme déprotonée, et de ce fait, le caractère hydrophobe de la molécule devient faible, ce qui engendre une vitesse de dégradation inférieure à celle obtenue en milieu acide.

### III.2.6. Effet des gaz de saturation

Afin d'étudier l'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN, des expériences sont effectuées avec l'un des trois gaz examinés : l'argon, l'azote et l'air durant le traitement ultrasonore de 5 mg/L de BNN à une fréquence de 585 kHz et une intensité acoustique de 3,58 W/cm<sup>2</sup>. La Figure III.11 présente l'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN. Les vitesses initiales de dégradation obtenues en présence des trois gaz examinés sont présentées dans le Tableau III.3. La vitesse de dégradation la plus élevée est obtenue en présence d'argon suivi par l'air puis l'azote. Sous argon, la vitesse initiale de dégradation est 1,5 et 2,5 fois plus grande que celle obtenue en présence d'air et d'azote respectivement. Un profil similaire de vitesse initiale de dégradation en présence des gaz de saturation est obtenu dans la littérature dans le cas de plusieurs polluants organiques non volatils [47-49].

En général, les gaz de saturation influencent la sonolyse à travers trois aspects [52]. Premièrement, les gaz monoatomiques ont un coefficient polytropique  $\gamma$  ( $\gamma=C_p/C_v$ ) plus élevé que celui des gaz polyatomiques, et un coefficient polytropique élevé peut engendrer des températures élevées dans la bulle lors de l'effondrement. Deuxièmement, les gaz avec de faibles conductivités thermiques peuvent réduire la dissipation de la chaleur, ce qui facilite l'augmentation des températures et l'amélioration de l'activité sonochimique. Finalement, les gaz avec des solubilités élevées peuvent créer plus de site de nucléation et améliore ainsi les effets de la cavitation. Toutefois, une récente étude intéressante, publiée par Okitsu et al [53], a montré que la température de la bulle n'est pas affectée par la conductivité des gaz à haute fréquence ultrasonore. En se basant sur ce résultat, la contribution de la conductivité des gaz à l'activité sonochimique est exclue et la dépendance de l'effet sonochimique global des gaz de saturation sera donc discutée sur la base du coefficient polytropique et de la solubilité. L'argon a le coefficient polytropique ( $\gamma_{Ar}=1,66$ ) ainsi que la solubilité ( $x_{Ar}=2.748 \times 10^{-5}$  [54]) les plus élevés par rapport à l'air et l'azote qui ont le même coefficient polytropique ( $\gamma=1,41$ ) et des solubilités légèrement différentes ( $x_{Air}=1,524 \times 10^{-5}$ ,  $x_{N_2}=1,276 \times 10^{-5}$  [54]).



**Figure III.11.** Effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 5 mg/L, température : 25°C, pH~ 6, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).

**Tableau III.3.** Vitesses initiales de dégradation de BNN durant le traitement ultrasonore à 585 kHz en présence de différents gaz de saturation dans les mêmes conditions opératoires de la Figure III.11.

Gaz de saturation	Sans saturation	Argon	Air	Azote
Vitesse initiale de dégradation (mg/L min)	0,416	0,638	0,446	0,255

Il est important de noter que la vitesse initiale de dégradation la plus élevée (0,638 mg/L min) est obtenue en présence d'argon. Entre l'air et l'azote, parce que la différence de solubilité des gaz n'est pas considérable, l'effet bénéfique de l'air par rapport à l'azote est principalement attribué à la nature des réactifs piégés dans la bulle lors de l'effondrement (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O dans le cas de l'air et N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O pour N<sub>2</sub>) qui affectent directement la chimie à l'intérieur de la bulle. Merouani et al [50] ont proposé un mécanisme cinétique constitué de 73 réactions chimiques réversibles impliquant les espèces suivantes : O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ·OH, H·, O, HO<sub>2</sub>·, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, HNO, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ce mécanisme est utilisé



pour simuler les réactions qui auront lieu à l'intérieur des bulles de cavitation en présence d'air et d'azote pour différentes fréquences ultrasonores. Ils ont trouvé que la vitesse de production des HO• lors de l'effondrement de la bulle est significativement dépendante de la quantité de N<sub>2</sub> piégée dans la bulle, et lorsque la concentration de N<sub>2</sub> est importante, la vitesse de production des radicaux hydroxyles est plus faible. La raison de cette tendance est associée à la consommation des radicaux hydroxyles suivant la Réaction III-13.



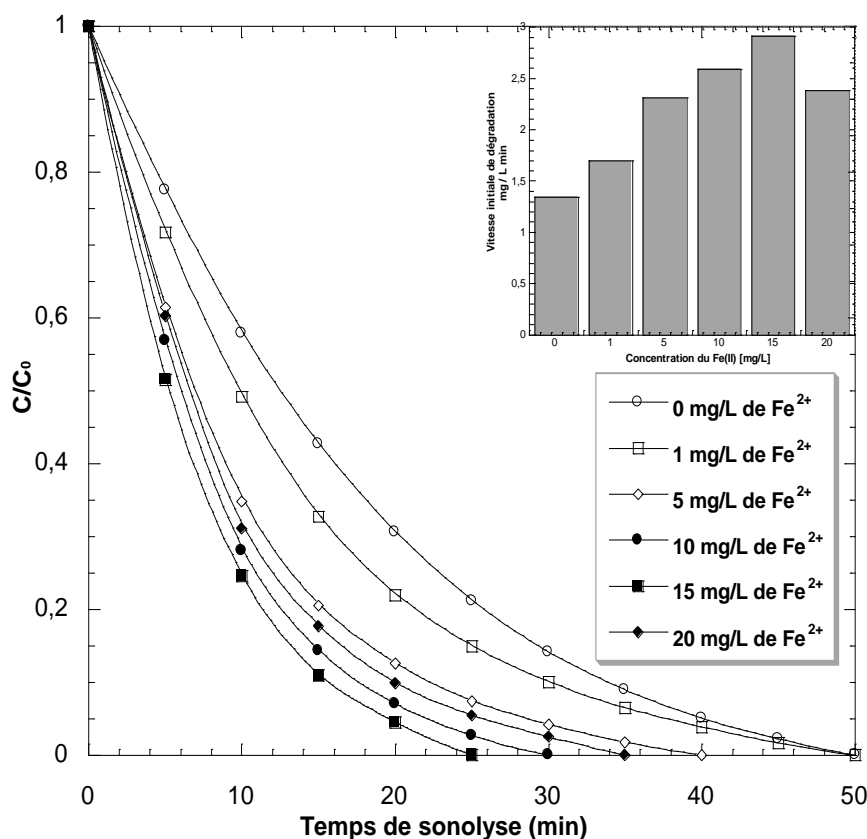
Donc, à cause de l'oxydation de l'azote, le NO est principalement formé à travers les Réactions III-14 et III-15. La quantité de NO dans la bulle est plus importante lorsque la concentration de N<sub>2</sub> est élevée ce qui accélère la consommation des HO• par la Réaction III-13.



Par conséquent, il n'est pas surprenant que la vitesse de dégradation de BNN suit l'ordre : air > solution sans saturation > azote, parce que la vitesse de production des HO• suit le même ordre en raison de la diminution de la concentration de N<sub>2</sub> dans le même ordre.

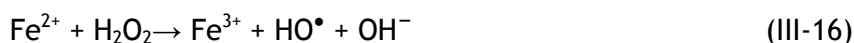
### III.2.7. Effet de l'addition de fer

Il est possible d'utiliser quelques catalyseurs comme le fer divalent en milieu acide pour produire un excès de radicaux hydroxyles dans la solution, sachant que ces radicaux sont les espèces responsables de la dégradation des polluants non volatils, via leur action catalytique avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré par les ultrasons. Il est donc envisageable d'ajouter du fer à la solution de BNN pour accélérer la destruction sonochimique. L'effet de la présence de Fe<sup>2+</sup> (1-20 mg/L) sur la dégradation sonochimique de BNN est examiné. Toutes les expériences sont réalisées à pH 3 pour éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.12 sous forme de cinétique de dégradation ainsi que sous forme de vitesse initiale de dégradation. L'ajout de Fe<sup>2+</sup> à la solution accélère la vitesse d'élimination de BNN. La destruction sonochimique de BNN ainsi que la vitesse initiale de dégradation sont proportionnelles à la concentration de Fe<sup>2+</sup> ajoutée. Pour une solution dépourvue de Fe<sup>2+</sup>, une vitesse initiale de dégradation de 1,35 mg/L min est obtenue, tandis qu'en présence de 1, 5, 10 et 15 mg/L, la vitesse initiale de dégradation est de 1,7, 2,32, 2,59 et 2,91 mg/L min respectivement.



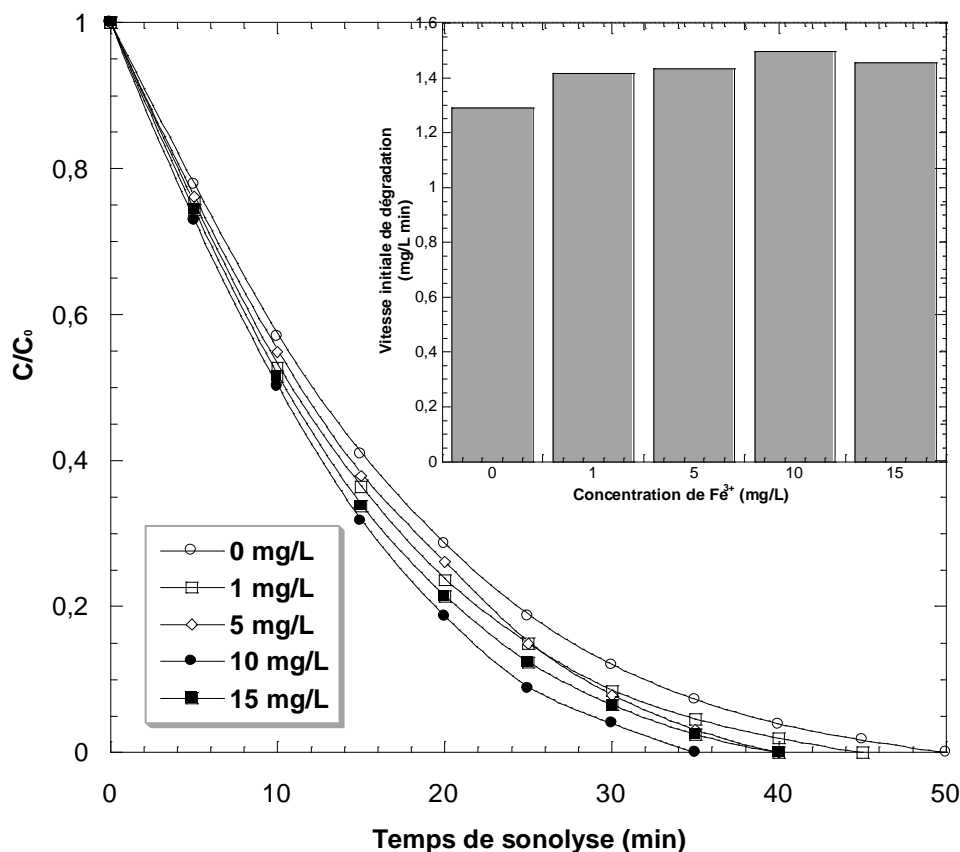
**Figure III.12.** Effet de l'addition de Fe(II) sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 30 mg/L, température : 25 °C, pH 3, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique = 3,58 W/cm<sup>2</sup>).

L'effet bénéfique de la présence de Fe<sup>2+</sup> dans la solution peut être expliqué par la décomposition catalytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui génère des radicaux hydroxyles par les réactions III-16 à III-22 [55-58]. Aucune autre amélioration de la destruction sonolytique de BNN n'est observée pour des concentrations supérieures à 15 mg/L en Fe<sup>2+</sup>, ce qui est probablement dû à l'excès de Fe<sup>2+</sup> qui se comporte dans ce cas comme un piègeur des radicaux hydroxyles (Réaction III-17).





Dans le but d'examiner l'effet de la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  sur la dégradation sonochimique de BNN, des expériences sont réalisées en variant la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  de 1 à 15 mg/L, pour comparer son effet avec celui de  $\text{Fe}^{2+}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.13 sous forme de cinétique de dégradation et vitesse initiale de dégradation.



**Figure III.13.** Effet de l'addition de  $\text{Fe}^{3+}$  sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 30 mg/L, température : 25 °C, pH 3, fréquence : 585 kHz, Intensité acoustique : 3,58  $\text{W}/\text{cm}^2$ )

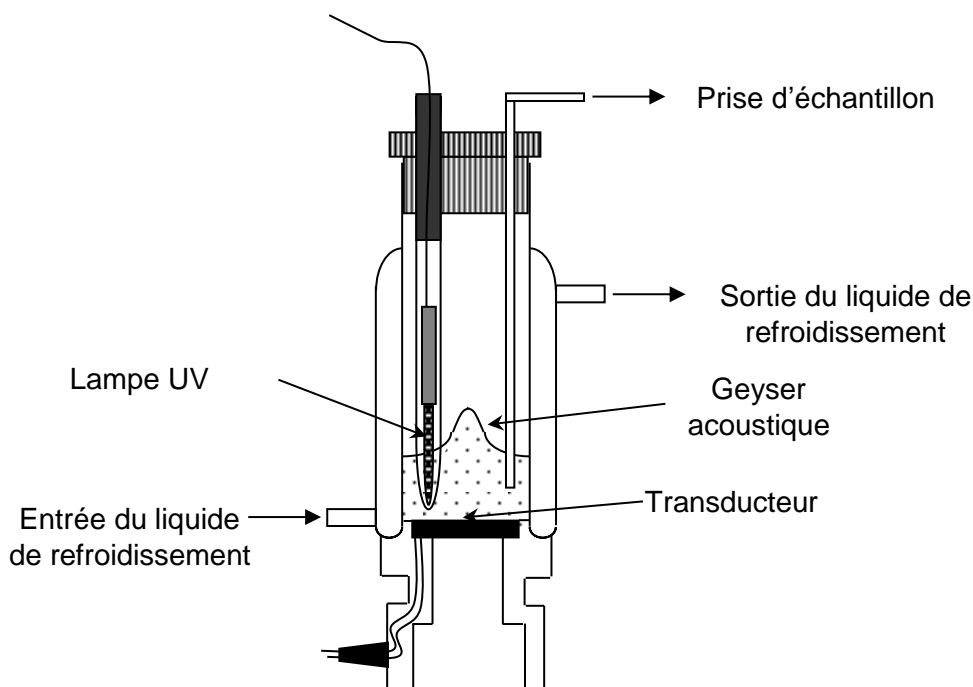
D'après la Figure III.13, la vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à atteindre un maximum à 10 mg/L. Un excès de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution génère du  $\text{Fe}^{2+}$  par décomposition sono-induite du complexe  $\text{Fe-OOH}^{2+}$  (Réaction III-19). Aussi, le  $\text{Fe}^{2+}$  formé par les Réactions III-20 et III-21 peut devenir en excès dans la solution par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui diminue d'une part, la production des radicaux hydroxyles à partir de la réaction de Fenton (Réaction III.16) et, d'autre part, inhibe la destruction ultrasonore du colorant en piégeant les radicaux hydroxyles (Réaction III-17) [56].



Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature. Wang et al [59] ont étudié la dégradation sonochimique du Reactive Brilliant Red à 20 kHz et ils ont signalé que la présence de  $Fe^{2+}$  dans la solution améliore significativement le traitement ultrasonore du colorant. Ghodbane et Hamdaoui [60] ont trouvé que la présence de  $Fe^{2+}$  dans la solution accélère la cinétique de dégradation et l'addition de 10 mg/L de  $Fe^{2+}$  améliore 2,1 fois la dégradation sonochimique de l'Acid Blue 25 à 1700 kHz.

### III.2.8. Dégradation de BNN par des procédés innovants d'oxydation

La photolyse directe et la photolyse combinée avec  $Fe^{2+}$  ou avec les ultrasons (UV/ $Fe^{2+}$ , UV/US) sont considérés comme étant les procédés d'oxydation avancés les plus appropriés pour l'élimination des colorants dans l'eau. L'efficacité du traitement de BNN par les irradiations ultraviolettes (UV) ainsi que par les systèmes UV/US, UV/ $Fe^{2+}$  et UV/US/ $Fe^{2+}$  est examinée. Toutes les expériences sont réalisées dans un réacteur à double enveloppe pour maintenir la température de la solution constante. Les UV sont fournies à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de basse pression (Oriol 6035, 15 mW/cm<sup>2</sup>) émettant à une longueur d'onde de 254 nm. La lampe UV est enfermée dans un tube en



quartz et immergée dans la solution aqueuse (Figure III.14).

Figure III.14. Schéma du montage expérimental.

#### III.2.8.1. Dégradation de BNN par les irradiations ultraviolettes (UV)

Les procédés photolytiques sont utilisés pour éliminer les polluants organiques grâce à leurs effets sur les réactions primaires telles que la photo-oxydation, photo-



ionisation, etc. Dans la littérature, l'élimination de BNN est examinée en utilisant le traitement ultrasonore seul [41]. L'objectif de ce travail est de combiner des procédés innovants d'oxydation pour l'élimination de BNN.

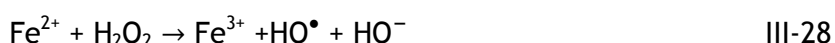
Une solution de 300 mL de BNN (30 mg/L) est irradiée à l'aide d'une lampe UV à vapeur de mercure de basse pression émettant à une longueur d'onde de 254 nm. Le réacteur est recouvert par du papier aluminium avant la mise sous tension de la lampe pour protéger l'utilisateur du rayonnement UV émis et éviter toute réaction impliquant la lumière du jour. La Figure III.15 présente la cinétique d'élimination de BNN par photolyse directe (UV à 254 nm). Cette figure montre que 60 % du colorant est éliminée après 50 minutes de photolyse. La photolyse directe provoque la dégradation de BNN à travers les réactions de photo-décomposition suivantes :



La cinétique de dégradation de BNN est lente par rapport au procédé sonolytique. Ceci peut être expliqué par le manque de photons dans la solution en raison de l'intensité de la couleur de la solution. Ainsi, une concentration élevée du colorant induit un effet de filtre interne et la solution devient imperméable aux irradiations UV [61].

#### III.8.2.2. Dégradation de BNN par le procédé UV/ Fe<sup>2+</sup>

L'efficacité de la photolyse directe de BNN peut être améliorée par l'ajout de Fe<sup>2+</sup> à la solution. Dans le but d'examiner l'effet de l'addition de Fe<sup>2+</sup> sur l'élimination de BNN par la photolyse directe, une solution de 30 mg/L de BNN est irradiée par les rayons ultraviolettes en présence de 15 mg/L de Fe<sup>2+</sup>. D'après la Figure III.15, la dégradation de BNN par le procédé UV/ Fe<sup>2+</sup> est achevée après 70 minutes de sonolyse. L'amélioration de la dégradation de BNN dans le système UV/Fe<sup>2+</sup> est due à l'oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> qui peut générer le peroxyde d'hydrogène ainsi que des radicaux hydroxyles (Réactions III-26 à III-29) [61]. L'augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une grande vitesse de dégradation du colorant (BNN).



III.8.2.3. Dégradation de BNN par le procédé US/UV/Fe<sup>2+</sup>

La production *in situ* des radicaux hydroxyles et de peroxyde d'hydrogène est un avantage de la sonochimie par rapport aux autres procédés innovants d'oxydation. Dans le but de combiner les différents procédés innovants pour l'élimination de BNN, une solution de 30 mg/L de colorant est irradiée en combinant trois procédés différents : US, UV, et US/UV/Fe<sup>2+</sup>. Le pH de la solution est ajusté à 3 pour éviter la formation d'hydroxyde de fer. Les irradiations ultrasonores sont générées à une fréquence de 585 kHz et les UV sont à 254 nm.

Les résultats de la Figure III.15 montrent qu'un rendement de 95% est obtenu par le procédé US/UV/Fe<sup>2+</sup> après seulement 20 minutes de traitement. La présence de Fe<sup>2+</sup> dans la solution accélère le traitement sonochimique par la réaction de Fe<sup>2+</sup> avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> généré à partir de la recombinaison du radical HO<sup>•</sup> durant l'effondrement de la bulle de cavitation.

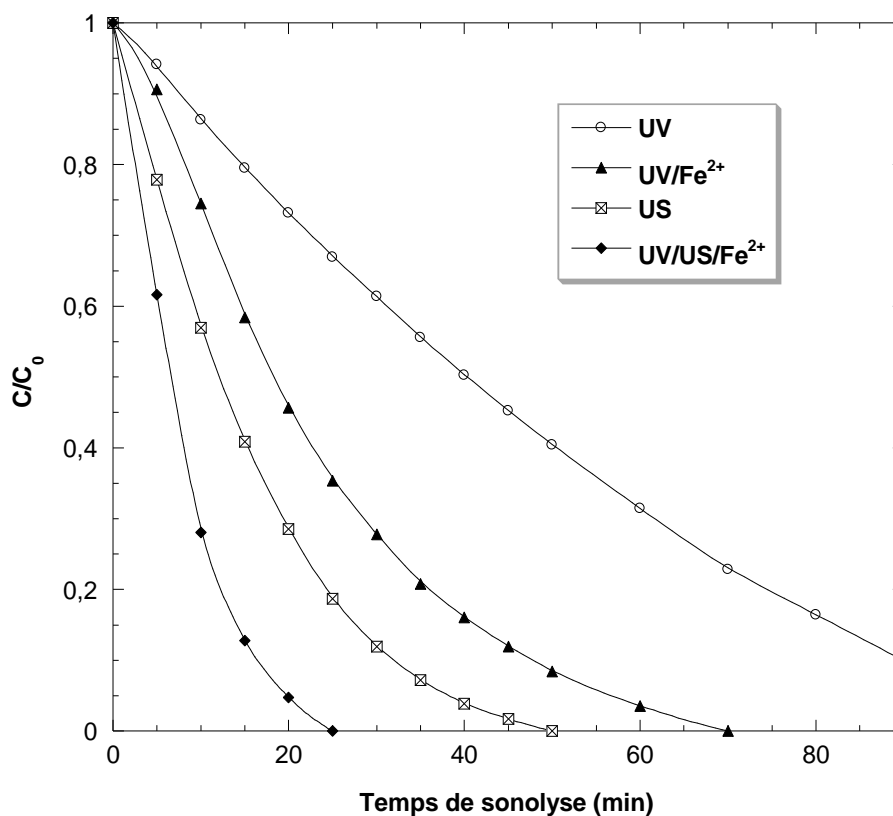


Figure III.15. Dégradation de BNN par des procédés innovants d'oxydation (conditions : volume : 300 mL, concentration initiale de BNN : 30 mg/L, température : 25 °C, pH : 3, fréquence : 585 kHz, Intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).

### Conclusion

L'objectif de ce travail était d'examiner l'élimination d'un colorant modèle, le bleu noir naphthol, par sonochimie ainsi que par d'autres procédés innovants d'oxydation.





L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, l'intensité acoustique, la fréquence des ultrasons, le pH et les gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN a été examiné.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination de BNN se déroule dans la solution et/ou à l'interface bulle-solution par la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Le pourcentage d'enlèvement de BNN diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Il a été aussi constaté que la vitesse initiale de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Un modèle de cinétique hétérogène basé sur un mécanisme de type Langmuir est appliqué pour décrire les données expérimentales. Le lissage parfait des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir montre que l'élimination sonochimique de BNN s'effectue dans la région interfaciale des bulles de cavitation par les radicaux hydroxyles.

L'effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique de BNN a été examiné. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de l'intensité acoustique engendre une amélioration importante de la dégradation sonochimique. La vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de 5,5 lorsque l'intensité acoustique passe de 0,44 à 3,58 W/cm<sup>2</sup>.

La fréquence est un facteur clé qui affecte le traitement ultrasonore. L'effet de la fréquence sur la dégradation de BNN, à différentes concentrations en colorant, a été examiné. L'augmentation de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz entraîne une diminution de la vitesse initiale de dégradation de 17 et 33 % respectivement. A hautes fréquences, les bulles ont un temps d'effondrement plus court, et dans ce cas, le système de réaction à l'intérieur de la bulle n'a pas assez de temps pour évoluer et ensuite convertir les molécules réactives en radicaux libres et atomes. Quelle que soit la fréquence ultrasonore utilisée, la vitesse initiale de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale de BNN.

L'élimination sonochimique de BNN est plus efficace en milieu très acide (pH 2). Les résultats obtenus montrent que, quelle que soit la concentration initiale de BNN, la vitesse initiale de dégradation diminue progressivement avec l'augmentation du pH dans la gamme 2 à 10. Le manque d'information sur le pKa de la molécule de BNN rend la prédiction de sa forme structurale (protonée ou ionique) plus complexe, et cela rend l'interprétation de l'effet du pH difficile.

La dégradation de BNN est considérablement intensifiée en présence d'argon. La vitesse initiale de dégradation obtenue en présence d'argon est 2,5 fois plus grande que



celle obtenue sous azote. Les gaz monoatomiques ont un coefficient polytropique plus grand que les gaz polyatomiques, et un grand coefficient polytropique peut entraîner des hautes températures dans la bulle lors de l'effondrement. La vitesse de production des HO• lors de l'effondrement de la bulle est dépendante de la quantité de N<sub>2</sub> piégée dans la bulle, et plus la concentration de N<sub>2</sub> est élevée, la vitesse de production des HO• lors de l'effondrement sera plus faible.

Le Fe<sup>2+</sup> et le Fe<sup>3+</sup> sont utilisés comme catalyseurs pour produire un excès de radicaux hydroxyles dans la solution. La dégradation est améliorée avec l'augmentation de la concentration de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> jusqu'à atteindre un maximum à 15 et 10 mg/L respectivement. L'effet intensifiant du fer sur la dégradation sonochimique de BNN suit l'ordre : Fe<sup>2+</sup> > Fe<sup>3+</sup>. L'amélioration de la dégradation sonochimique par l'addition de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> est due à la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la production des radicaux HO• par les procédés Fenton et Fenton-like respectivement.

L'élimination de BNN par les systèmes US, UV, UV/US, US/UV/Fe<sup>2+</sup>, US/Fe<sup>2+</sup> et UV/Fe<sup>2+</sup> a été examinée. Pour la photolyse directe, 60 % du colorant est éliminé après 50 minutes de photolyse. En présence de Fe<sup>2+</sup> dans la solution, l'efficacité de la photolyse directe de BNN est améliorée. Dans le but d'améliorer l'efficacité du traitement, le procédé US/UV/Fe<sup>2+</sup> a été examinée. L'élimination de BNN est achevée après 25 minutes de traitement.

Afin de vérifier s'il y a une oxydation complète de la molécule organique de départ (BNN), la mesure de la DCO au cours du traitement sonochimique a été effectuée. Quand la molécule de BNN est totalement détruite, un rendement d'enlèvement de la DCO de 23% seulement est obtenu. Tandis qu'après un temps d'irradiation plus long (90 minutes), une grande partie de la DCO initiale est éliminée. Les résultats obtenus soulignent le fait que, en plus de l'élimination de BNN, les ultrasons peuvent également éliminer efficacement les sous-produits de dégradation de BNN.



### Références bibliographiques

- [1] M.A. Browna, S. C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23 (1993) 249–324.
- [2] K. Klemola, J. Pearson, A. von Wright, J. Liesivuori, P. Lindström-Seppä, Evaluating the toxicity of reactive dyes and dyed fabrics with the Hepa-1 cytotoxicity test, *Autex Research Journal*, 7 (2007) 224–230.
- [3] X. Wang, Z. Yao, J. Wang, W. Guo, G. Li, Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 43-48.
- [4] S. Onder, M. Celebi, M. Altikatoglu, A. Hatipoglu, H. Kuzu, Decolorization of Naphthol Blue Black using the Horseradish Peroxidase, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 163 (2011) 433–443.
- [5] P.K. Malik, Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 113 (2004) 81–88.
- [6] H.Y. Shu, Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct blue 199 by processes of ozonation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and in sequence of ozonation with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, 133 (2006) 92–98.
- [7] M. Brik, B. Chamam, P. Schoberl, R. Braun, W. Fuchs, Effect of ozone, chlorine and hydrogen peroxide on the elimination of colour in treated textile wastewater by MBR, *Water Science & Technology*, 49 (2004) 299-303.
- [8] V. Vatanpour, N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, Electro-Fenton degradation of synthetic dye mixture: influence of intermediates, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (2009) 277–282.
- [9] J.M. Peralta-Hernández, C.A. Martínez-Huitle, J.L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19 (2009) 257–265.
- [10] G.N.P. Kumar, K.B. Sumangala, Decolorization of azo dye Red 3BN by bacteria, *Research Journal of Biological Sciences*, 1 (2012) 46–52.
- [11] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (2007) 73–84.



- [12] J.B. Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, Kinetics model for phenolic compound oxidation by Fenton reagent, *Chemosphere*, 45 (2001) 85–90.
- [13] K. Dutta, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, S. Mukhopadhyay, Chemical oxidation of C. I. Reactive Red 2 using Fenton-like reactions, *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (2002) 754–760.
- [14] H.J. Hsing, P.C. Chiang, E.E. Change, M.Y. Chen, The decolorization and mineralization of Acide Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 8–16.
- [15] N. Tripathy, R. Ahmad, J.E. Song, H.A. Ko, Y-B Hahn, G. Khang, Photocatalytic degradation of methyl orange dye by ZnO nanoneedle under UV irradiation, *Materials Letters*, 136 (2014) 171–174.
- [16] C. Pétrier, M.F Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 10514–10520.
- [17] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996) S163–S172.
- [18] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry*, 6 (2001) 91–109.
- [19] O. Hamdaoui, E. Nafferchoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous phase, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 981-987.
- [20] 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.
- [21] T.G. Leighton, *The acoustic Bubble*, Academic press, London, UK, 1994.
- [22] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E.J. Cline, Sonochemical hotspot, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1986) 5641-5642.
- [23] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1215-1249.
- [24] Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 4681-4715.



- [25] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic wastewater treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (1997) 295-300.
- [26] P. Kanthale, F. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry ( $H_2O_2$  yield) and bubble dynamics: frequency and power effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 143-150.
- [27] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and  $H_2O_2$  production, *Journal of Hazardous Materials*, 187 (2010) 1007-1014.
- [28] 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.
- [29] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art', *Ultrasonics*, 30 (1992) 40-42.
- [30] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of  $H_2O_2$  and organic peroxides in aqueous suspensions of  $TiO_2$ , ZnO, and desert sand, *Environmental Science & Technology*, 22 (1988) 798-806.
- [31] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis*, 14 (1986) 300-302.
- [32] N. L. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 1747-1750.
- [33] Data sheet of Naphthol blue black in *PubChem*, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=87560295>.
- [34] M.M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, P. Calle, ESR-spin trapping study on the sonochemistry of liquids in the presence of oxygen. Evidence for the superoxide radical anion formation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (2001) 17-22.
- [35] G.V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $HO^{\bullet}/O^{\bullet-}$ ) in Aqueous Solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 17 (1988) 513-886.
- [36] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of  $HO_2/O_2^{\bullet-}$  radicals in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 14 (1985) 1041-1100.



- [38] Supeno, P. Kruus, Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (2000) 109–113.
- [39] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, The effects of ultrasound on water in the presence of dissolved gases, *Canadian Journal of Chemistry*, 54 (1976) 1114-1120.
- [40] R. A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A mineralization by integrated Ultrasound-UV-Iron(II), *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 297–302.
- [41] S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup, Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye: Influence of parameters and effect of mineral ions, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12 (2015) 35–44.
- [42] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration OH radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 (2005) 255-262.
- [43] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 773–782.
- [44] A. Tauber, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (2000) 45-52.
- [45] R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 605-611.
- [46] F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Research*, 42 (2008) 4243-4248.
- [47] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Peñuel, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 440-446.
- [48] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 943-950.



- [49] Y.-Q. Gao, N.-Y. Gao, Y. Deng, J.-S. Gu, Y.-L. Gu, D. Zhang, Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 1401-1407.
- [50] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2014) 41-50.
- [51] M.A. Beckett, I. Hua, Impact of ultrasonic frequency on aqueous sonoluminescence and sonochemistry, *The Journal of Physical Chemistry*, 105 (2001) 3796- 3802.
- [52] J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation - A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 1-11.
- [53] K. Okitsu, T. Suzuki, N. Takenaka, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Acoustic multibubble cavitation in water: A new aspect of the effect of a rare gas atmosphere on bubble temperature and its relevance to sonochemistry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 20081-20084.
- [54] P.G.T. Fogg, W. Gerrard, Solubility of gases in liquids, *Chemical Engineering Science*, 46 (1991) 2967-3334.
- [55] R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A mineralization by integrated Ultrasound-UV-Iron(II), *Environmental Science & Technology*, 41 (2007) 297-302.
- [56] C. Minero, M. Licchiari, D. Vione, V. Maurino, Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of Methylene Blue in aqueous solution, *Environmental Science & Technology*, 39 (2005) 8936-8942.
- [57] Y. Dai, F. Li, F. Ge, F. Zhu, L. Wu, X. Yang, Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 1424-1429.
- [58] R. Chand, N.H. Ince, P. R. Gogate, D. H. Bremner, Phenol degradation using 20, 300, and 500 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals, *Separation and Purification Technology*, 67 (2009) 103-109.
- [59] X. Wang, Z. Yao, J. Wang, W. Guo, G. Li, Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 43-48.



[60] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 593-598.

[61] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 226-231.





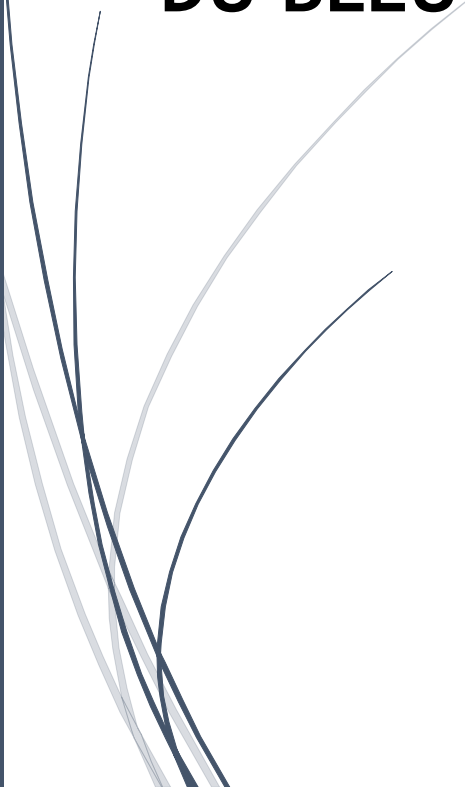
**CHAPITRE IV**

**EFFET DES SELS ET DES IONS**

**PERSULFATES SUR LA**

**DEGRADATION SONOCHIMIQUE**

**DU BLEU NOIR NAPHTOL**





## Introduction

Ces dernières années, des efforts concentrés ont été faits dans le but d'exploiter les effets positifs des réacteurs sonochimiques pour les applications de traitement [1,2]. La cavitation se réfère à la formation, la croissance puis l'effondrement de microcavités provoquant un mouvement très turbulent en milieu liquide avec des pressions autour de quelques milliers de bars et des températures allant jusqu'à quelques milliers de Kelvin [3]. Ces conditions sont extrêmement appropriées pour casser les liaisons chimiques des composés organiques complexes. Dans ces conditions, des radicaux hydroxyles sont formés et vont attaquer les molécules de polluants organiques. Spécialement en considérant les industries chimiques organiques, où les effluents peuvent contenir des polluants dangereux tels que les phénols, les colorants et les produits pharmaceutiques, il y a eu une grande attention de développer des programmes alternatifs de traitement qui permettraient d'atteindre les objectifs souhaités de traitement des effluents. La littérature rapporte diverses catégories de polluants qui pourraient être dégradés par ultrasons, celles-ci comprennent les colorants, les phénols, les substituts de phénols et les pesticides [6-12], etc. Mais les tendances de la dégradation et les mécanismes par lesquels les différents polluants peuvent être dégradés ne sont pas les mêmes.

La sonolyse seule n'est pas efficace dans certains cas et son effet peut être intensifié en utilisant certains additifs [13]. Les réactions sonochimiques peuvent se produire dans trois régions différentes : à l'intérieur de la bulle de cavitation, à l'interface bulle-liquide et enfin dans la solution. La dégradation sonolytique des composés organiques dans une solution aqueuse est effectuée par deux voies de réaction [14]. Tout d'abord, les composés volatils s'évaporent pendant le cycle d'expansion et se dégradent par la pyrolyse lors de l'effondrement de la bulle de cavitation. En second lieu, elle se produit par la réaction des radicaux hydroxyles avec le soluté adsorbé à l'interface de la bulle, dans la phase liquide et dans certains cas à l'intérieur de la bulle [15]. L'ampleur de l'oxydation dans la phase liquide est limitée par la quantité des radicaux hydroxyles qui diffusent dans la solution [16].

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'effet des sels et des ions persulfates sur la dégradation sonochimique d'un colorant acide, le bleu noir naphthol (BNN), en solution aqueuse à une fréquence ultrasonore de 585 kHz et une intensité acoustique de 3,58 W/cm<sup>2</sup>. L'influence de l'ajout de sels à faible et forte concentrations en colorant est examinée. Dans ce travail et pour la première fois, la décomposition des ions persulfates (PS) par sonolyse est mise en évidence. L'effet des paramètres opératoires sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates est examiné.



Enfin, l'abattement de la matière organique de la solution aqueuse de BNN en présence des ions persulfates est évalué par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

#### IV.1. Réactifs

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

- Bleu noir naphthol (abréviation : BNN ; C.I. Amido black 10B ; formule moléculaire :  $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_3S_2$  ; poids moléculaire : 616,49 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich. Les propriétés physico-chimiques de BNN ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le chapitre I (paragraphe I.1.4).
- Chlorure de sodium (pureté : 99,5% ; formule moléculaire : NaCl ; poids moléculaire : 58,44 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Sulfate de sodium (pureté : 99 % ; formule moléculaire :  $Na_2SO_4$  ; poids moléculaire : 142,02 g/mol) ; produit de Riedel de Haën.
- Acide sulfurique (pureté : 96-98% ; formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) ; produit de Prolabo.
- Hydroxyde de sodium (pureté : 99% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Dichromate de potassium (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $K_2Cr_2O_7$  ; poids moléculaire : 294,18 g/mol) ; produit de Fluka.
- Sulfate de mercure (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $HgSO_4$  ; poids moléculaire : 296,68 g/mol) ; produit de Merck.
- Sulfate d'argent (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $Ag_2SO_4$  ; poids moléculaire : 311,08 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Hydroxyde de Sodium (pureté : 99 % ; Formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Hydrogénocarbonate de sodium (pureté : 99-100 % ; formule moléculaire :  $NaHCO_3$  ; poids moléculaire : 84,01 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Nitrate de potassium (pureté : 99 % ; formule moléculaire :  $KNO_3$  ; poids moléculaire : 101,1 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.
- Persulfate de potassium (pureté : 99,99 % ; formule moléculaire :  $K_2S_2O_8$  ; poids moléculaire : 270,32 g/mol) ; produit de Sigma-Aldrich.



## IV.2. Effet de l'addition de sels sur la dégradation sonochimique de BNN

### IV.2.1. Effet de l'addition de chlorure de sodium

Comme les rejets industriels peuvent contenir une quantité importante de sels, il est important d'étudier l'impact de la présence de ces composés chimiques ioniques sur l'efficacité du traitement ultrasonore. L'influence de l'addition de NaCl (0,2-1 M) sur la dégradation sonolytique de BNN (5 mg/L) en solution aqueuse est examinée. Aussi, dans le but d'étudier l'effet de l'addition de NaCl sur la dégradation sonochimique pour une concentration élevée en colorant (30 mg/L de BNN), une série d'expériences est menée en variant la concentration de NaCl de 0,2 à 1 M.

Les Figures IV.1 (a et b) et IV.2 présentent l'effet de l'addition de NaCl sur la dégradation sonochimique de BNN. Les résultats de la Figure IV.1 montrent que la présence de NaCl dans la solution améliore la cinétique de dégradation de BNN. La plupart des réactions d'oxydation se produisent à l'interface bulle-solution. Les polluants présents dans cette région subissent une dégradation due à l'exposition aux radicaux libres. Le chlorure de sodium (NaCl) présent dans la solution pousse les molécules de BNN de la phase liquide vers l'interface [17]. L'augmentation de la concentration de BNN à l'interface bulle-solution entraîne une amélioration de la vitesse de dégradation.

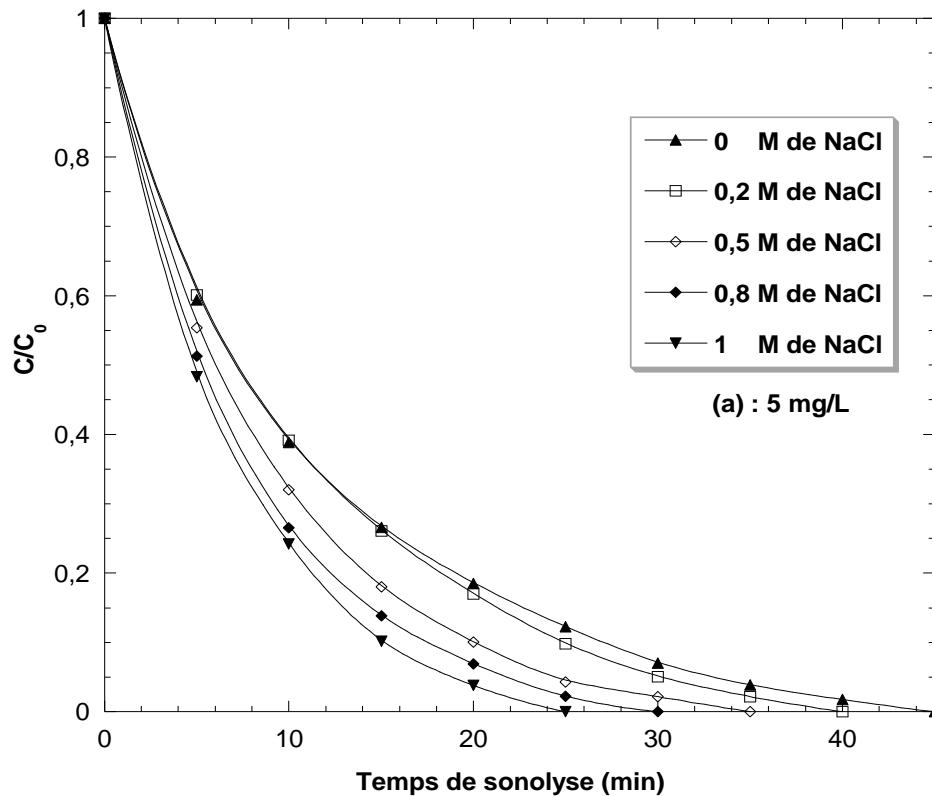
Afin de vérifier l'intensification de la dégradation sonochimique de BNN par l'addition de chlorure de sodium, plusieurs expériences d'élimination sonolytique sont réalisées pour deux concentrations en colorant (5 et 30 mg/L). Les résultats de la Figures IV.1 (b) montrent que même à une concentration élevée en colorant, la présence de NaCl dans la solution accélère la dégradation sonochimique. Comme la concentration des radicaux hydroxyles est remarquablement élevée à l'interface bulle-solution, dans le cas d'une concentration élevée en colorant, la probabilité d'attaque des molécules de BNN par les radicaux hydroxyles à l'interface bulle-solution augmente.

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 [18]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse de production des radicaux hydroxyles. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de NaCl engendre un « salting-out effect ». Les résultats de la Figure IV.2 montrent que l'augmentation de la concentration de NaCl dans la solution engendre une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de BNN quelle que soit la concentration du colorant.

Wang et al [19] ont rapporté des résultats similaires sur l'intensification de la dégradation du rouge brillant K-BR en présence de NaCl. Ils ont trouvé que les constantes



de vitesse de dégradation sonochimique étaient de  $1,24 \times 10^{-3}$ ,  $1,44 \times 10^{-3}$  et  $1,74 \times 10^{-3}$   $\text{min}^{-1}$  pour des concentrations en NaCl de 0,5, 1 et 1,5 mol/L respectivement. L'intensification de la dégradation sonolytique due à l'addition de chlorure de sodium dépend du type de polluant étudié. Mahamuni et al [20] ont indiqué que NaCl pousse le phénol vers l'interface bulle-solution et augmente la concentration du phénol dans la région interfaciale de la bulle, mais NaCl n'intervient dans aucune réaction chimique pour la dégradation du phénol.



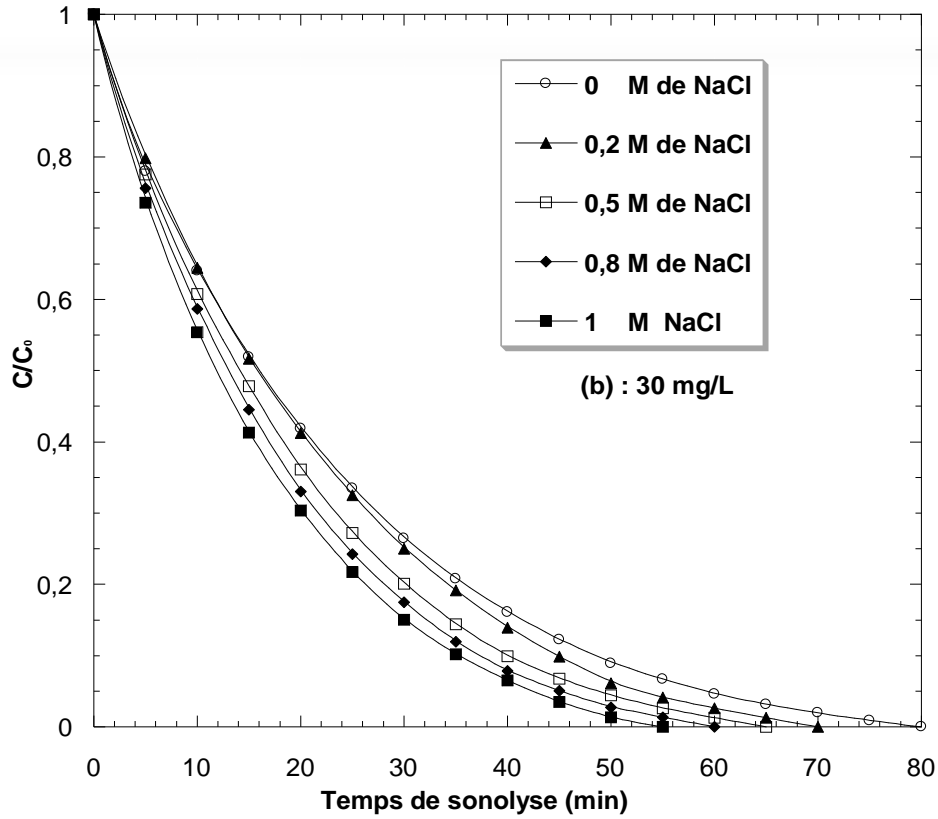


Figure IV.1 (a et b). Effet de l'ajout de NaCl sur la dégradation sonochimique de BNN (5 et 30 mg/L de BNN) (conditions : V : 300 mL, T :  $25 \pm 2$  °C, f : 585 kHz, Intensité acoustique :  $3,58$  W/cm<sup>2</sup>).

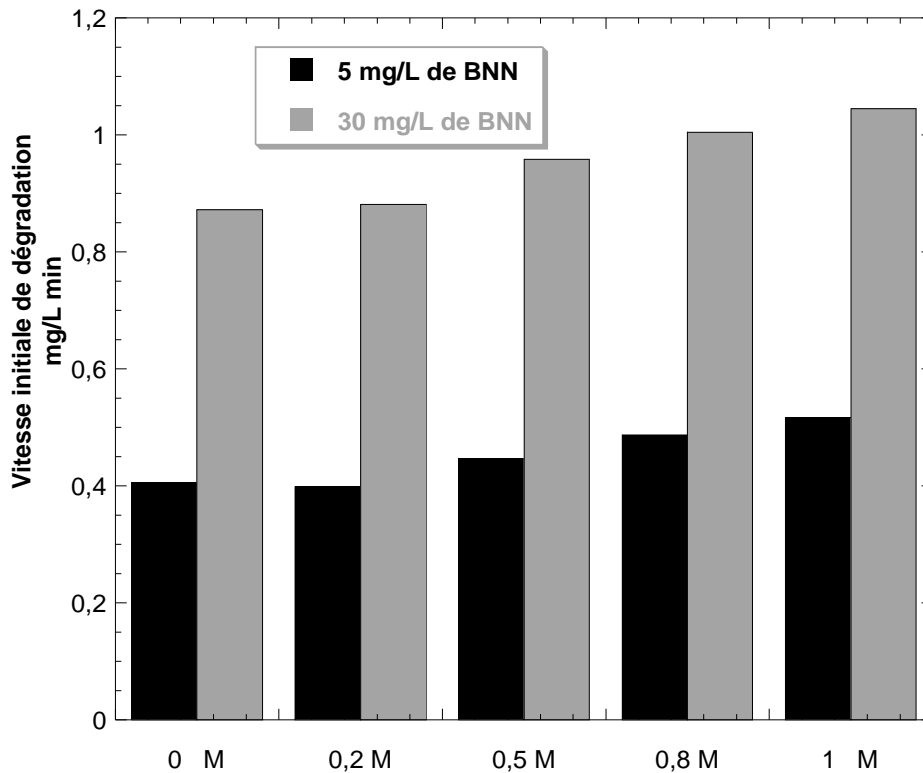


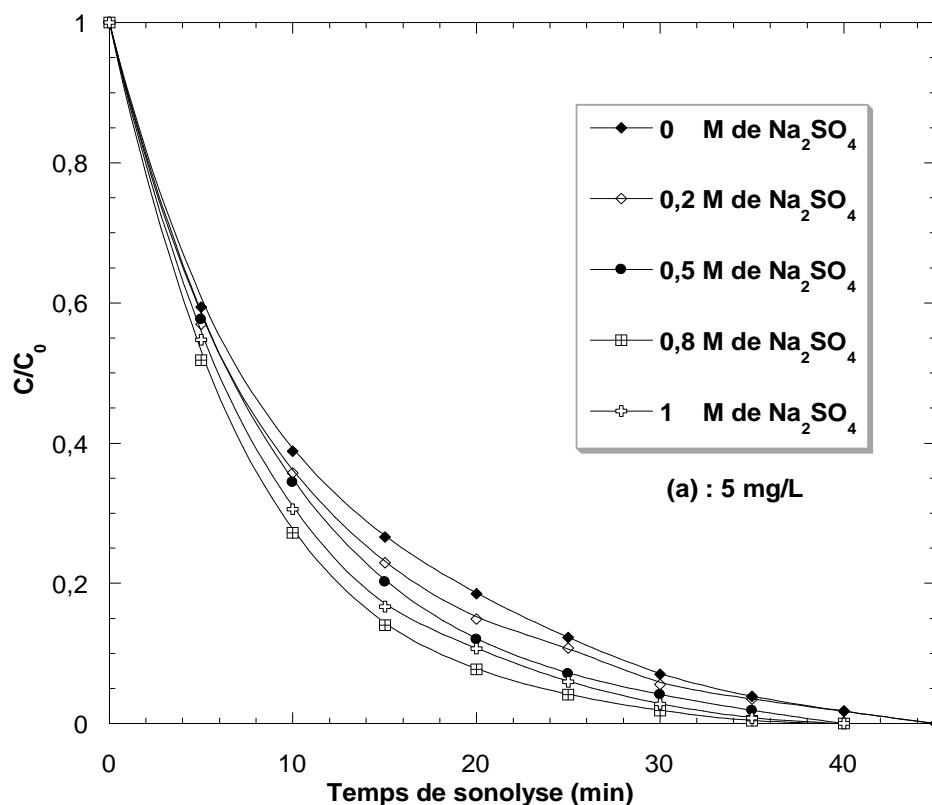


Figure IV.2. Effet de l'ajout de NaCl sur la vitesse initiale de dégradation de BNN (conditions :  $V$  : 300 mL :  $C_0$  : 5 et 30 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, Intensité acoustique :  $3,58$  W/cm<sup>2</sup>).

#### IV.2.2. Effet de l'addition de sulfate de sodium

Une série d'expérience est réalisée dans le but d'étudier l'effet de l'addition de sulfate de sodium en variant sa concentration de 0,2 à 1 M, à faible et forte concentrations en colorant (5 et 30 mg/L), sur l'élimination sonochimique de BNN. Les Figures IV.3 (a et b) et IV.4 présentent l'effet de l'addition de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la dégradation sonolytique de BNN. La présence de sulfate de sodium améliore le traitement ultrasonore et accélère l'élimination du colorant, sauf pour une concentration de 1 M en sel à forte concentration (30 mg/L) de BNN.

La Figure IV.4 présente l'effet de l'addition de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la vitesse initiale de dégradation pour deux concentrations en colorant. Pour 30 mg/L de BNN, la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jusqu'à atteindre un maximum à 0,8 M. La présence de sels dans la solution pousse les molécules de BNN vers l'interface bulle-solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. L'effet bénéfique de l'addition de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est plus prononcé pour la forte concentration en colorant. Pour la concentration élevée en colorant, la probabilité d'attaque des molécules de BNN par les radicaux hydroxyles augmente.



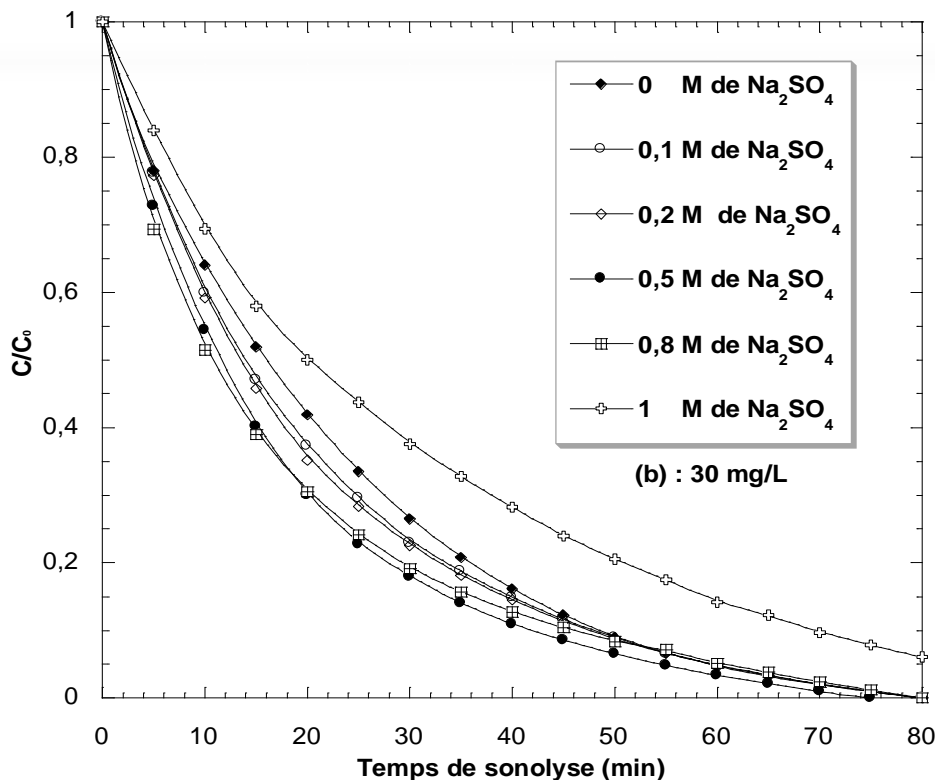


Figure IV.3 (a et b). Effet de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la dégradation sonochimique de BNN (5 et 30 mg/L de BNN) (conditions : V : 300 mL, T : 25 ± 2 °C, f : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).

D'après la Figure IV.4, la vitesse initiale de dégradation de BNN est proportionnelle à la concentration de sulfate de sodium au-dessous de 0,8 M. Pour une concentration en colorant de 30 mg/L, toute addition de sulfate de sodium au-dessus de 0,8 M fait ralentir la cinétique de dégradation de BNN. L'effet positif de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est faible par rapport à celui de NaCl. Ceci est vraisemblablement dû à la formation des radicaux Cl<sup>•</sup>, par réaction des ions chlorures avec les radicaux HO<sup>•</sup>, qui participent à la dégradation du polluant et engendrent des vitesses de décomposition élevées.



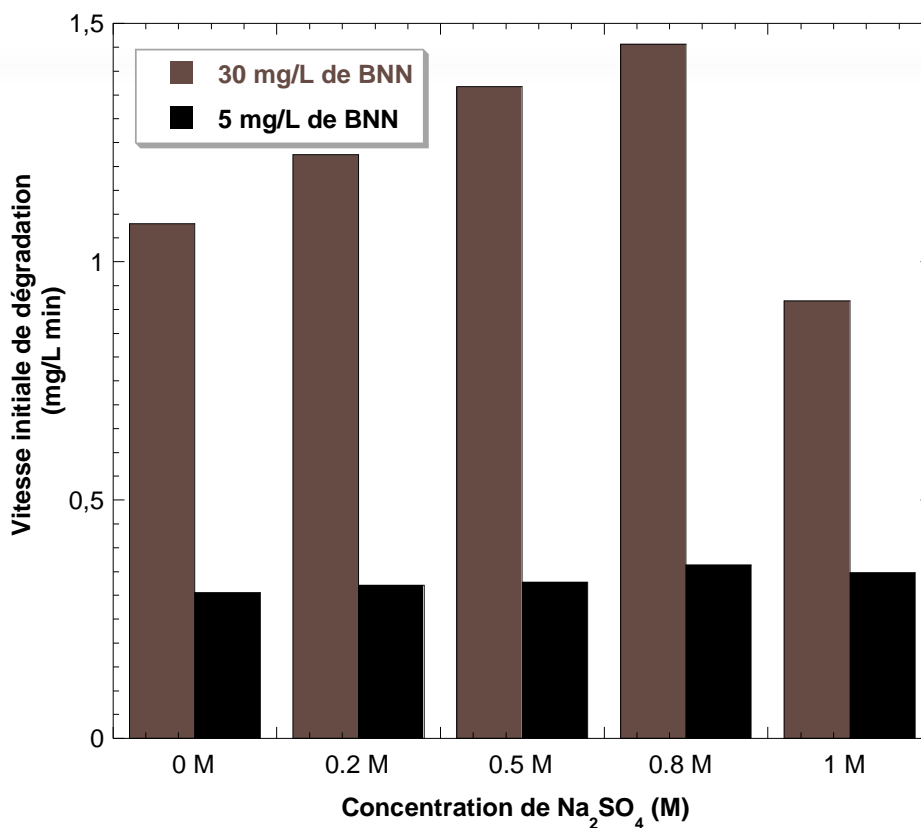


Figure IV.4. Effet de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la vitesse initiale de dégradation de BNN (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_0$  : 5 et 30 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ).

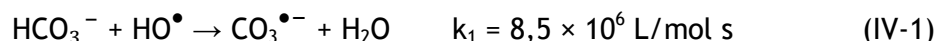
#### IV.2.3. Effet de l'addition des ions hydrogénocarbonates

L'effet de l'ajout des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de BNN en solution aqueuse est examiné. Toutes les expériences menées dans cette partie sont réalisées à pH 8,3, à une fréquence ultrasonore de 585 kHz et une intensité acoustique de  $3,58 \text{ W/cm}^2$ . La Figure IV.5 présente l'effet de l'addition des ions hydrogénocarbonates (0,01 à 1 M) sur la dégradation sonochimique de BNN. Cette figure montre que la dégradation sonochimique de BNN est significativement améliorée en présence des ions hydrogénocarbonates dans l'intervalle 0,01 à 0,2 M. Toute addition en ions hydrogénocarbonates au-dessus de 0,2 M engendre une inhibition du processus de dégradation. Les meilleures vitesses initiales de dégradation en présence des ions hydrogénocarbonates sont obtenues dans l'intervalle 0,01 à 0,05 M.

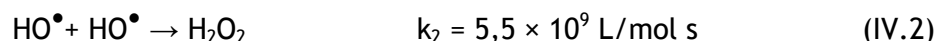
D'après la Réaction IV-1, la formation des radicaux carbonates suite à la réaction des radicaux hydroxyles avec les ions hydrogénocarbonates est la conséquence de l'amélioration de la dégradation sonochimique de BNN (5 mg/L) en solution aqueuse. Les



radicaux carbonates peuvent réagir plus efficacement avec les molécules de BNN dans la solution par rapport aux radicaux hydroxyles [21,22].



La présence de sels peut augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la solution et diminue la tension de vapeur du liquide [23]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse de dégradation de BNN. L'amélioration de la vitesse de dégradation observée à faible concentration en colorant (5 mg/L) et pour les faibles concentrations en ions hydrogénocarbonates devrait impliquer la formation du radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) produit par la réaction des ions hydrogénocarbonates avec les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  à la surface de la bulle (Réaction IV-1) [21,24]. La combinaison des radicaux hydroxyles pour donner du peroxyde d'hydrogène (Réaction IV-2) est dominante lorsque la concentration de BNN est faible, mais en présence des ions hydrogénocarbonates, la formation du radical  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  minimise cette réaction de combinaison [21].



Afin de vérifier l'intensification de la dégradation sonochimique de BNN à faible concentration (5 mg/L) par l'addition des ions hydrogénocarbonates, différentes manipulations de dégradation sonochimique sont réalisées à pH 8,3 en utilisant une forte concentration en colorant (30 mg/L). La Figure IV.6 présente l'effet de l'addition des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique pour une concentration élevée en colorant (30 mg/L). L'ajout des ions hydrogénocarbonates à la solution de BNN (30 mg/L) fait ralentir la dégradation sonochimique de BNN et sa présence ne présente aucun effet positif sur le processus de dégradation de BNN quelle que soit la quantité ajoutée à la solution. L'effet positif des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation de BNN en solution aqueuse n'est observé que pour la faible concentration en colorant.

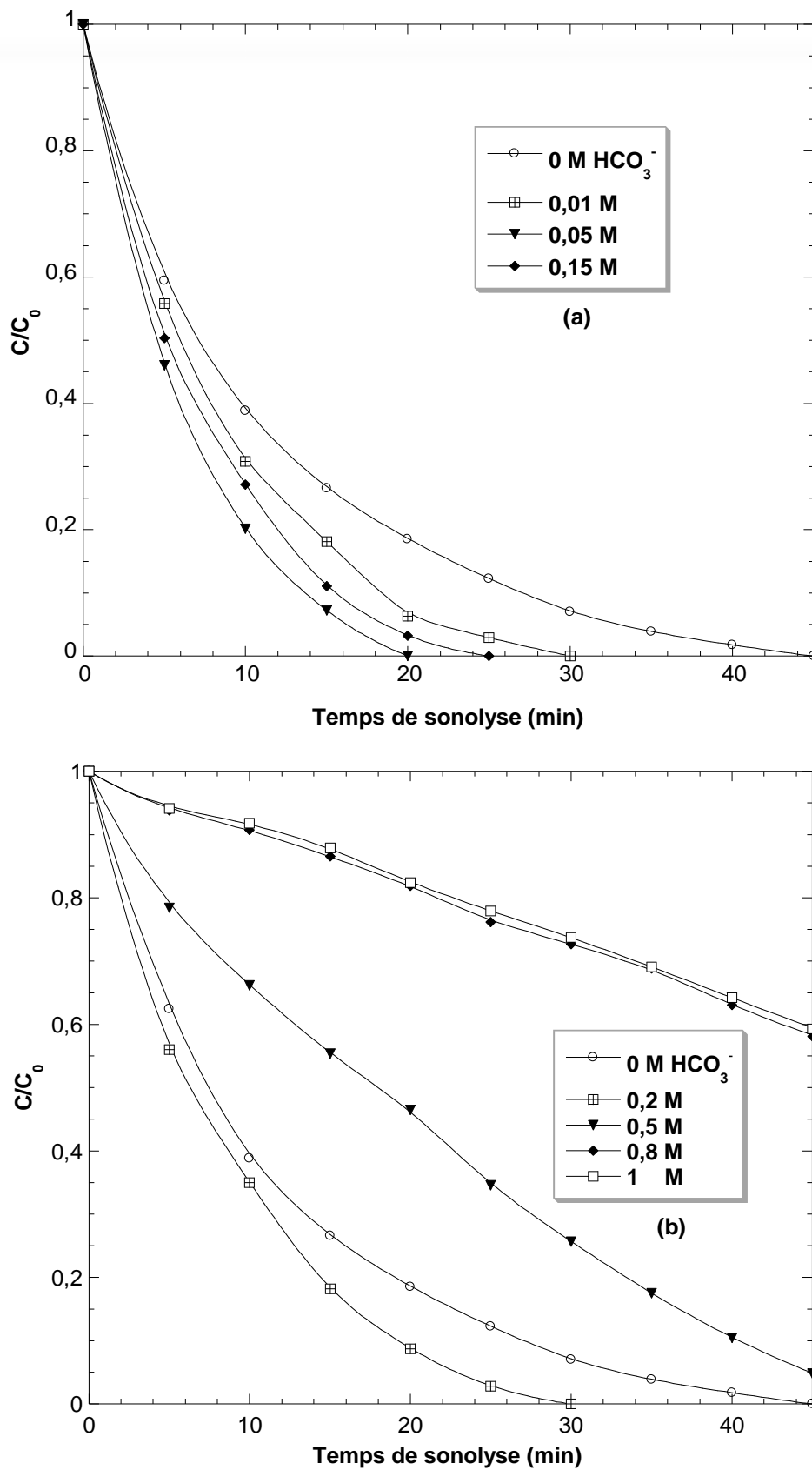
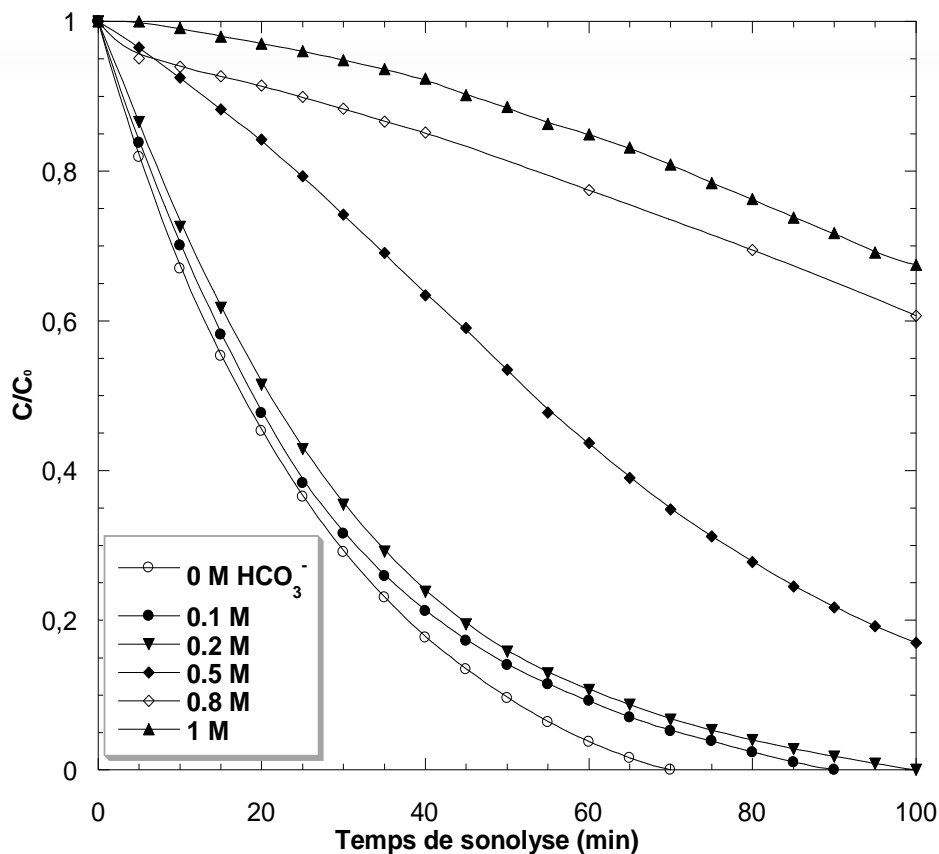


Figure IV.5 (a et b). Effet de l'ajout de  $\text{HCO}_3^-$  sur la dégradation de BNN (conditions : V : 300 mL,  $C_0$  : 5 mg/L, T :  $25 \pm 2$  °C, f : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ).



**Figure IV.6.** Effet de l'ajout de  $\text{HCO}_3^-$  sur la cinétique de dégradation de BNN (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_0$  : 30 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ).

A forte concentration en colorant, l'effet négatif de l'ajout des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de BNN peut être attribué à la faible formation des radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  [21, 25]. Dans ce cas, les radicaux hydroxyles générés dans la bulle et qui peuvent diffuser dans la solution sont piégés par les molécules de BNN à l'interface de la bulle de cavitation [21,25]. Les résultats obtenus concernant l'amélioration de la dégradation sonochimique de BNN (5mg/L) en présence des ions hydrogénocarbonates sont semblables à ceux de Minero et al [21], Pétrier et al [24] et Merouani et al [25].

La Figure IV.7 montre la variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration des ions hydrogénocarbonates pour deux concentrations en colorant (5 et 30 mg/L). L'examen de l'addition des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de BNN à faible et forte concentrations en colorant nous a aidé à conclure que l'effet positif de l'ajout de  $\text{HCO}_3^-$  dépend fortement de la concentration initiale du



colorant. Plus la concentration de BNN est faible, plus l'effet intensifiant des ions hydrogénocarbonates est remarquablement important.

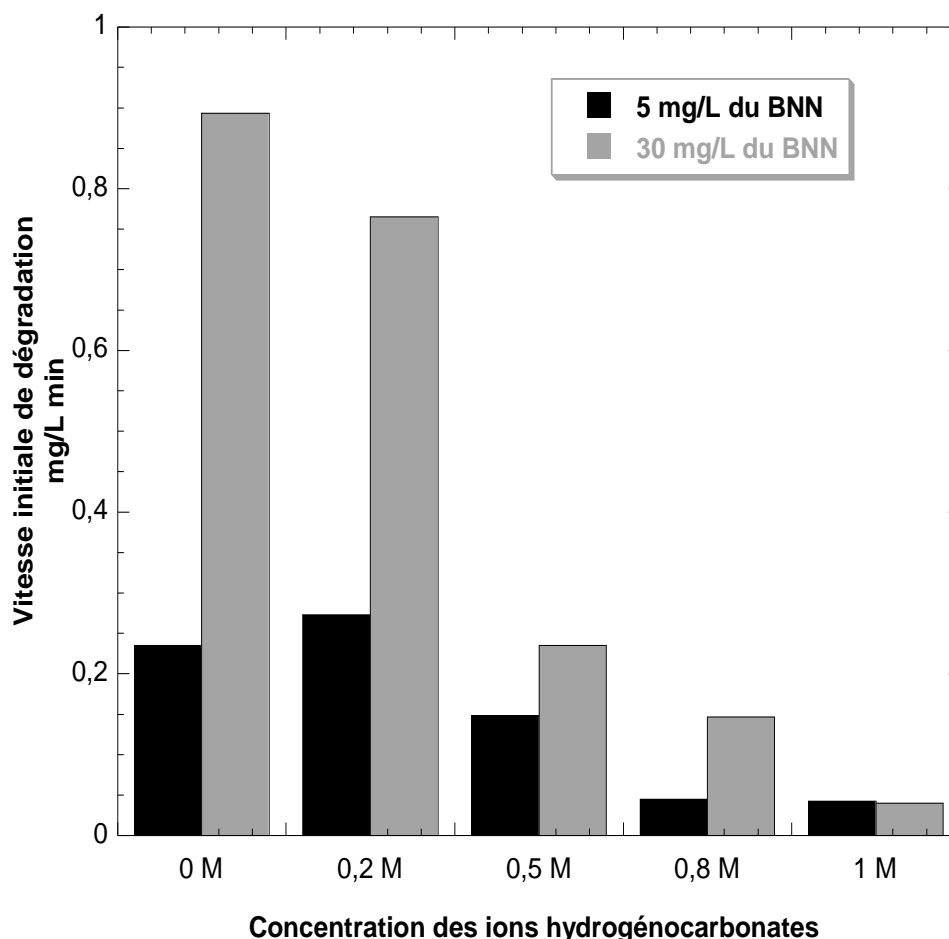


Figure IV.7. Evolution de la vitesse initiale de dégradation de BNN en fonction de la concentration des ions hydrogénocarbonates (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_0$  : 5 et 30 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58$  W/cm<sup>2</sup>).

#### IV.2.4. Effet de l'addition des ions nitrates

Le nitrate de potassium est listé comme un conservateur et fixateur de la couleur au standard international du *Codex Alimentarius* (programme commun de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO)) [26]. L'effet de l'ajout de 0,1 à 1 M de  $KNO_3$  sur l'élimination sonolytique de BNN (5 et 30 mg/L) est présenté sur les Figures IV.8 (a et b) et IV.9. La



présence des ions nitrates dans la solution du colorant améliore légèrement la dégradation sonochimique de BNN.

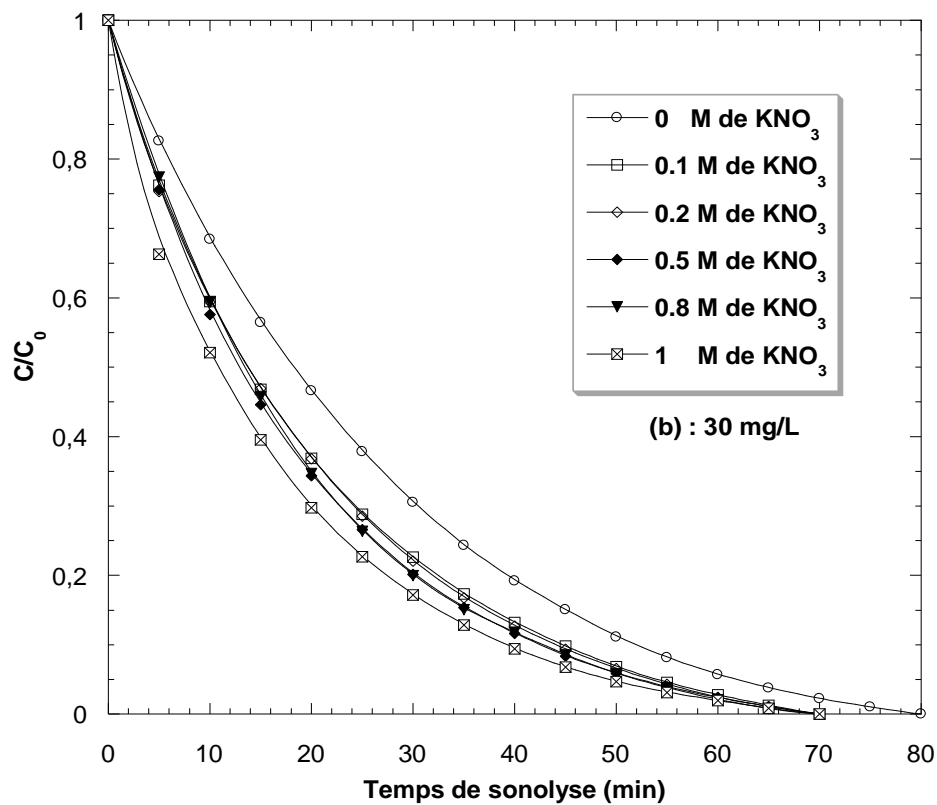
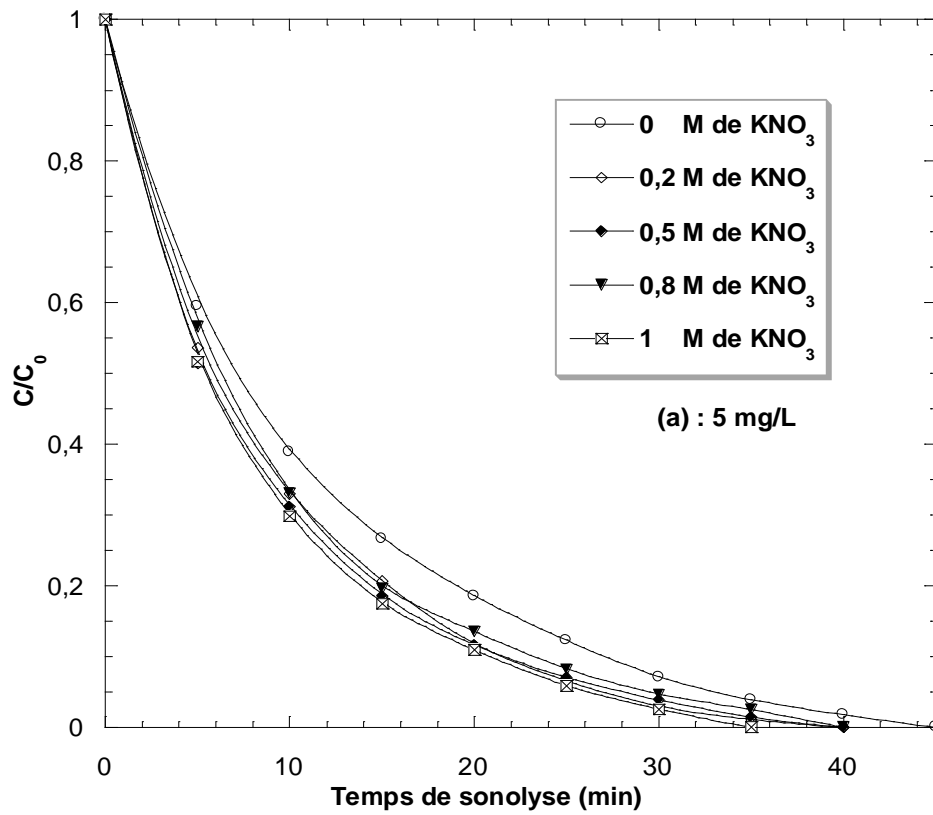




Figure IV.8 (a et b). Effet de l'addition de nitrate de potassium sur la dégradation sonochimique de BNN (conditions :  $V$  : 300 mL,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58$  W/cm<sup>2</sup>).

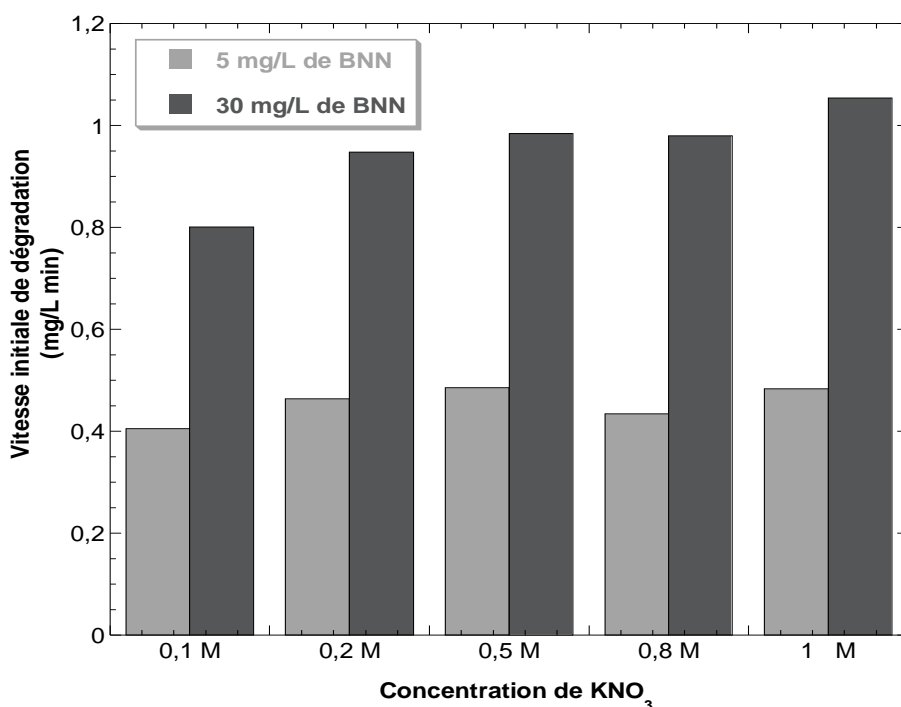


Figure IV.9. Effet du nitrate de potassium sur la vitesse initiale de dégradation du colorant (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_0$  : 5 et 30 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58$  W/cm<sup>2</sup>).

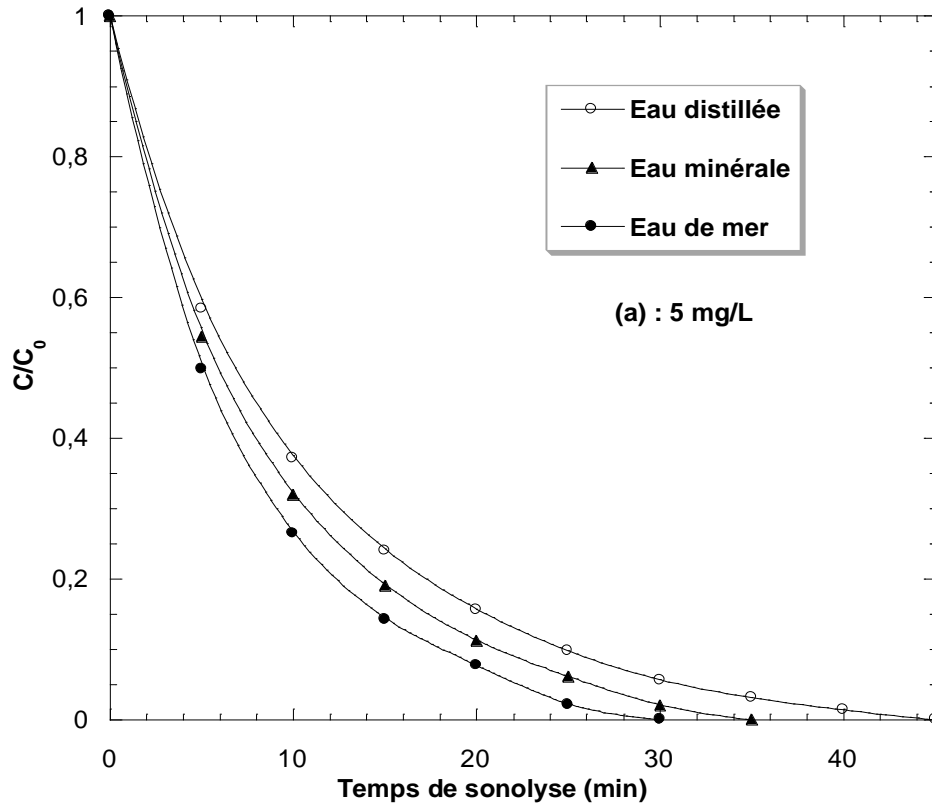
### IV.3. Dégradation sonochimique de BNN dans des matrices naturelles

Afin d'enrichir et de valider les résultats obtenus sur l'influence de l'ajout de sels sur l'élimination de BNN, des expériences de dégradation sont menées en utilisant des matrices naturelles complexes. La dégradation sonochimique de BNN (5 mg/L) est étudiée dans une eau minérale naturelle et une eau de mer. Les principales caractéristiques de l'eau minérale naturelle Batna sont : pH 6,9,  $Ca^{2+}$  = 59 mg/L,  $Mg^{2+}$  = 45 mg/L,  $Na^+$  = 15 mg/L,  $K^+$  = 2 mg/L,  $Cl^-$  = 22 mg/L,  $SO_4^{2-}$  = 40 mg/L,  $HCO_3^-$  = 378,2 mg/L,  $NO_3^-$  = 0 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV.10 (a-f) et IV.11. Ces figures montrent une amélioration significative de la dégradation de BNN dans les eaux naturelles (minérale et de mer) par rapport à celle observée dans l'eau distillée. Ceci montre que le traitement ultrasonore reste efficace même dans des matrices naturelles complexes.

La présence de sels dans la solution peut augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la solution et diminue la tension de vapeur du liquide [18]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse de dégradation. D'autre part, il semble que certains anions tels



que les hydrogénocarbonates, les sulfates et les chlorures peuvent produire, par réaction avec les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , des radicaux tels que  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{Cl}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  qui participent à la dégradation et accélèrent le traitement sonochimique.





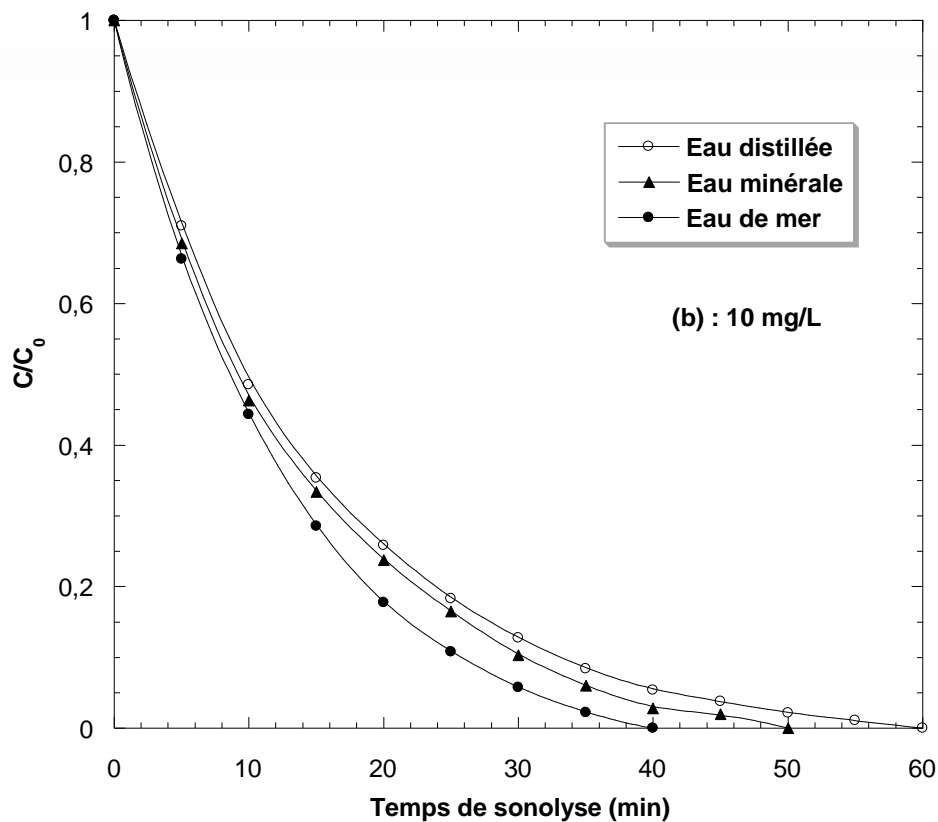
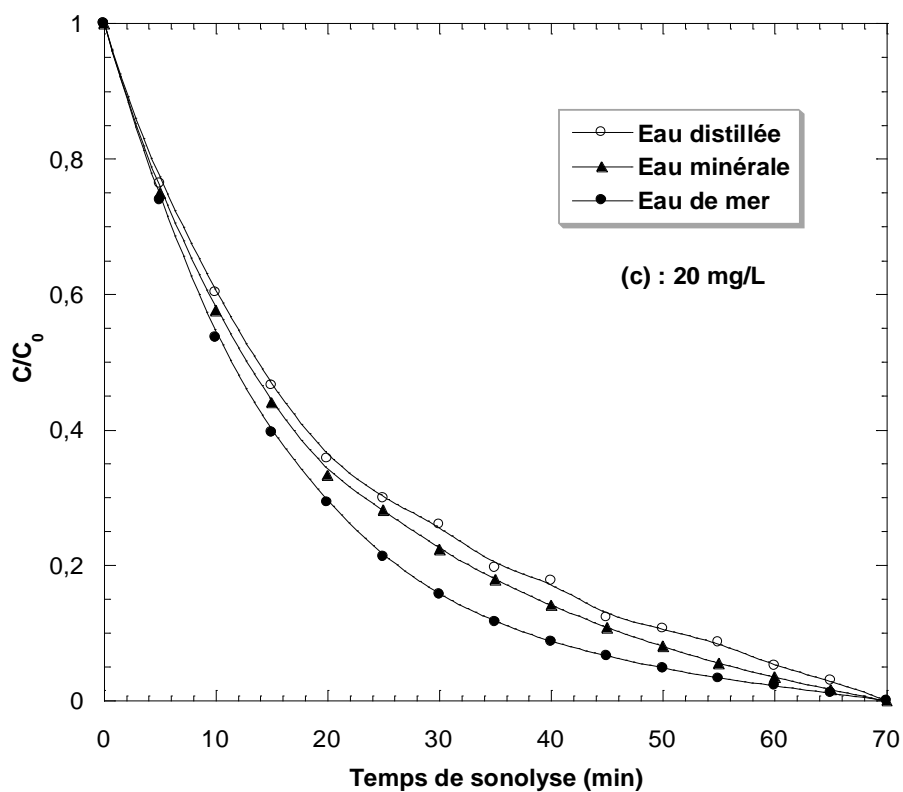


Figure IV.10 (a et b). Dégradation sonochimique de BNN dans des matrices naturelles complexes (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_{0\text{BNN}}$  : 5 et 10 mg/L, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).



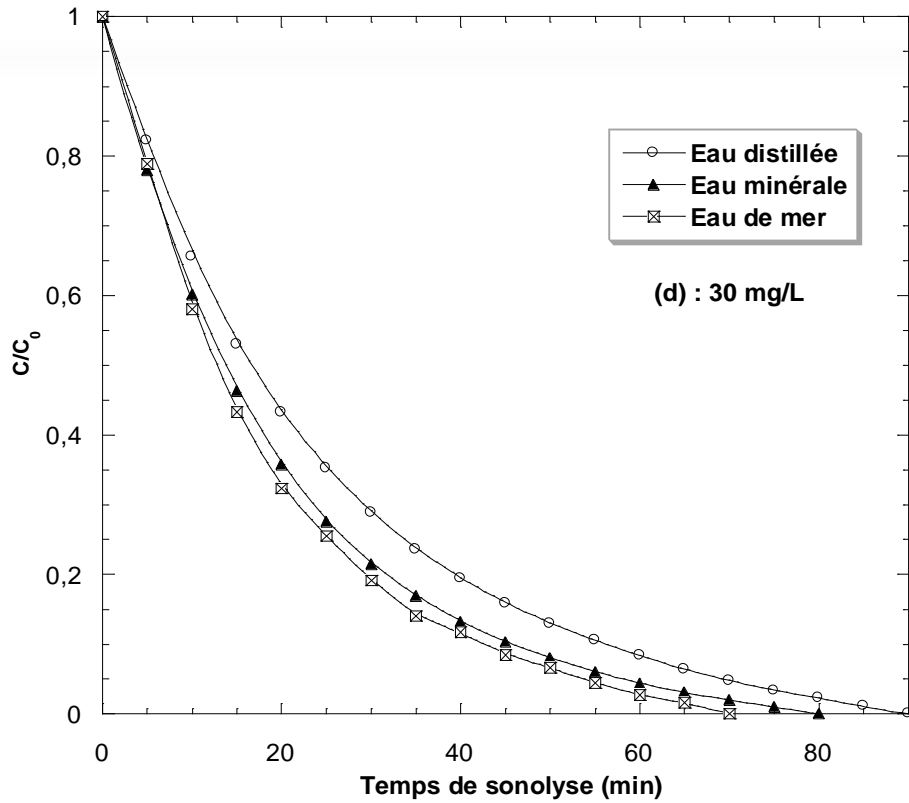


Figure IV.10 (c et d). Dégradation sonochimique de BNN (20 et 30 mg/L) dans des matrices naturelles complexes (conditions :  $V : 300 \text{ mL}$ , fréquence : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ).

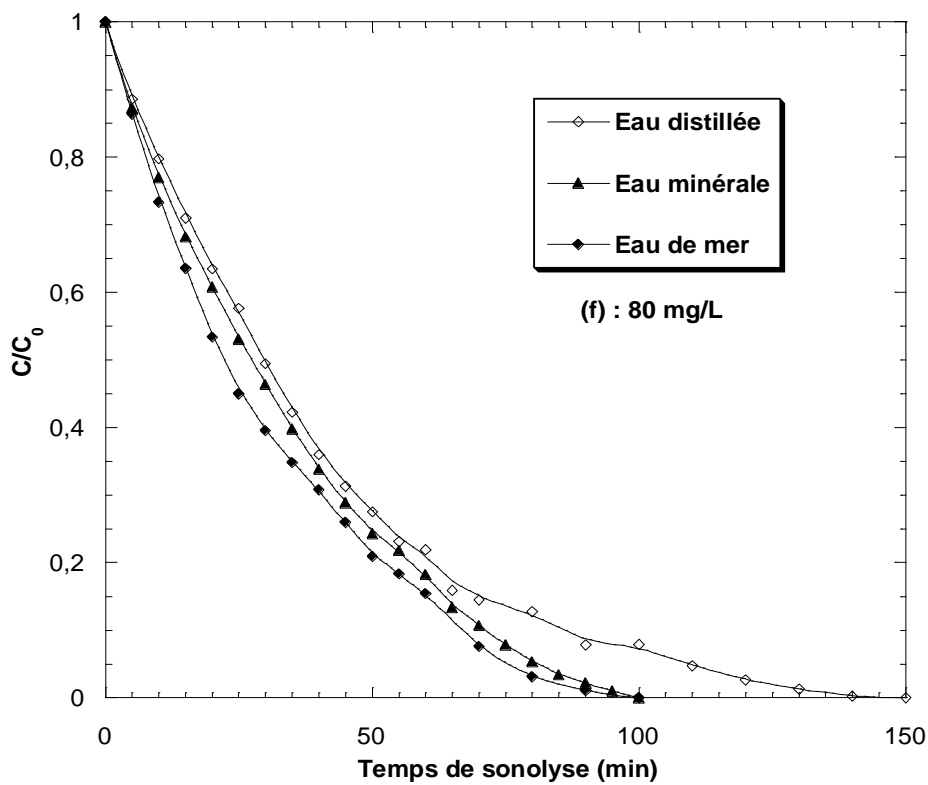
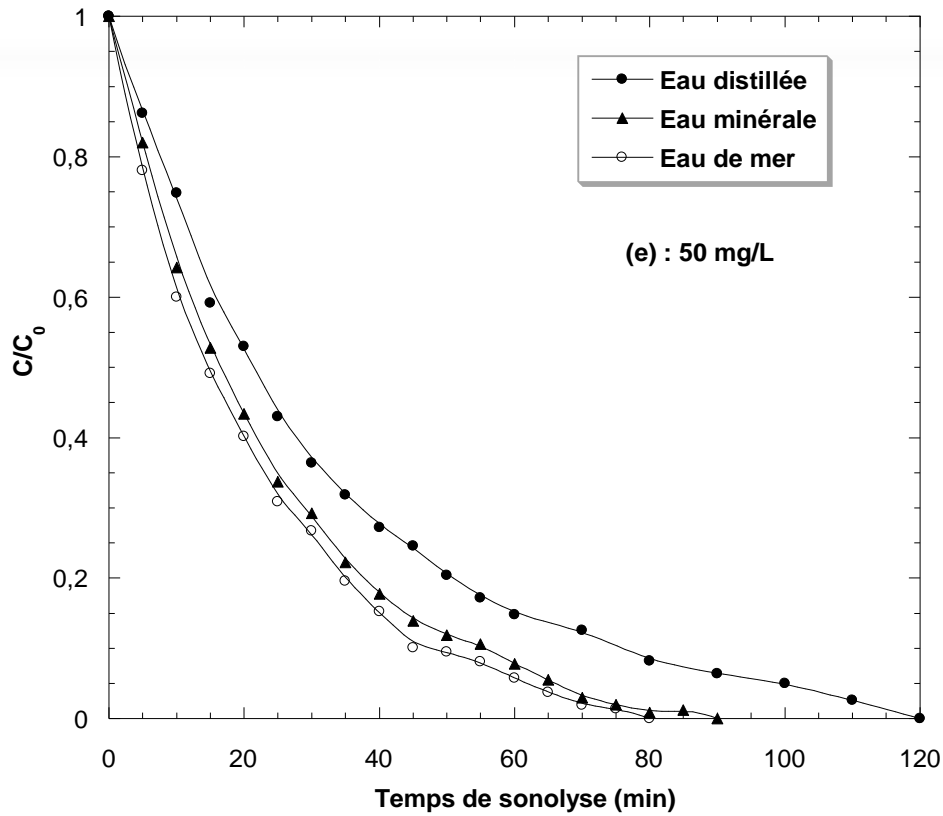


Figure IV.10 (e et f). Dégradation sonochimique de BNN (50 et 80 mg/L) dans des matrices naturelles complexes (conditions : V : 300 mL, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>).



Dans les effluents aqueux, les polluants se trouvent à différentes concentrations en polluant. Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du colorant présent dans les matrices naturelles complexes sur la dégradation sonochimique de BNN, une série d'expérience est menée en variant la concentration de BNN de 5 jusqu'à 80 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV.10 (a, b, c, d, e et f) et IV.11. Ces figures montrent que la dégradation de BNN est améliorée dans les matrices complexes. L'effet positif des matrices complexes augmente avec l'accroissement de la concentration du colorant. Dans ce travail, l'étude de la dégradation sonochimique de BNN dans des matrices complexes et pour différentes concentrations en colorant est une approche inédite et elle n'a jamais été étudiée auparavant.

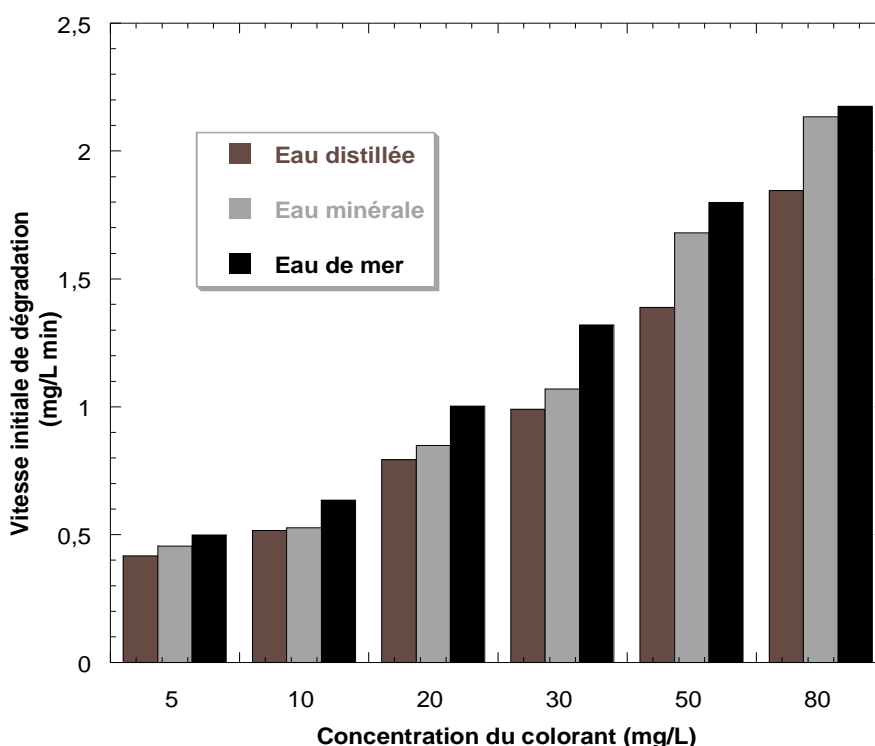


Figure IV.11. Effet de la concentration initiale du colorant sur la vitesse initiale de dégradation de BNN dans des matrices complexes (*conditions : V : 300 mL, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>*).

#### IV.4. Effet des ions persulfates sur la dégradation sonochimique de BNN

##### IV.4.1. Activation des ions persulfates par ultrasons

Au cours des dernières années, les radicaux sulfates produits par les différents procédés d'oxydation avancés (POA) se sont révélés être des techniques très prometteuses pour le traitement des polluants réfractaires [27]. Générés à partir des ions persulfates, les radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) ont un potentiel d'oxydo-réduction élevé (2,6 V) comparable à celui des radicaux hydroxyles (2,8 V). Par conséquent, ils peuvent oxyder les colorants



azoïques en petites molécules [28]. En général, les ions persulfates peuvent être activés par plusieurs techniques telles que la chaleur, les UV, les métaux de transition et les ultrasons [27].

Dans ce travail, la décomposition des ions persulfates par ultrasons à une fréquence de 585 kHz et une intensité acoustique de  $3,58 \text{ W/cm}^2$  est examinée. Le dosage des ions persulfates est effectué en utilisant la méthode colorimétrique proposée par Villegas et al [29]. Cette méthode est basée sur la décoloration du bleu alcian (250 mg/L) suivie par spectrophotométrie à 615 nm. Une aliquote de 5 mL de la solution de bleu alcian est mélangée avec 5 mL de la solution de persulfate de potassium irradiée (500 mg/L) et le mélange est laissé pendant 2 heures. Le mélange est dilué à 20 mL avec de l'eau distillée et la décoloration du bleu alcian est mesurée à 615 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.12. Cette figure montre que les ions persulfates peuvent être activés par ultrasons. Après avoir confirmé l'activation des ions persulfates par les irradiations ultrasonores, une série d'expérience est menée pour examiner l'effet des paramètres opératoires sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates.

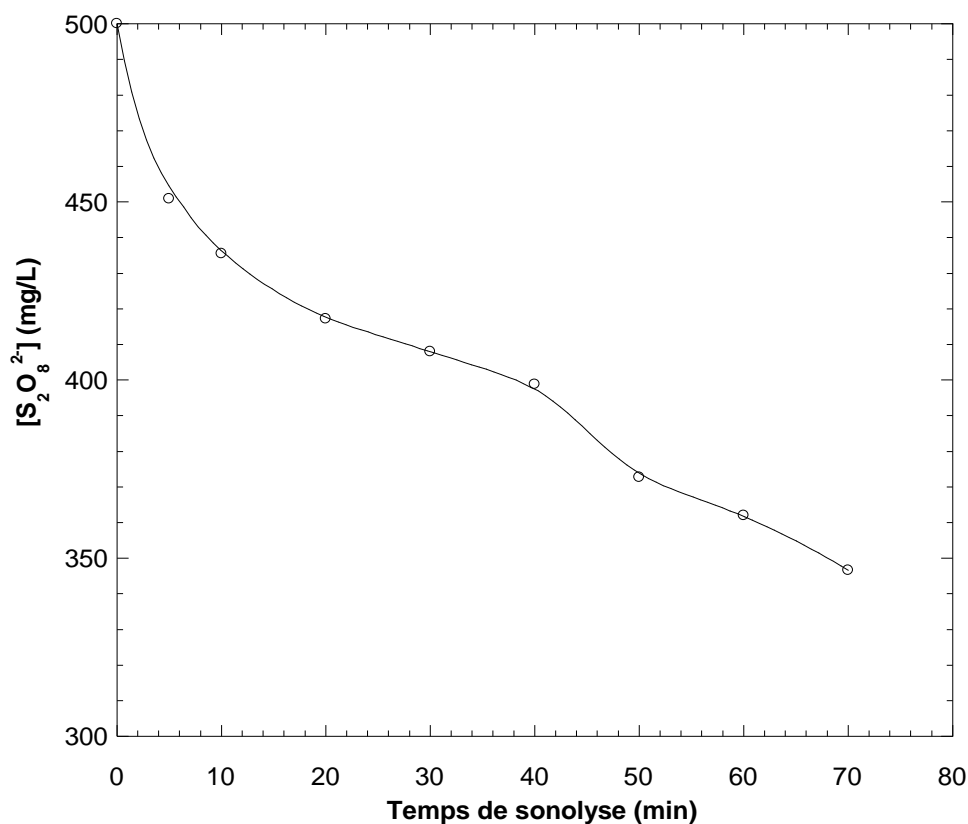




Figure IV.12. Evolution de la concentration des ions persulfates en fonction du temps de sonolyse (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_0$  : 500 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58$  W/cm<sup>2</sup>).

#### IV.4.2. Effet de la concentration des ions persulfates

L'effet de la concentration des ions persulfates sur la dégradation sonochimique de BNN est examiné. La Figure IV.13 présente l'effet de l'addition des ions persulfates (100 à 9000 mg/L) sur la dégradation sonochimique de BNN à 585 kHz. La meilleure vitesse de dégradation est obtenue pour une concentration en ions persulfates de 1000 mg/L. Toute addition au-dessus de cette concentration n'a pas d'effet notable sur la dégradation sonochimique de BNN. L'amélioration de la cinétique de dégradation sonochimique de BNN est due à la décomposition des ions persulfates et la génération des radicaux sulfates qui participent à la dégradation de BNN.

Des expérimentations de dégradation de BNN (5 mg/L) ont également été conduites à la température ambiante (25 °C) en l'absence d'ultrasons (par simple agitation) en utilisant des concentrations des ions persulfates de 500 et 1000 mg/L. Les résultats obtenus (Figure IV.13) révèle que les ions persulfates seuls ne peuvent pas dégrader le colorant et confirment que les ions persulfates peuvent se décomposer en radicaux sulfates par ultrasons. Enfin, parmi les différentes concentrations des ions persulfates employées, il semble que les cinétiques de dégradation pour 500 et 1000 mg/L sont presque identiques et par conséquent la suite des expérimentations sera conduite en utilisant une concentration des ions persulfates de 500 mg/L.

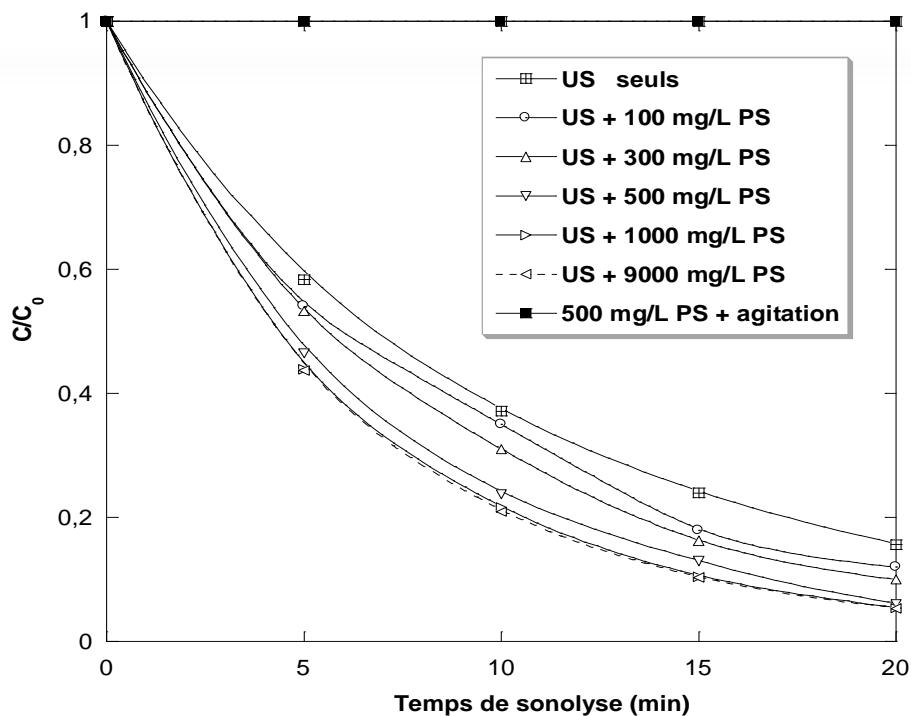


Figure IV.13. Effet des ions persulfates sur la cinétique de dégradation sonochimique de BNN (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_0$  : 5 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C,  $f$  : 585 kHz, intensité acoustique :  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ).

#### IV.4.3. Effet de l'intensité acoustique

Les Figures IV.14 et IV.15 présentent l'effet de l'intensité acoustique ( $0,44$  à  $3,58 \text{ W/cm}^2$ ) sur la dégradation sonochimique de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates. D'après ces Figures, la dégradation sonolytique de BNN est significativement améliorée avec l'augmentation de l'intensité acoustique. En l'absence des ions persulfates, la vitesse initiale de dégradation augmente de  $0,108$  à  $0,318$  et  $0,416 \text{ mg/L min}$  lorsque l'intensité acoustique passe de  $0,44$  à  $1,72$  et  $3,58 \text{ W/cm}^2$  respectivement. Les ions persulfates engendrent une augmentation de la vitesse initiale de dégradation par un facteur de  $2,44$ ,  $1,41$  et  $1,28$  pour des intensités acoustiques de  $0,44$ ,  $1,72$  et  $3,58 \text{ W/cm}^2$  respectivement. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu à faible intensité acoustique, ce qui présente un grand avantage économique. La vitesse initiale de dégradation pour une intensité acoustique de  $0,44 \text{ W/cm}^2$  en présence des ions persulfates est comparable à celle obtenue pour  $3,58 \text{ W/cm}^2$  en l'absence des ions persulfates.

Pour pouvoir interpréter ces résultats, des mesures expérimentales et théoriques des rendements des précurseurs des radicaux sulfates ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$  et de la chaleur) sont effectuées et les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV.1.



Tableau IV.1. Vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mesurée), température maximale de la bulle (T<sub>max</sub>) et vitesses de production de HO• et H• en fonction de l'intensité acoustique.

Intensité acoustique (W/cm <sup>2</sup> )	Vitesse mesurée	Vitesse estimée			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μM/min)	•OH (10 <sup>-8</sup> L/mol s)	H• (10 <sup>-8</sup> L/mol s)	Σ(•OH+ H•) (10 <sup>-8</sup> L/mol s)	T <sub>max</sub> (K)
0,44	0,73	2,07	~ 0	2,07	1147
1,72	2,08	6,80	0,12	6,92	2950
3,58	4,60	14,87	5,47	20,34	4140

L'effet positif d'une intensité acoustique élevée sur la dégradation sonochimique des polluants organiques en l'absence des ions persulfates est bien connu [39-41] et a été confirmé par les rendements élevés de formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tableau IV.1), ce qui reflète une concentration élevée des radicaux hydroxyles dans la solution. D'après le Tableau IV.1, la vitesse globale de production de HO• et H• (Σ •OH+ H•) pour 3,58 W/cm<sup>2</sup> est presque 3 et 10 fois supérieure à celles observée pour 1,72 et 0,44 W/cm<sup>2</sup> respectivement. Par conséquent, la température maximale interne de la bulle augmente par un facteur de 3,6 (de 1147 à 4140 K) lorsque l'intensité acoustique passe de 0,44 à 3,58 W/cm<sup>2</sup>, ce qui montre que la chaleur dissipée par les bulles est plus importante aux intensités acoustiques élevées.

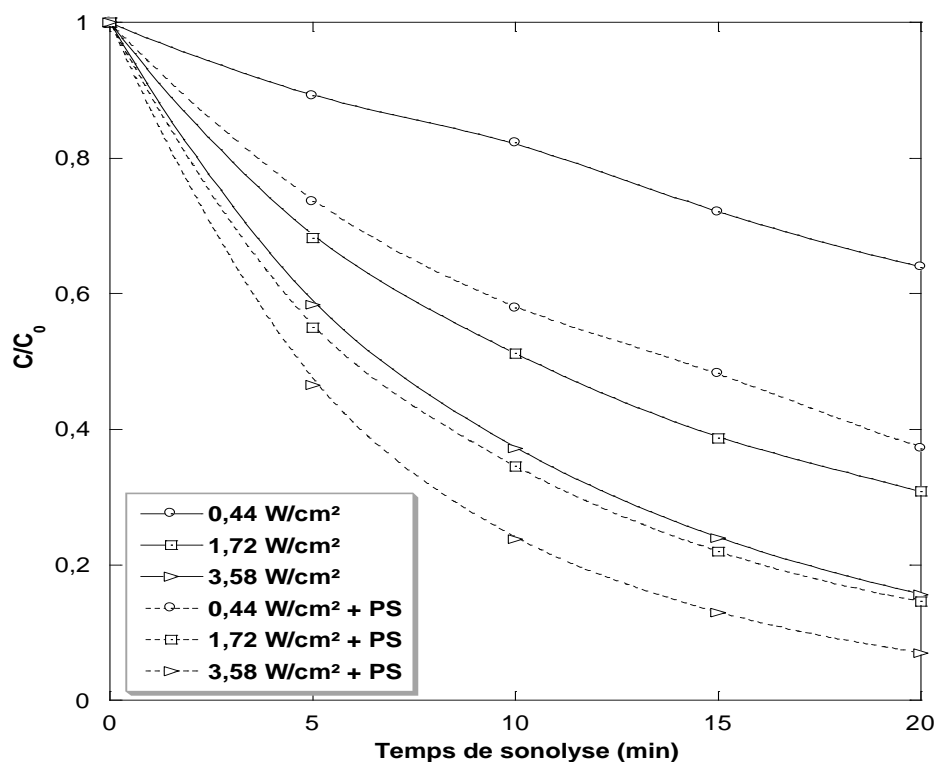






Figure IV.14. Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation sonochimique de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates (conditions :  $V : 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 : 5 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0PS} = 500 \text{ mg/L}$ ,  $T : 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f : 585 \text{ kHz}$ ).

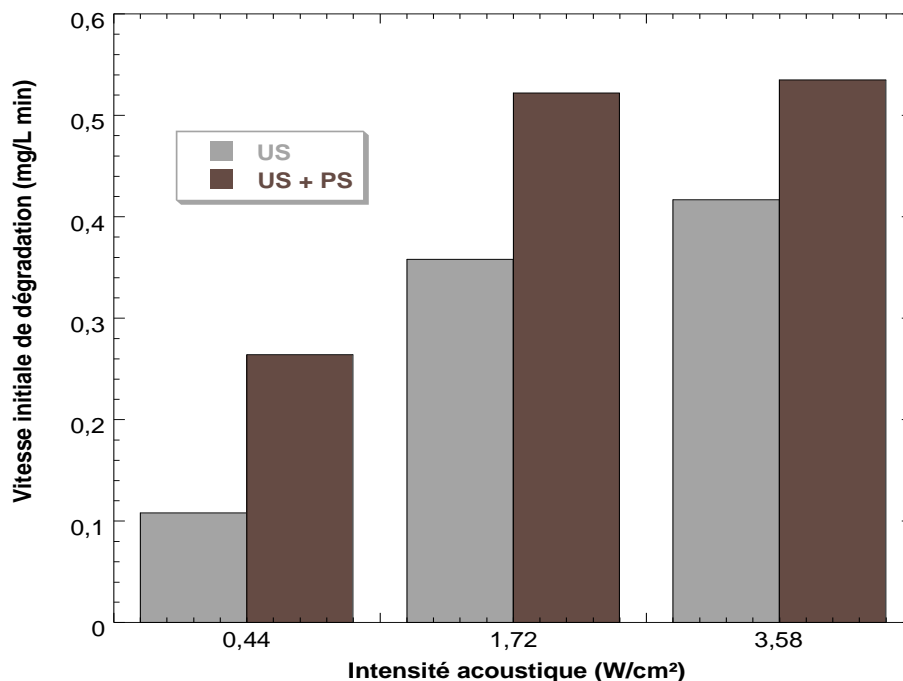


Figure IV.15. Effet de l'intensité acoustique sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates (conditions :  $V : 300 \text{ mL}$ ,  $C_0 : 5 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0PS} = 500 \text{ mg/L}$ ,  $T : 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f : 585 \text{ kHz}$ ).

#### IV.4.3. Effet de la fréquence

Afin de vérifier la décomposition des ions persulfates et la production des radicaux sulfates par ultrasons, des manipulations sont réalisées à trois fréquences différentes (585, 860 et 1140 kHz) en utilisant une concentration de 500 mg/L d'ions persulfates. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.16. D'après cette figure, il paraît clairement que la meilleure décomposition des ions persulfates en radicaux sulfates est obtenue à 585 kHz. À des fréquences très élevées, les bulles ont un temps d'effondrement plus court et, dans cette situation, le système n'a pas assez de temps pour évoluer et convertir les ions persulfates en radicaux sulfates.

L'effet de la fréquence, en présence de 500 mg/L d'ions persulfates, sur la dégradation sonochimique de BNN est examiné. La Figure IV.17 présente l'effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN en présence de 500 mg/L d'ions persulfates. D'après cette figure, la meilleure cinétique de dégradation de BNN est obtenue à 585 kHz.

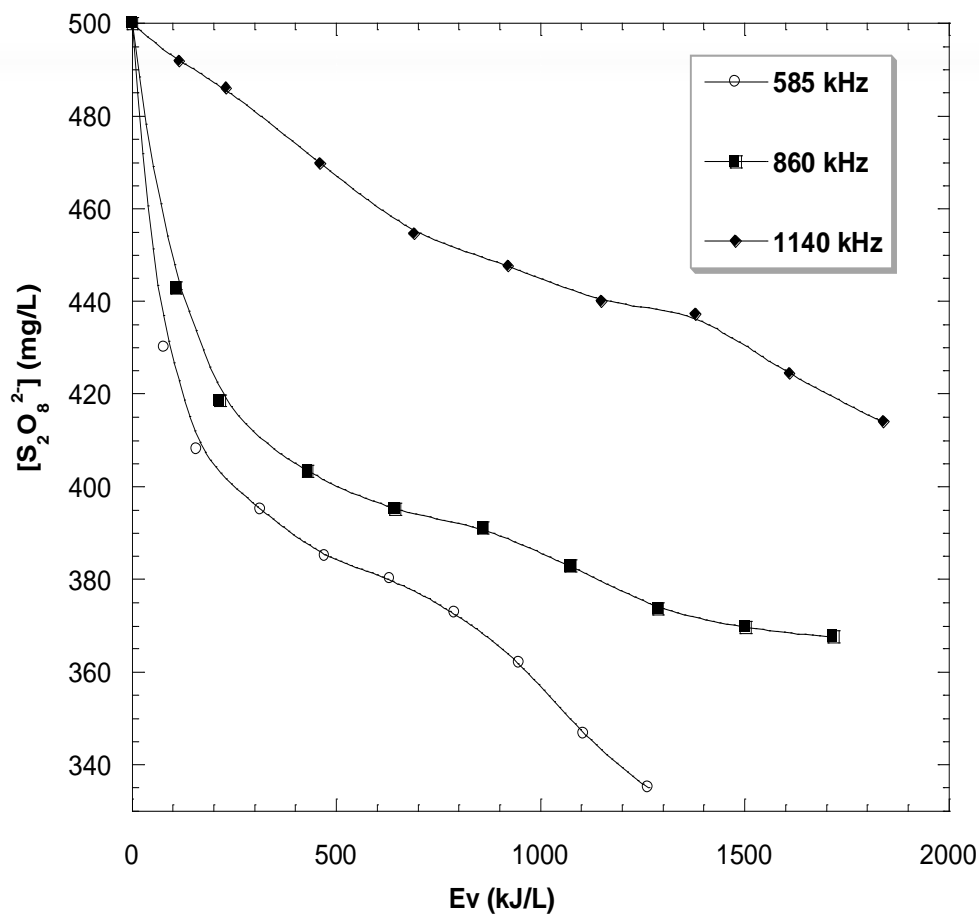


Figure IV.16. Effet de la fréquence sur la décomposition sonochimique des ion persulfates (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_{0PS}$  : 500 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C)

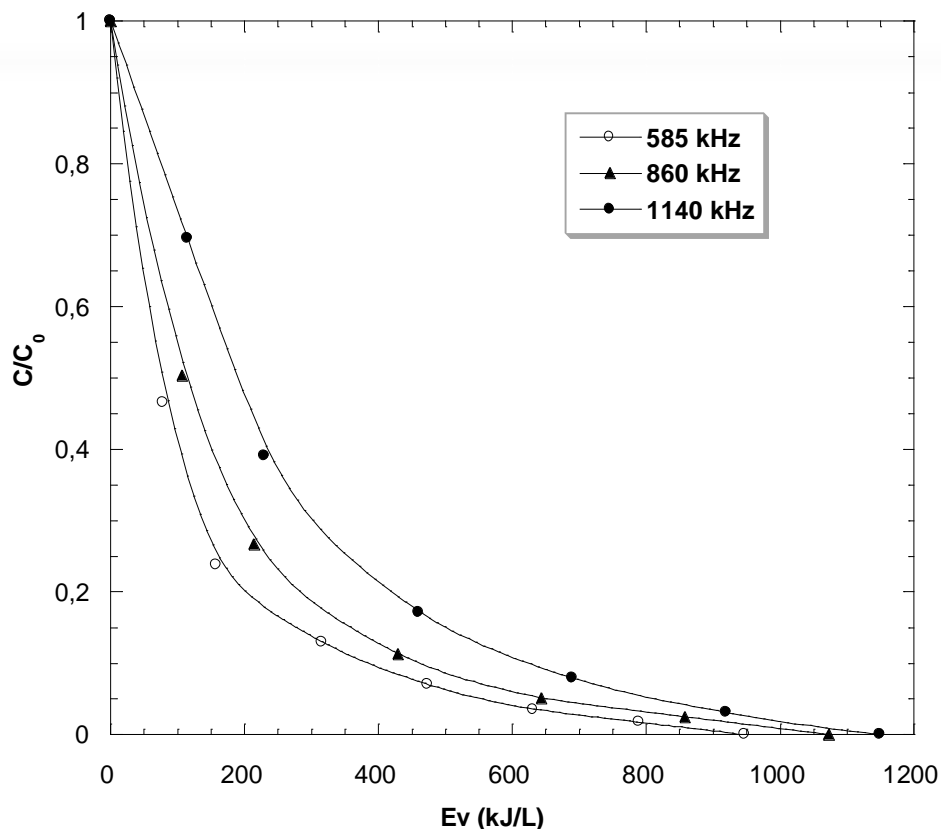
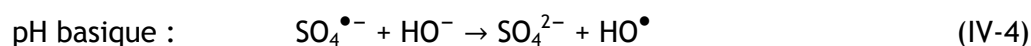
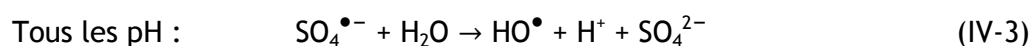


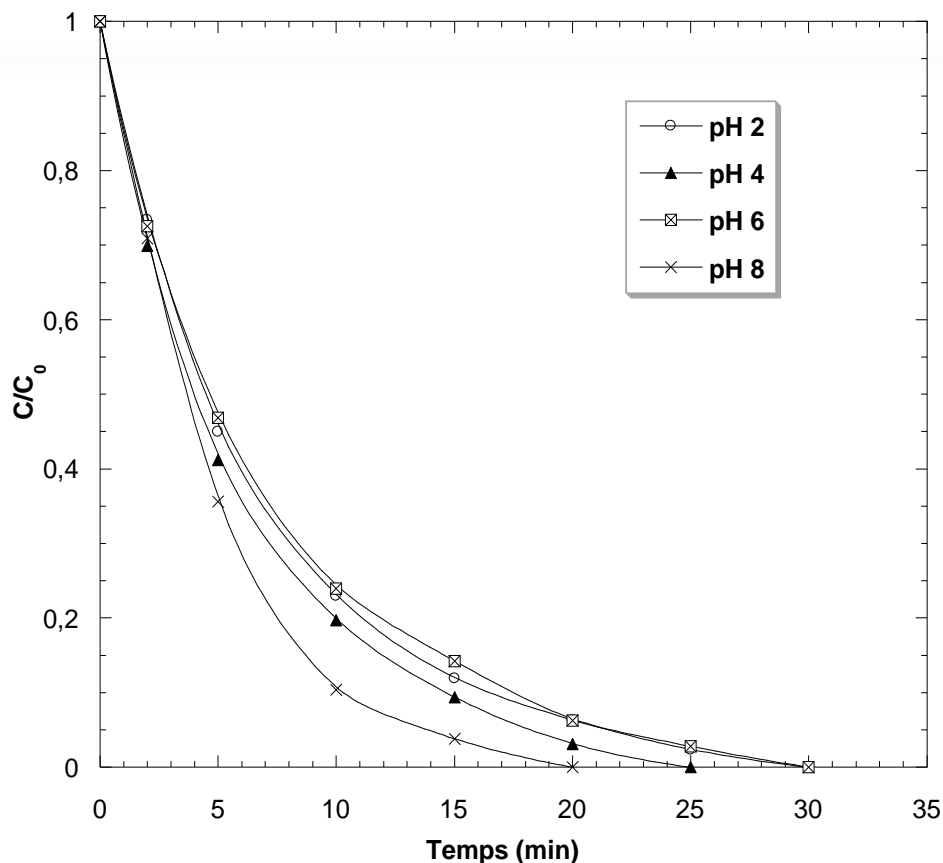
Figure IV.17. Effet de la fréquence sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates (conditions :  $V$  : 300 mL,  $C_{0\text{BNN}}$  : 5 mg/L,  $C_{0\text{PS}}$  : 500 mg/L,  $T$  :  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

#### IV.4.4. Effet du pH initial

L'effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates (500 mg/L) à une fréquence ultrasonore de 585 kHz et une intensité acoustique de  $3,58\text{ W/cm}^2$  est examiné. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.18. Cette figure montre qu'en milieu basique la cinétique de dégradation de BNN est meilleure que celles obtenues en milieu acide. La meilleure cinétique de dégradation est obtenue à pH 8 et aucun effet notable n'est observé pour les autres valeurs de pH.

Des résultats similaires sont rapportés par Liu et al [32]. Liang et al [31] ont trouvé qu'en milieu neutre ou basique, les radicaux sulfates formés peuvent subir des réactions avec  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$  pour générer des radicaux hydroxyles suivant les Réactions IV-3 et IV-4 respectivement. Cependant, les radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) peuvent être convertis en radicaux hydroxyles qui présentent un potentiel redox supérieur à celui de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ .





**Figure IV.18.** Effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates (*conditions* :  $V$  : 300 mL,  $C_{0\text{ BNN}}$  : 5 mg/L,  $C_{0\text{ PS}}$  : 500 mg/L, *fréquence* : 585 kHz,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C)

#### IV.4.5. Effet des gaz de saturation

Afin d'étudier l'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN (5 mg/L) en présence des ions persulfates (500 mg/L), des expériences sont effectuées avec l'un des trois gaz examinés : l'argon, l'azote et l'air. Les Figures IV.19 et IV.20 présentent l'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates. Sous argon, l'élimination sonochimique de BNN en présence des ions persulfates (500 mg/L) est achevée après seulement 10 minutes de traitement ultrasonore. La vitesse initiale de dégradation est multipliée par un facteur de 1,6 en présence d'argon. D'après la Figure IV.20, la vitesse initiale de dégradation la plus élevée est obtenue en présence d'argon suivi par l'air puis l'azote. Cet ordre des gaz de saturation envers la dégradation de BNN, même en présence des ions persulfates, est en bon accord avec ceux rapporté dans la littérature dans le cas de plusieurs polluants organiques non volatils [33-35]. Les gaz de saturation influencent la sonolyse à travers trois



aspects : le coefficient polytropique ( $\gamma=C_p/C_v$ ), la conductivité thermique et la solubilité des gaz [36].

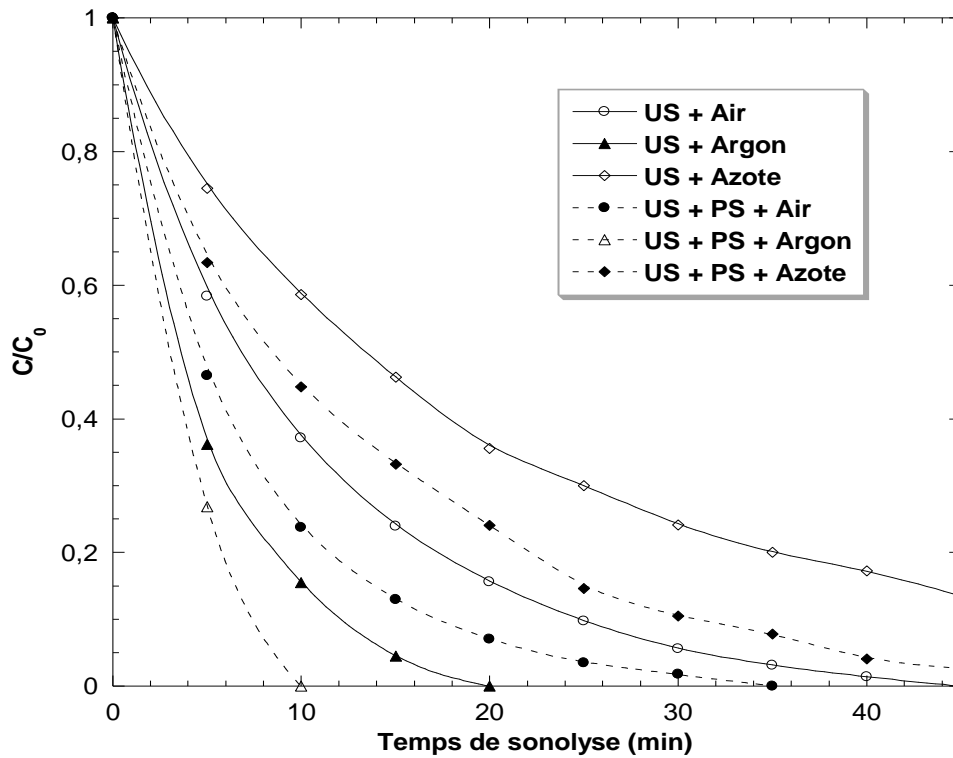


Figure IV.19. Effet des gaz de saturation sur la dégradation de BNN en l'absence et en présence des ions persulfates (conditions : volume : 300 mL,  $C_{0BNN}$  : 5 mg/L,  $C_{0PS}$  : 500 mg/L, fréquence : 585 kHz,  $T$  :  $25 \pm 2$  °C).

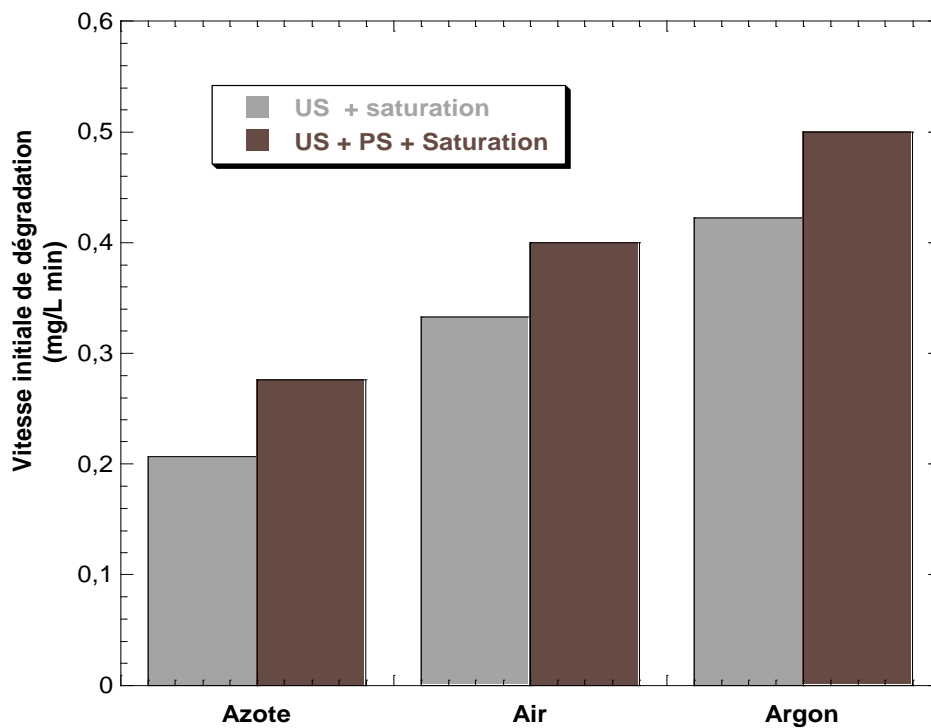




Figure IV.20. Effet des gaz de saturation sur la vitesse initiale de dégradation de BNN en l'absence et présence des ions persulfates (conditions : volume : 300 mL,  $C_{0\text{BNN}}$  : 5 mg/L,  $C_{0\text{PS}}$  : 500 mg/L, fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>,  $T$  : 25 ± 2 °C).

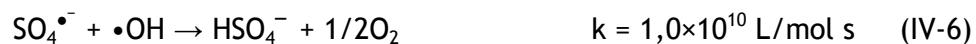
L'argon a le coefficient polytropique ( $\gamma_{\text{Ar}}=1,66$ ) ainsi que la solubilité ( $x_{\text{Ar}} = 2.748 \times 10^{-5}$ ) les plus élevés par rapport à l'air et l'azote qui ont le même coefficient polytropique ( $\gamma = 1,41$ ) et une légère différence de solubilité ( $x_{\text{Air}} = 1,524 \times 10^{-5}$ ,  $x_{\text{N}_2} = 1,276 \times 10^{-5}$ ). Il est important de noter que la vitesse initiale de dégradation la plus élevée (0,5 mg/L min) est obtenue en présence d'argon.

La présence des ions persulfates améliore la dégradation sonochimique de BNN quelle que soit le type de gaz de saturation. La Figure IV.19 montre bien que l'effet positif des ions persulfates est plus prononcé en présence d'azote par rapport à ceux obtenus sous argon et sous air. La présence des ions persulfates engendre une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de 12,8, 23,3 et 37,8 % pour l'argon, l'air et l'azote respectivement. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu sous azote. Pour une possible interprétation de cet effet surprenant, des mesures expérimentales et numériques des vitesses de production des précurseurs des radicaux sulfates sont examinées et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.2. L'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates suit l'ordre suivant : argon > air > azote. L'ordre obtenu est attribué au fait que les vitesses de production des espèces impliquées dans la dégradation de BNN (le radical hydroxyle) en l'absence des ions persulfates et le radical hydroxyle et le radical sulfate en présence des ions persulfates, sont beaucoup plus élevées qu'en présence d'argon par rapport à celles obtenues sous air et sous azote. En effet, la vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence d'argon est 11 fois plus grande que celle obtenue sous azote (Tableau IV.2). De plus, la simulation numérique a montré que la vitesse globale de production des radicaux libres (HO• et H•) sous argon est presque 51 fois plus grande que celle obtenue sous azote. Aussi, en présence d'argon la température de la bulle est supérieure d'environ 1900 K que celle de l'azote. Toutes ces observations montrent que la concentration la plus élevée des radicaux libres, y compris SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup>, est produite en présence d'argon et la plus faible est obtenue sous azote.

L'effet positif important obtenu dans le cas de l'azote peut être interprété comme suit. La vitesse des réactions de recombinaison des radicaux (Réactions 5 et 6) est faible lorsque leur concentration est également faible. De ce fait, la probabilité de piégeage des radicaux SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> par les molécules de BNN est très élevée et la réaction de dégradation du colorant par les radicaux peut se produire à une vitesse plus élevée que celle de la recombinaison des radicaux. Par conséquent, l'effet positif de l'air par rapport à celui de



l'argon peut être dû à la même raison : la vitesse de recombinaison des radicaux sous argon est élevée comparativement à celle sous air. Dans ce cas, la vitesse de dégradation du colorant est beaucoup plus importante sous air par rapport à celle obtenue sous argon.

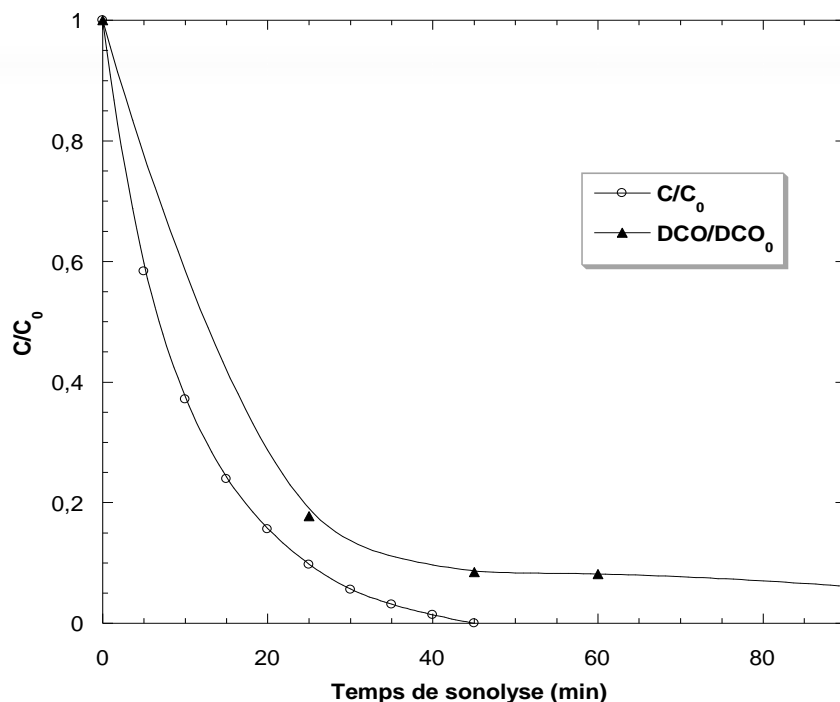


**Tableau IV.2.** Vitesse de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mesurée), température maximale estimée de la bulle (T<sub>max</sub>) et les vitesses de production de HO• et H• en fonction de la nature des gaz de saturation.

Gaz de saturation	Vitesse mesurée	Vitesse estimée			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µM/min)	•OH (10 <sup>-8</sup> L/mol s)	H• (10 <sup>-8</sup> L/mol s)	Σ(•OH+H•) (10 <sup>-8</sup> L/mol s)	T <sub>max</sub> (K)
Ar	7,40	24,50	168	192,50	6015
Air	4,60	14,87	5,47	20,34	4140
N <sub>2</sub>	0,65	2,15	1,56	3,71	4140

#### IV.4.6. Abattement de la DCO en présence des ions persulfates

Après avoir vérifié que l'oxydation de la molécule de départ (BNN) est complète, il s'avère nécessaire d'effectuer des mesures de la DCO au cours du traitement ultrasonore de BNN (5 mg/L) en présence de 500 mg/L d'ions persulfates. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.21.



**Figure IV.21.** Dégradation et évolution de la DCO d'une solution de BNN sous l'action des ultrasons en présence des ions persulfates (*conditions : volume : 300 mL,  $C_{0\text{BNN}} : 5 \text{ mg/L}$ ,  $C_{0\text{PS}} : 500 \text{ mg/L}$ , fréquence : 585 kHz, intensité acoustique : 3,58 W/cm<sup>2</sup>,  $T : 25 \pm 2^\circ \text{C}$* ).

Les résultats de cette figure montrent clairement que l'action des ultrasons en présence des ions persulfates conduit à un abattement de la DCO de 91,5 % après 45 minutes de sonolyse. L'amélioration de l'abattement de la DCO peut être expliquée par la formation des radicaux sulfates qui participent à leur tour avec les radicaux hydroxyles à la dégradation de BNN. Des résultats similaires sont rapportés par Su et al [37] pour l'élimination de l'amoxicilline.

## Conclusion

L'objectif de ce travail était d'examiner l'effet des sels et des ions persulfates sur la dégradation sonochimique d'un colorant diazoïque modèle, le Bleu Noir Naphtol.

La présence de NaCl dans la solution améliore la cinétique de dégradation et augmente la vitesse de dégradation sonochimique de BNN. L'effet positif de NaCl augmente avec l'augmentation de la concentration de sel ajouté. La présence de sel provoque le phénomène de « salting-out effect ». Ce phénomène pousse les molécules de la solution vers l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée et par conséquent engendre une dégradation plus rapide du colorant.

Les résultats obtenus en présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont semblables à ceux de NaCl. La dégradation sonochimique de BNN augmente avec l'augmentation de la concentration de





sulfate de sodium jusqu'à atteindre un maximum à 0,8 M. Toute addition au-dessus de cette concentration fait ralentir la cinétique de dégradation. L'effet positif de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est plus faible par rapport à celui de  $\text{NaCl}$ . Ceci est vraisemblablement dû à la formation des radicaux  $\text{Cl}^\bullet$ , par la réaction des ions chlorures avec les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , qui participent à la dégradation du polluant et engendrent des vitesses de décomposition plus rapides.

Les hydrogénocarbonates de sodium accélèrent la cinétique de dégradation suite à la réaction des radicaux hydroxyles avec les ions hydrogénocarbonates pour former les radicaux carbonates. Les résultats obtenus montrent que la destruction sonochimique de BNN (5 mg/L) est accélérée en présence des hydrogénocarbonates de sodium dans l'intervalle 0,01 à 0,2 M et toute addition au-dessus de cette concentration inhibe le processus de dégradation. Pour une concentration de BNN de 30 mg/L, l'effet négatif des ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de BNN peut être attribué à la faible formation des radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Dans ce cas, les radicaux hydroxyles générés dans la bulle et qui peuvent diffuser dans la solution sont piégés par les molécules de BNN à l'interface de la bulle de cavitation.

L'effet de l'addition de nitrate de potassium sur la dégradation sonochimique de BNN est étudié. La présence de nitrate de potassium n'a pas un effet notable sur la dégradation sonochimique de BNN.

Générés à partir des ions persulfates, les radicaux sulfates ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) ont un potentiel d'oxydo-réduction élevé (2,6 V) comparable à celui des radicaux hydroxyles (2,8 V). En général, les ions persulfates peuvent être activés par plusieurs techniques telles que la chaleur, les UV, les métaux de transition et les ultrasons. Dans ce travail, la décomposition des ions persulfates par ultrasons a été examinée. Les résultats obtenus montrent que les ions persulfates peuvent être activés par ultrasons. Après avoir confirmé l'activation des ions persulfates par les irradiations ultrasonores, une série d'expérience a été menée pour examiner l'effet des paramètres opératoires sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates.

L'effet de la concentration des ions persulfates sur la dégradation sonochimique de BNN a été examiné. La meilleure vitesse de dégradation est obtenue pour une concentration en ions persulfates de 1000 mg/L. Toute addition au-dessus de cette concentration n'a pas d'effet notable sur la dégradation sonochimique de BNN. Cette amélioration est due à la décomposition des ions persulfates en radicaux sulfates qui participent à la dégradation de BNN.



En présence des ions persulfates, la vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de 2,44, 1,41 et 1,28 pour des intensités acoustiques de 0,44, 1,72 et 3,58 W/cm<sup>2</sup> respectivement. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu à faible intensité acoustique, ce qui présente un grand avantage économique.

L'effet de la fréquence, en présence de 500 mg/L d'ions persulfates, sur la dégradation sonochimique de BNN a été examiné. Les résultats obtenus montrent que la meilleure décomposition des ions persulfates en radicaux sulfates est obtenue à 585 kHz. À des fréquences très élevées, les bulles ont un temps d'effondrement plus court et dans cette situation, le système n'a pas assez de temps pour évoluer et convertir les ions persulfates en radicaux sulfates.

L'effet du pH initial de la solution sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates (500 mg/L) a été examiné. La meilleure cinétique de dégradation est obtenue à pH 8 et aucun effet notable n'est observé pour les autres valeurs de pH.

L'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BNN en présence des ions persulfates a été examiné. L'effet positif des ions persulfates est plus prononcé en présence d'azote par rapport à ceux obtenus sous argon et sous air. La présence des ions persulfates engendre une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de 12,8, 23,3 et 37,8 % pour l'argon, l'air et l'azote respectivement. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu sous azote.

Après avoir vérifié que l'oxydation de la molécule de départ (le colorant) est complète, la mesure de la DCO au cours du traitement ultrasonore a été effectuée. L'action des ultrasons en présence des ions persulfates conduit à un abattement de la DCO de 91,5 % après 45 minutes de sonolyse. L'amélioration de l'abattement de la DCO peut être expliqué par la formation des radicaux sulfates qui participent à la dégradation de BNN.



---

Références bibliographiques

- [1] P.R. Gogate, Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (2008) 515-527.
- [2] A.B. Pandit, Gogate. P. R, Mujumdar. S, Ultrasonic degradation of 2-4-6 Trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (2001) 227-231.
- [3] T.G. Leighton, *The Acoustic Bubble*; Academic Press: London, UK, 1994.
- [4] P.R. Gogate, Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 1-15.
- [5] R. Kidak, Ince N. H, Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 195-199.
- [6] S. Kaur, Singh. V, Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO<sub>2</sub>, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14 (2007) 531-537.
- [7] S. Son H., Choi. S. B, Khan. E, Zoh. K. D, Removal of 1,4-dioxane from water using sonication: Effect of adding oxidants on the degradation kinetics, *Water Research*, 40 (2006) 692-698.
- [8] M. Kubo, Fukuda. H, Chua. X. J, Yonemoto. T, Kinetics of Ultrasonic Degradation of Phenol in the Presence of Composite Particles of Titanium Dioxide and Activated Carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 699-704.
- [9] Z. Shirgaonkar I, Pandit. A. B, Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol, *Ultrasonics Sonochemistry*, 5 (1998) 53-61.
- [10] V. Ragaini, Selli. E, Bianchi. C. L, Pirola, C. Sonophotocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (2001) 251-258.
- [11] J. Wang, Sun. W, Zhang. Z, Zhang. X, Li. R, Ma. T, Zhang. P, Li. Y, Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272 (2007) 84-90.



- [12] J. Wang, Ma. T, Zhang. Z, Zhang. X, Jiang. Y, Dong. D, Zhang. P, Li. Y, Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 972-980.
- [13] T. Tuziuti, Yasui. K, Sivakumar. M, Iida. Y, Miyoshi. N, Correlation between acoustic cavitation noise and yield enhancement of sonochemical reaction by particle addition, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 4869-4872.
- [14] C. Pétrier, Y. Jiang, M.-F. Lamy, Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science & Technology*, 32 (1998) 1316-1318.
- [15] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Höchemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996) S163-S172.
- [16] A. Henglein, Contributions to various aspects of cavitation chemistry, *Advances in Sonochemistry*, 3 (1993) 17-83.
- [17] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 593-598.
- [18] M. Dükkanci, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 517-522.
- [19] X. Wang, Z. Yao, J. Wang, W. Guo, G. Li, Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 43-48.
- [20] N.N. Mahamuni, A.B. Pandit, Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 165-174.
- [21] 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 (2008) 308-316.
- [22] M.N. Alvarez, G. Peluffo, L. Folkes, P. Wardman, R. Radi, Original Contribution: reaction of the carbonate radical with the spin-trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide in chemical and cellular systems: Pulse radiolysis, electron paramagnetic resonance, and kinetic-competition studies, *Free Radical Biology & Medicine*, 43 (2007) 1523-1533.



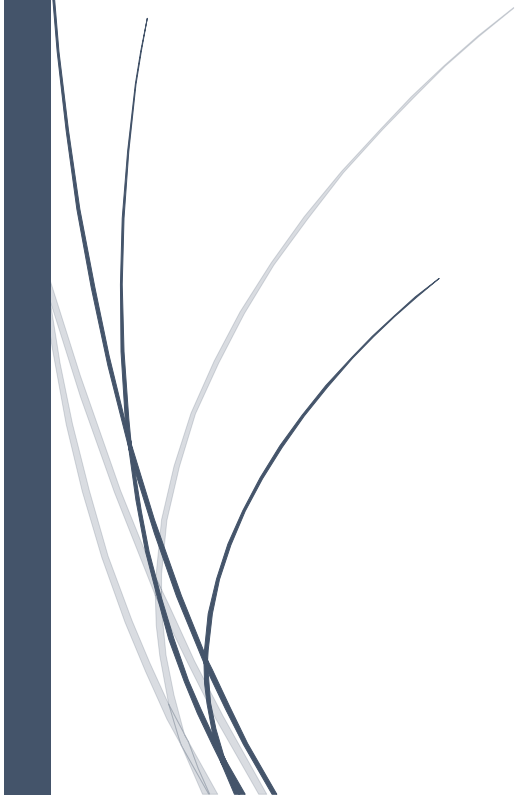
- [23] M. Dükkanci, G. Günduz, Direct sonication of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 517-522.
- [24] C. Pétrier, R.T. Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol A by bicarbonate ions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 111-115.
- [25] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 593-599.
- [26] <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/gsfonline/additives/index/en/>
- [27] A. Tsitonaki, B. Petri, M. Crimi, H. Mosbaek, R.L. Siegrist, P.L. Bjerg, in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40 (2010) 55-91.
- [28] P. Gayathri, R.P.J. Dorathi, K. Palanivelu, Sonochemical degradation of textile dyes in aqueous solution using sulphate radicals activated by immobilized cobalt ions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (2010) 566-571.
- [29] E. Villegas, Y. Pomeranz, J.A. Shellenberger, Colorimetric determination of persulfate with alcian blue, *Analytica Chimica Acta*, 29 (1963) 145-148.
- [30] Y.C. Lee, S.L. Lo, J. Kuo, Y.L. Lin, Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20-40 °C, *Chemical Engineering Journal*, 198 (2012) 27-32.
- [31] C.J. Liang, Z.S. Wang, C.J. Bruell, Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, 66 (2007) 106-113.
- [32] C.S. Liu, C.P. Higgins, F. Wang, K. Shih, Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water, *Separation and Purification Technology*, 91 (2012) 46-51
- [33] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 943-950.
- [34] Y.-Q. Gao, N.-Y. Gao, Y. Deng, J.-S. Gu, Y.-L. Gu, D. Zhang, Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 1401-1407.
- [35] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, and M. Guemini, Sensitivity of free radical's production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22 (2014) 41-50.



- [36] J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation - A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013) 1-11.
- [37] S. Su, W. Guo, C. Yi, Y. Leng, and Z. Ma, Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (2012) 469-474.



# **CONCLUSION GENERALE**





---

**CONCLUSION GENERALE**

L'objectif principal de ce travail était d'une part de caractériser un sonoréacteur multifréquence en quantifiant la production des espèces oxydantes dans le réacteur et, d'autre part, d'examiner l'élimination d'un colorant diazoïque modèle, le Bleu Noir Naphtol (BNN), en solution aqueuse par sonochimie à différentes fréquences ultrasonores et par des procédés innovants d'oxydation.

La caractérisation du réacteur multifréquence, utilisé pour l'élimination du bleu noir naphtol, a été réalisée par la méthode calorimétrique et cinq méthodes dosimétriques (KI, Fricke, 4-nitrophénol, peroxonitrite et production de  $H_2O_2$ ). Les dosimétries prouvent la production des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles et le peroxyde d'hydrogène. Pour un volume de 300 mL, les puissances acoustiques dissipées dans le sonoréacteur ont été déterminées pour trois fréquences (585, 860 et 1140 kHz) et trois amplitudes. Les puissances acoustiques déterminées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux amplitudes acoustiques imposées par le générateur. La fréquence et la puissance sont les principaux paramètres qui affectent les cinq dosimétries. La concentration de  $I_3^-$ , 4-nitrocatechol,  $Fe^{3+}$  et  $ONOO^-$  augmente graduellement avec la puissance acoustique. Aussi, l'accroissement de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz engendre une diminution de la concentration des espèces oxydantes produites.

Ce travail a permis d'examiner l'élimination de BNN par sonochimie ainsi que par d'autres procédés innovants d'oxydation. Les résultats obtenus montrent que l'élimination de BNN se déroule dans la solution et/ou à l'interface bulle-solution par la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Le pourcentage d'enlèvement de BNN diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Un modèle de cinétique hétérogène basé sur un mécanisme de type Langmuir a été appliqué pour décrire les données expérimentales. Le lissage parfait des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir montre que l'élimination sonochimique de BNN s'effectue dans la région interfaciale des bulles de cavitation par les radicaux hydroxyles.

L'effet des ultrasons de différentes fréquences et intensités acoustiques sur la dégradation sonochimique de BNN a été étudié. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de l'intensité acoustique engendre une amélioration importante de la dégradation sonochimique. La vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de 5,5 lorsque l'intensité acoustique passe de 0,44 à 3,58  $W/cm^2$ . L'augmentation de la fréquence de 585 à 860 et 1140 kHz entraîne une diminution de la vitesse initiale de dégradation de 17 et 33 % respectivement. A hautes fréquences, les bulles ont un temps





d'effondrement plus court, et dans ce cas, le système de réaction à l'intérieur de la bulle n'a pas assez de temps pour évoluer et ensuite convertir les molécules réactives en radicaux libres et atomes. Quelle que soit la fréquence ultrasonore utilisée, la vitesse initiale de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale de BNN.

L'élimination sonochimique de BNN est plus efficace en milieu très acide (pH 2). Les résultats obtenus montrent que, quelle que soit la concentration initiale de BNN, la vitesse initiale de dégradation diminue progressivement avec l'augmentation du pH dans la gamme 2 à 10.

L'effet des gaz de saturation sur la dégradation sonolytique de BNN a été examiné. La vitesse initiale de dégradation obtenue en présence d'argon est 2,5 fois plus grande que celle obtenue sous azote. La vitesse de production des HO<sup>•</sup> lors de l'effondrement de la bulle est dépendante de la quantité de N<sub>2</sub> piégée dans la bulle, et plus la concentration de N<sub>2</sub> est élevée, la vitesse de production des HO<sup>•</sup> lors de l'effondrement sera plus faible.

Il existe une concentration optimale en Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> (15 et 10 mg/L respectivement) pour laquelle l'élimination sonolytique du colorant est maximale. L'amélioration de la dégradation par l'addition de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> est due à la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la production des radicaux HO<sup>•</sup> par les procédés Fenton et Fenton-like respectivement.

L'élimination de BNN par les procédés US, UV, UV/US, US/UV/Fe<sup>2+</sup>, US/Fe<sup>2+</sup> et UV/Fe<sup>2+</sup> a été examinée. Pour la photolyse directe, 60 % du colorant est éliminé après 50 minutes de photolyse. En présence de Fe<sup>2+</sup> dans la solution, l'efficacité de la photolyse directe de BNN est améliorée. L'élimination de BNN est achevée après 25 minutes de traitement par le procédé US/UV/Fe<sup>2+</sup>.

Quand les molécules de BNN sont totalement dégradées, un rendement d'enlèvement de la DCO de 23% seulement est obtenu. Tandis qu'après un temps d'irradiation plus long (90 minutes), une grande partie de la DCO initiale est éliminée. Les résultats obtenus soulignent le fait que, en plus de l'élimination de BNN, les ultrasons peuvent également éliminer efficacement les sous-produits de dégradation de BNN.

L'influence de l'addition de sels sur l'élimination sonolytique de BNN a été examinée. La présence de NaCl dans la solution améliore la cinétique de dégradation et augmente la vitesse de dégradation sonochimique de BNN. L'effet positif de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est plus faible par rapport à celui de NaCl. Ceci est vraisemblablement dû à la formation des radicaux Cl<sup>•</sup>, par la réaction des ions chlorures avec les radicaux HO<sup>•</sup>, qui participent à la dégradation du polluant et engendrent des vitesses de décomposition plus



rapides. Les résultats obtenus montrent que la destruction sonochimique de BNN (5 mg/L) est accélérée en présence des ions hydrogencarbonates dans l'intervalle 0,01 à 0,2 M et toutes addition au-dessus de cette concentration inhibe le processus de dégradation. Pour une concentration de BNN de 30 mg/L, l'effet négatif des ions hydrogencarbonates sur la dégradation sonochimique de BNN peut être attribué à la faible formation des radicaux  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . Dans ce cas, les radicaux hydroxyles générés dans la bulle et qui peuvent diffuser dans la solution sont piégés par les molécules de BNN à l'interface de la bulle de cavitation.

La décomposition des ions persulfates par ultrasons a été examinée pour la première fois. Les résultats obtenus montrent que les ions persulfates peuvent être activés par ultrasons. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu à faible intensité acoustique, ce qui présente un grand avantage économique. En présence de 500 mg/L d'ions persulfates, la meilleure décomposition des ions persulfates en radicaux sulfates est obtenue à 585 kHz. En présence des ions persulfates, la meilleure cinétique de dégradation est obtenue à pH 8 et aucun effet notable n'est observé pour les autres valeurs de pH. L'effet positif des ions persulfates est plus prononcé en présence d'azote par rapport à ceux obtenus sous argon et sous air. La présence des ions persulfates engendre une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de 12,8, 23,3 et 37,8 % pour l'argon, l'air et l'azote respectivement. Le meilleur effet des ions persulfates est obtenu sous azote.

Après avoir vérifié que l'oxydation de la molécule de départ (le colorant) est complète, la mesure de la DCO au cours du traitement ultrasonore a été effectuée. L'action des ultrasons en présence des ions persulfates conduit à un abattement de la DCO de 91,5 % après 45 minutes de sonolyse. L'amélioration de l'abattement de la DCO peut être expliqué par la formation des radicaux sulfates qui participent à la dégradation de BNN.



# Annexes

