

رّة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2014

Département de Génie des Procédés

## MEMOIRE

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

**Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et  
procédés d'oxydation avancés**

*Option :*

**Génie de l'Environnement**

**Par**

**BOUTAMINE Zineb**

**DIRECTEUR DE MEMOIRE : HAMDAOUI Oualid**

**Professeur** Université BM -Annaba

### DEVANT LE JURY

**PRESIDENT :** SAMAR Mohamed El-Hadi Professeur Université BM - Annaba

**EXAMINATEURS :** DERRADJI Ahmed Professeur Université BM – Annaba

ABBACI Azzedine Professeur Université BM - Annaba

---

## **Résumé**

Le présent travail est focalisé sur l'élimination d'un colorant azoïque, le Basic Red 29 (BR29), en milieu aqueux par irradiation ultrasonore de haute fréquence (300 kHz). L'ensemble des résultats obtenus montre l'efficacité du traitement ultrasonore des eaux contaminées par ce colorant modèle.

La caractérisation du sonoréacteur utilisé pour la dégradation du Basic Red 29 a été faite par la méthode calorimétrique et trois dosimétries (KI, Fricke et dosage du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Les dosimétries prouvent la production des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles et le peroxyde d'hydrogène.

La présente étude montre que la dégradation sonolytique du BR29 est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. La vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du colorant et elle ne suit pas une cinétique du premier ordre. Les rendements d'élimination sont plus importants pour les puissances électriques les plus élevées. A pH 3, la dégradation du BR29 est maximale. Il existe un optimum de concentration en Fe<sup>2+</sup> pour améliorer l'efficacité d'élimination du colorant. Les expériences menées dans les eaux naturelles montrent une légère amélioration de la dégradation dans l'eau de mer, l'eau de rivière et l'eau minérale naturelle par rapport à celle obtenue dans de l'eau distillée. La saturation du milieu réactionnel avec de l'air fait augmenter l'efficacité du traitement ultrasonore, par contre, la saturation en azote a un effet inhibiteur sur la cinétique d'élimination. La dégradation sonolytique du BR29 est améliorée en présence des mélanges Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> et Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>. La DCO de la solution aqueuse de BR29 n'est pas complètement éliminée sous l'action des ultrasons seuls même après une longue durée de traitement (240 minutes), alors qu'en présence de divers additifs tels que le TiO<sub>2</sub>, le Fe<sup>2+</sup> et le mélange Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>, des efficacités d'abattement de l'ordre de 90 % sont atteintes.

**Mots-clés :** Traitement de l'eau ; Basacryl Red GL ; Dégradation ; Ultrasons ; Effets des conditions opératoires.

---

---

## **Abstract**

The present work was focused on the elimination of an azo dye, Basic Red 29 (BR29), in aqueous media by high frequency ultrasonic irradiation (300 kHz). The overall results show the effectiveness of ultrasonic treatment of water contaminated by the model dye.

The characterization of the sonoreactor used for the degradation of Basic Red 29 was made by calorimetric method and three dosimetries (KI, Fricke and dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The dosimetries show the production of oxidizing species such as hydroxyl radicals and hydrogen peroxide.

The present study shows that the sonolytic degradation of BR29 is due to the reaction of the dye with hydroxyl radicals. The initial degradation rate gradually increases with the initial concentration of dye and does not follow a first order kinetics. Removal rates are higher for higher electric power. At pH 3, the degradation of BR29 is maximum. There is an optimum concentration of Fe<sup>2+</sup> to improve the degree of the dye removal. Experiments conducted in natural waters show a slight improvement between the degradation in seawater, river water, natural mineral water and that obtained in distilled water. The saturation of the reaction medium with air increases the efficiency of the ultrasonic treatment. Saturation by nitrogen shows an inhibitory effect on the elimination kinetics. The sonolytic degradation of BR29 is improved in the presence of the mixtures Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> and Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>. The COD of BR29 aqueous solution is not completely removed under the action of ultrasound alone even after prolonged treatment time (240 minutes), whereas, in the presence of various additives such as TiO<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup> and the mixture Fe<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>, the removal percentage reach 90%.

**Key-words:** Sonochemistry, basic dye, Basic Red 29, degradation, hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>), Complex matrixes.

---

الصوتية عالية التردد صوتي يعمل 300 كيلوهرتز.

توصيف المفاعل الصوتي المستخدم في تفكيك 29 بواسطة طريقة حرارية معايير (معياري يودير البوتاسيوم، تفاعل فريك و مردود إنتاج ماء الأوكسجين). هذه المعايير الثلاثة الهيدروكسيل ماء الأوكسجين.

تبين هذه الدراسة أن التفكيك لهذا الملون يرجع إلى تفاعله جذور الهيدروكسيل. سرعة زوال الملون تحت تأثير الـ الصوتية متعلقة بدرجة كبيرة بتركيزه الابتدائي حركية . قيمة للطاقة الكهربائية و يبلغ

3 pH. توجد قيمة مثلى لتركيز شوارد الحديد الثنائي التي من اجلها تتحسن درجة في المياه الطبيعية تظهر تحسنا طفيفا بين تفكك الملون في مياه البحر، مياه النهر و المياه المعدنية الطبيعية . تشبيح وسط التفاعل بواسطة الهواء يزيد من

بالموجات فوق الصوتية التشبيح بغاز النيتروجين فله تأثير كايح على حركية . تحسين التفكك الصوتي للأحمر القاعدي 29 ليطين شوارد الحديد الثنائية مع ثاني أكسيد التيتانيوم و شوارد الحديد الثلاثي و ثاني أكسيد التيتانيوم. كلية لطلب الكيميائي للأوكسجين من

بواسطة الموجات فوق الصوتية حتى بعد فترات طويلة من (240 دقيقة)، في حين أن الإضافات المختلفة مثل شوارد الحديد الثنائية ثاني أكسيد التيتانيوم وخليط الحديد الثنائية مع ثاني أكسيد التيتانيوم نلاحظ أن معدل التخفيضات يصل إلى 90 .

: الأمواج فوق صوتية، ملون قاعدي، 29 ، تفكيك، جذور الهيدروكسيل المياه الطبيعية.

# Dédicace



*A mes parents en témoignage de mon affection et mon admiration, pour leur courage et leur patience et pour qui je ne trouverai jamais les mots pour les qualifier et je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...*

*A mon frère Anis et à ma sœur Anoussa, à qui je souhaite tellement de succès et de réussites, bonne chance dans votre vie, que la vie vous sourira, que vous trouvez ici l'accomplissement de tous vos vœux...*

*A ma très chère amie et sœur Houda pour son aide, son amitié, je la remercie pour le sourire qu'elle a su toujours dessiner sur mon visage, pour sa bonne humeur, pour son esprit créatif et son sens de l'écoute.*

*A ma chère Amira, amie et collègue au laboratoire 38, pour ses encouragements et sa sympathie.*

*A mes cousines Zafu et Lina en témoignage de mes plus profondes amitiés.*

*A mes tantes pour leur exprimer mes plus profonds sentiments d'amour.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**Boutamine Zineb**

# Remerciements

---

**J**e tiens à remercier vivement mon encadreur Monsieur **Oualid Hamdaoui**, professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté d'encadrer ce travail, pour tous ses précieux conseils, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, pour son oreille attentive qu'il m'a toujours accordé, pour sa confiance, pour l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et de m'avoir orienté vers le chemin de la recherche scientifique.

**M**es sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire : Sarra Guilane, Sarah Chaouchi, Ouarda Moumeni, Hamza Ferqous : amis et collègues pour leurs aides, leurs sympathies.

**J**e vous remercie vivement.

**T**oute ma profonde gratitude pour l'ensemble des enseignants ayant contribué à ma formation le long de mon cursus.

**J**e tiens aussi à remercier très chaleureusement :

**M**onsieur **SAMAR** Mohamed El-Hadi, Professeur à l'Université Badji Mokhtar -Annaba de m'avoir consacré de son temps pour présider les membres de jury, de juger ce travail et pour sa remarquable modestie.

**M**essieurs, **DERRADJI** Ahmed et **ABBACI** Azzedine, Professeurs à l'Université Badji Mokhtar -Annaba, d'être parmi les membres de jury et de me faire l'honneur d'examiner ce travail.

## ***Liste des abréviations (par ordre alphabétique)***

BR 29	Basic Red 29
CI	Colour Index
COT	Carbone Organique Total
$C_p$	Capacité calorifique à pression constante
DCO	Demande Chimique en Oxygène
f	Fréquence
Hz	Hertz
min	minute
$P_{\text{acous}}$	Puissance acoustique
$P_{\text{élec}}$	Puissance électrique
POAs	Procédés d'Oxydation Avancés
R	Composé organique
$R_{\text{max}}$	Taille des bulles individuelles
$\varnothing$	Diamètre
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction
$\lambda$	Longueur d'onde

# **Table des matières**

## **Partie I : Synthèse bibliographique**

### **Chapitre I : Les colorants**

Introduction générale .....	2
Introduction.....	8
I.1. Les colorants.....	8
I.1.1. Définition.....	8
a) Classification technologique.....	10
b) Classification chimique.....	11
I.1.3. Basic Red 29.....	12
I.2.1. Aspect toxique sur la santé humaine (allergie, mutagénicité / carcinogénicité) .....	14
I.2.2. Aspect toxique sur les cours d'eau (faune et flore) .....	14
I.3. Procédés de traitement des rejets colorés.....	14
I.3.1. Procédés d'oxydation avancés .....	15
a. Principe.....	15
b. Description et caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$ .....	15
c. Réactivités des radicaux hydroxyles.....	16
d. Classification des procédés d'oxydation avancés .....	16
Conclusion.....	17

### **Chapitre II : Ultrasons et sonochimie**

Introduction.....	22
II.1. Ondes ultrasonores.....	22
II.1.1. Aperçu historique.....	22
II.1.2. Définition .....	22
II.1.3. Génération de l'onde ultrasonore.....	24
II.2. Cavitation acoustique .....	24

II.2.1. Seuil de cavitation .....	25
II.2.2. Type de cavité .....	27
II.2.2.2 Cavité stable .....	28
II.2.3. Diffusion rectifiée .....	28
II.2.5 Effets physiques et chimiques des ultrasons .....	29
II.2.5.1 Effets physiques .....	29
II.3. Sonochimie (effet chimique) .....	31
II.3.1. Sonolyse de l'eau .....	32
II.3.2. Influence des paramètres opératoires.....	33
II.3.2.1. Fréquence des ultrasons.....	33
II.3.2.2. Intensité des irradiations ultrasonores .....	34
II.3.2.3. Température de la solution .....	35
II.3.2.4. Paramètres physico-chimiques du milieu liquide .....	35
II.3.2.5. Nature du gaz dissous.....	35
II.3.3. Sonochimie : application dans le traitement des eaux .....	36
Conclusion.....	37

## Partie II : Dégradation du BR29 par ultrasons

### Chapitre I : Caractérisation du sonoréacteur

Introduction.....	46
I.1. Matériel et méthodes.....	47
I.1.1. Réactifs .....	47
I.1.2. Appareillage.....	48
I.1.3. Méthodes .....	49
I.2. Résultats et discussion .....	50
I.2.1. Méthode calorimétrique.....	50
I.2.2. Dosimétrie KI .....	52
I.2.3. Dosimétrie de Fricke.....	54
I.2.4. Quantification du peroxyde d'hydrogène.....	55
Conclusion.....	57

### Chapitre II : Dégradation du Basic Red 29 par ultrasons

Introduction.....	63
-------------------	----

II.1. Matériel et méthodes .....	64
II.1.1. Réactifs .....	64
II.1.2. Appareillage .....	65
II.1.3. Méthodes .....	65
II.2. Résultats et discussion .....	66
II.2.1. Effet de la concentration initiale du colorant .....	66
II.2.2. Effet de la puissance électrique .....	70
II.2.3. Effet du pH .....	72
II.2.4. Effet de l'addition du fer .....	73
II.2.5. Effet des gaz de saturation .....	75
II.2.6. Dégradation du colorant dans différentes matrices naturelles .....	77
II.2.7. Effet de l'ajout de TiO <sub>2</sub> (Sonocatalyse) .....	78
II.2.8. Effet du mélange Fe <sup>2+</sup> / TiO <sub>2</sub> .....	80
II.2.9. Comparaison entre l'effet des mélanges Fe <sup>2+</sup> / TiO <sub>2</sub> et Fe <sup>3+</sup> / TiO <sub>2</sub> .....	83
II.2.10. Abattement de la DCO .....	85
Conclusion.....	88
Conclusion générale .....	97

## ***Liste des tableaux***

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes.....	9
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 .....	13
Tableau I.3 : Classification des différents procédés d'oxydation avancés .....	16

## Liste des figures

Figure II.1 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance. ....	23
Figure II.2 : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique. ....	25
Figure II.3 : Micro-crevasses à la surface d'une particule solide .....	26
Figure II.4 : Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire.....	27
Figure II.5 : Zones de réactivité sonochimique. ....	32
Figure I.1 : Schéma du sonoréacteur opérant à 300 kHz. ....	49
Figure I.2 : Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau. ....	51
Figure I.3 : Variation de la puissance acoustique dissipée au système en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur.....	52
Figure I.4 : Évolution des concentrations des ions $I_3^-$ en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur. ....	53
Figure I.5 : Formation des en $Fe^{3+}$ en fonction du temps .....	55
Figure I.6 : Évolution de la concentration du $H_2O_2$ en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur .....	56
Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du colorant Basic Red 29.....	66
Figure II.2 : Effet de la concentration initiale du BR29 sur la cinétique de dégradation .....	67
Figure II.3 : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du BR29 .....	68
Figure II.4 : Effet de la puissance électrique sur la dégradation sonochimique du BR 29 .....	70
Figure II.5 : Variation de la cinétique de dégradation en fonction du pH .....	72
Figure II.6 : Effet de l'addition des ions $Fe^{2+}$ sur la dégradation sonochimique du BR29 .....	74
Figure II.7 : Effet de la saturation en air et en azote sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique du BR29 .....	76
Figure II.8 : Dégradation sonochimique du BR29 dans différentes matrices naturelles	78
Figure II.9: Effet de l'ajout de $TiO_2$ sur la dégradation sonochimique du BR29 .....	79

Figure II.10 : Effet de l'ajout de $\text{TiO}_2$ sur la dégradation sonochimique du BR29 en présence de 15 mg/L de $\text{Fe}^{2+}$ .....	81
Figure II.11 : Effet des ions $\text{Fe}^{2+}$ sur la dégradation sonochimique du BR29 en présence de $\text{TiO}_2$ .....	82
Figure II.12 : Vitesse initiale de la dégradation du BR29 dans différents systèmes ....	83
Figure II.13 : Vitesse initiale de la dégradation du BR29 dans différents systèmes ....	85
Figure II.14 : Dégradation et évolution de la DCO d'une solution de BR29 sous l'action de l'irradiation ultrasonore.....	86
Figure II.15 : Effet des additifs sur l'évolution de la DCO d'une solution de BR29 sous l'action de l'irradiation ultrasonore.....	87

## *Introduction générale*

## Introduction générale

L'eau recouvre 72% de la surface de la planète. Près de 97% de l'eau planétaire se trouve dans les mers et les océans et 2% est sous forme de glaces polaires. L'eau douce liquide ne représente qu'environ 1%. Aujourd'hui, à l'échelle mondiale, les hommes prélèvent environ 3800 km<sup>3</sup> d'eau douce chaque année pour leurs différents usages. Cette demande en eau n'a cessé d'augmenter au cours des dernières décennies du fait de la forte croissance démographique couplée à l'industrialisation, l'urbanisation et l'intensification agricole. L'utilisation d'un grand nombre de produits chimiques - pesticides, colorants et autres - a entraîné une dégradation de la qualité des eaux [1].

Les colorants sont, aujourd'hui, largement utilisés dans différents secteurs d'activités : industries agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et notamment textiles et ce pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse et de production, ainsi que la grande variété de couleurs qu'ils offrent comparativement aux colorants naturels. Ces colorants synthétiques représentent un large groupe de composés chimiques. A titre d'exemple, la production mondiale des colorants tinctoriaux est estimée à 800 000 t/an dont une partie non négligeable, approximativement 140 000 t/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [2]. Cependant, de nombreuses études réalisées sur ces colorants ont démontré que certains de leur composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'avoir des actions de perturbateurs endocriniens sont à l'origine d'une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement. La complexité structurale de leur molécule et leur toxicité font que ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont généralement pas éliminés par les méthodes classiques de traitement des eaux. Ces composés dits bio-récalcitrants se retrouvent dans l'environnement pouvant ainsi contaminer les organismes vivants [3,4].

Face à la demande accrue de l'eau, conséquence du développement économique, notamment agricole, et d'un essor démographique, la dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable sont aujourd'hui une préoccupation majeure. Pour limiter les effets négatifs des rejets de ces colorants sur la biosphère, on a recours à des technologies diverses pour les éliminer ou du

moins limiter leurs actions en réduisant au maximum leur concentration dans les effluents industriels ou dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Les procédés utilisés pour l'élimination des polluants réfractaires sont des méthodes de transfert de matière : en général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Ces méthodes déplacent simplement la pollution dans de grandes quantités de boue ainsi créées et ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liées à la coloration. Ces dernières années, de nouveaux procédés chimiques d'élimination des composés toxiques se sont, en partie, substitués aux procédés physiques et biologiques. Leur utilisation a suscité un grand intérêt et ce, principalement pour leur faible coût, leur simplicité de mise en œuvre, leur faible production de boue, mais surtout pour leur efficacité avérée [5,6,7].

Les " procédés d'oxydations avancés " qui permettent la minéralisation en milieux aqueux des molécules organiques, par l'action des fameux radicaux hydroxyles, semblent représenter une alternative intéressante pour le traitement des composés réfractaires.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination sonolytique d'un colorant synthétique de la classe azoïque très utilisé dans l'industrie du textile, le Basic Red 29 (BR29), par l'application des ondes ultrasonores à haute fréquence. L'événement central qui conduit à la sonochimie (chimie induite par des ultrasons) est le phénomène de cavitation acoustique [8]. La cavitation acoustique se définit comme la formation et l'évolution de bulles contenant du gaz dissous et de la vapeur d'eau sous l'effet d'un champ de pression oscillant périodiquement. L'évolution d'une bulle peut se terminer par l'implosion de la cavité. Elle s'effectue ainsi de manière quasi adiabatique avec pour conséquence, au stade ultime de la compression, la formation d'une brève ponctualité caractérisée par une température et une pression élevée ( $T > 2000^{\circ}\text{C}$  ;  $P > 150 \text{ atm}$ ). Pratiquement, la bulle de cavitation acoustique peut être regardée comme un microréacteur qui incinère les molécules polluantes volatiles ou qui élimine les molécules peu volatiles par réactions avec le radical  $\text{HO}^{\bullet}$  éjecté dans la couche de liquide qui confine la cavité [9,10].

Ce mémoire est reparti en deux grandes parties. Une première consacrée à une synthèse bibliographique où l'on expose des généralités sur les colorants de synthèse et les méthodes de traitement des rejets colorés, ainsi que les ondes ultrasonores, leurs différents domaines d'utilisation, on s'intéresse également à leurs effets physiques et spécialement leurs effets chimiques notamment la sonochimie. La seconde partie sera réservée à l'ensemble des résultats obtenus pour la dégradation du BR29 par sonochimie et procédés d'oxydation avancés.

## Références bibliographiques

- [1] [http://www.fao.org/nr/water/index\\_fr.html](http://www.fao.org/nr/water/index_fr.html).
- [2] H. Ben 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, *Revue des sciences de l'eau* 24 (2011) 209-238.
- [3] P. Grau, Textile industry wastewaters treatment, *Water Sciences and Technology*, 24 (1991) 97-103.
- [4] S.K. Akal Solmaz, G.E. Ustun, A. Birgul, T. Yonar, Advanced oxidation of textile dyeing effluents: Comparison of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and Chemical Coagulation Processes, *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (2009) 1424-1433.
- [5] C. O'Neill, R.H.Freda, L.H. Dennis, D. Lourenco Nidia, M.P. Helena, W. Delee, Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74 (1999) 1009-1018.
- [6] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterisation of textile wastewater a review, *Environmental Technology* 15 (1994), 917-929.
- [7] N.J. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114 (1998) 38-41.
- [8] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et Sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, 2008, AF 6 310.
- [9] C. Pétrier, M.-F. Lamy, A. Francony, A. Benahacene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, 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.
- [10] A. Henglein, Scavenging of OH radicals produced in the sonolysis of water, *International Journal of Radiation Biology* 48 (1985) 251-258.

*Partie I*

*Synthèse bibliographique*

# *Chapitre I*

## *Les colorants*

## Introduction

Les colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes qui engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisant les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de matière telles que la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Ces méthodes déplacent simplement la pollution dans des grandes quantités de boues, et d'autre part, elles ne sont pas suffisamment actives pour éliminer la couleur. C'est pourquoi ces méthodes physiques sont à présent remplacées par des procédés chimiques basés sur l'oxydation des colorants par des agents chimiques qui sont généralement des systèmes générateurs de radicaux libres, en particulier du radical hydroxyle. Ces nouveaux procédés chimiques sont appelés procédés d'oxydation avancés (POAs) [1].

Dans cette synthèse bibliographique, on présentera des notions sur les colorants, leurs classifications, la toxicité engendrée par ceux-ci, ainsi que les procédés classiques et avancés de traitements des rejets colorés.

### I.1. Les colorants

#### I.1.1. Définition

Depuis la préhistoire, l'homme a été intéressé par les colorants caractérisés par l'application de teintures naturelles pour les fourrures et le textile. Ces premières teintures étaient principalement d'origine végétale, ainsi que d'origine animale. Parmi ceux-ci, on cite l'Indigo naturel obtenu de la plante *Indigofera tinctoria*, le pourpre Tyrien extrait de la glande d'un escargot violet développé par les Phéniciens. Les milliers d'années de développement ont mené à des processus compliqués de teinture. En 1856, William H. Perkin a réussi à obtenir une teinture qu'il a nommé

Mauvéine. Ceci a été réalisé par l'oxydation d'un mélange de bases d'aniline pour produire une teinture cationique violette. La nuance violette brillante sur la soie a immédiatement attiré l'attention et a stimulé d'autres chimistes pour effectuer des expériences semblables. Des découvertes semblables ont été réalisées, en 1859 Verguin a découvert la fuchsine, tandis que Griess a découvert les composés diazoïques qui ont mené au développement de la grande classe actuelle de teintures synthétiques, à savoir les composés azoïques. La première vraie teinture d'azo, Bismark le Brun, a été développée par Martius en 1863 [2].

Le dictionnaire Larousse définit un colorant comme étant une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui mise en contact avec un support, dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur [3].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [4]. Les doubles liaisons, qui permettent l'absorption de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet, sont des groupes chromophores (du grec *chrôma* : couleur et *phero* : je porte). La présence de substituants peut modifier la longueur d'onde d'absorption. Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans le domaine visible est dû notamment à la présence de certains groupes auxochromes (du grec *auxein* : accroître) couplés aux groupes chromophores illustrés sur le Tableau I.1. Les couleurs de la nature sont dues à l'absorption sélective, par des molécules, de certaines radiations du spectre visible de la lumière blanche. Plus une molécule contient de doubles liaisons conjuguées, plus la longueur d'onde de la lumière absorbée est grande [5].

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes

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)	Groupements donneurs d'électrons

### I.1.2. Classification des colorants

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Colour Index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires : l'un utilise l'appellation usuelle (ou reference number) basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, tandis que l'autre utilise la structure chimique (numéros de Colour index).

#### a) Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant (ou appellation usuelle) et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). La confidentialité sur la composition chimique peut être préservée. Elle comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au Colour Index.

Le Disperse Blue 106, par exemple, est un colorant de couleur bleue, de la classe Disperse, inséré en 106<sup>e</sup> position parmi les colorants bleus Disperse [6].

- ***Colorants dispersés***

Ces teintures sont fréquemment insolubles ou peu solubles avec modération dans l'eau, de caractère non-ionique et sont appliquées aux fibres hydrophobes dans une dispersion aqueuse. Elles sont principalement utilisées pour la coloration du polyester, du nylon et de la cellulose, des fibres d'acétate et acryliques, bien que certaines de leurs propriétés de stabilité humide sur ces substrats soient faibles [2].

- ***Colorants anioniques ou acides***

Ces colorants peuvent être appliqués au nylon, la laine ou la soie dans la gamme de pH de 3.0 à 7.0. L'affinité teinture-fibre résulte des forces électrostatiques ion-ion, par exemple, dans le nylon entre le groupe amino, qui est protoné dans des conditions acides et la teinture anionique. La solubilité de ces colorants dans l'eau est due à la présence du groupe sulfonates. Ces

colorants font partie de la famille des azoïques, une classe chimique qui compte parmi les plus larges [2].

- ***Colorants cationiques ou basiques***

Ces teintures sont d'habitude appliquées à l'acrylique, papier et nylon, mais peuvent aussi trouver une utilisation dans des substrats de polyester modifiés. Les colorants basiques sont hydrosolubles et produisent des cations colorés dans la solution ; ces cations sont attirés électro-statiquement aux substrats avec une charge négative. Des teintures cationiques peuvent avoir une charge positive localisée sur un groupe d'ammonium (ces teintures sont caractérisées par une haute force tinctoriale), ou il peut être distribué comme une charge délocalisée sur le cation comme trouvé dans beaucoup de triarylméthane, xanthènes et des teintures d'acridine [2].

- ***Colorants réactifs***

Ils établissent une liaison de covalence avec la fibre. Le but de cette technique est de rendre provisoirement soluble certains colorants afin de faciliter leur diffusion dans le textile, puis les insolubiliser au sein du matériau. Les colorations ainsi obtenues présentent une très haute tenue au lavage. Ils sont utilisés pour le coton et les fibres polyamides. Ce sont des colorants azoïques sur lesquels la présence de groupements sulfoniques et carboxyliques confère l'hydrosolubilité nécessaire [7].

### b) Classification chimique

Les colorants dont la formule chimique est divulguée sont également classés dans le Colour Index par un numéro de Colour Index : "CI number" .

À partir de la classification chimique du CI, Cavalier et al. On classé les colorants en 17 rubriques [8].

On citera dans ce qui suit les familles chimiques les plus utilisées dans le domaine textile.

- ***Les colorants azoïques***

Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements chromophores azo ( $-N=N-$ ), permettant l'association d'amines aromatiques ou de molécules aromatiques hydroxylées. Ils représentent environ 70% du marché des colorants avec plus de 100000 teintes. On trouve dans cette classe, d'autres substances telles que des pigments insolubles dans l'eau, des azoïques type solvants, des colorants basiques,

acides, des azoïques de type Disperse qui sont très utilisés comme colorants textiles et comprennent les allergènes le plus souvent incriminés dans l'exploration des eczéma de contact aux colorants textiles par tests épicutanés. Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) [8].

- **Colorants anthraquinoniques**

C'est la deuxième classe de colorant textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. La structure de base est celle de l'anthraquinone, ils sont caractérisés par le groupement chromophore  $\text{>C}=\text{O}$  [8].

- **Colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'indigo, déjà utilisé par les Egyptiens. L'indigo est un des plus anciens colorant connus. Utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve), car c'est dans la cuve que s'effectue la réduction qui permet la solubilisation de l'indigo et donc sa fixation sur la fibre. Dans un second temps, l'indigo se réoxyde à l'air. De façon générale, ces colorants résistent au lavage, moins à la lumière. L'industrie du jean a beaucoup favorisé son utilisation [7].

- **Les dérivés du phénylméthane**

Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils ont conservé une certaine valeur commerciale car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances, du jaune au bleu en passant par le rouge et même le vert. Ils sont formés de deux ou trois noyaux aromatiques reliés entre eux par un atome de carbone. Le triphénylméthane permet de réaliser la synthèse de colorants basiques (vert de malachite, violet cristallisé...), cette classe comprend des colorants cationiques, acides et à mordants, en général rouges, violets, bleus ou verts. Ces colorants ont été et sont parfois encore utilisés comme substances thérapeutiques pour leurs vertus antiseptiques, fongicides et bactéricides [7].

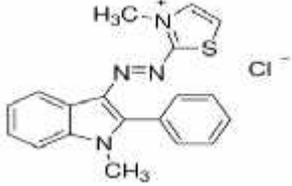
### I.1.3. Basic Red 29

Dans le cadre de la réalisation de ce mémoire, on a choisi de travailler avec un colorant faisant partie de la classe la plus importante du marché des colorants

textiles, qui est le Basic Red 29. Un colorant azoïque, utilisé essentiellement dans le domaine textile.

Les propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 sont récapitulées dans le Tableau I.2.

**Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 [9].**

Structure chimique	
Pureté (sigma-aldrich)	<b>19%</b>
max	<b>511 nm</b>
Aspect physique	<b>Poudre, rouge foncé</b>
Synonyme	<b>Basacryl Red GL</b>
Masse moléculaire	<b>368,88 g/mol</b>
Numéro CAS	<b>42373-04-6</b>
Numéro CI	<b>11460</b>
Formule chimique	<b>C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>S</b>

## I.2. Toxicité des rejets colorés

Les effluents colorés issus de diverses industries (textile, papeterie, tannerie...) sont qualifiés de dangereux pour les milieux récepteurs. Ces rejets sont généralement chargés de quantités élevées de composés chimiques organiques et minéraux récalcitrants, ils sont aussi caractérisés par des valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) et de carbone organique total (COT) élevées [10,11]. La présence d'une large gamme de composés organiques tels que les colorants, les tensio-actifs et les pesticides dans l'hydrosphère représente une source de menace pour les eaux douces ainsi que les eaux marines, en raison de leur non-biodégradabilité et leur potentiel carcinogène. Indépendamment des problèmes esthétiques concernant l'effluent coloré, les colorants absorbent fortement la lumière du soleil, empêchant de ce fait l'activité photosynthétique des différentes espèces aquatiques et menacent sérieusement l'écosystème [12].

### **I.2.1. Aspect toxique sur la santé humaine (allergie, mutagénicité / carcinogénicité)**

- Eczéma des mains et parfois du visage chez les professionnels manipulant des colorants (pesée, mélange, impression...).
- Dermate allergique de contact, érythémato-vésiculeuse prurigineuse, d'atteinte symétrique, prédominant aux plis de flexion [13].
- Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [14].
- La liaison azo est la partie la plus instable de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase P450 sécrétée au niveau du foie ou d'une azoréductase sécrétée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobies, pour se transformer en composés aminés cancérigènes [15,16].

### **I.2.2. Aspect toxique sur les cours d'eau (faune et flore)**

- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. A cet effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique sandocryl orange est très toxique pour la croissance des micro-organismes du fait, qu'après un temps de contact de 5 jours avec ce colorant, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5 % [17,18].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations respectivement de 0,1 et 2 mg/L [19].
- En plus des problèmes écologiques liés à la non-biodégradabilité des colorants, en raison de leurs importantes masses moléculaires et leurs structures complexes, on trouve l'eutrophisation, la bioaccumulation et la sous-oxygénation, qui nuisent à la vie piscicole des différentes espèces et par conséquent celles de toute la chaîne alimentaire arrivant à l'espèce humaine [1].

### **I.3. Procédés de traitement des rejets colorés**

La méthode de traitement bien connue et largement appliquée pour le traitement de l'eau usagée de l'industrie textile est le processus de boues activées [20]. Des combinaisons du processus de boues activées avec des processus physiques

et chimiques peuvent être trouvées dans la plupart des applications [21,22]. Ces méthodes de traitement traditionnelles exigent trop d'espaces et sont affectées par l'écoulement d'eau usée. D'autre part, des technologies physico-chimiques avancées existantes de traitement comme, des processus de membrane, l'échange ionique, l'adsorption sur du charbon actif, peuvent seulement transférer les polluants d'une phase à une autre plutôt que de débarrasser les effluents des corps polluants [23].

Jusqu'à lors, les procédés d'oxydation avancés montrent un avantage spécifique dans le domaine du traitement des eaux colorées car ils peuvent éliminer les composants organiques non-biodégradables et devanent par ce fait les méthodes conventionnelles. Les POAs sont basés sur la génération des radicaux libres très réactifs et oxydants, particulièrement les radicaux d'hydroxyles, ont été employés avec un intérêt croissant dû au pouvoir oxydant élevé de ces derniers [24].

### **I.3.1. Procédés d'oxydation avancés**

#### **a. Principe**

Le concept des " Procédés d'oxydation avancés " a été établi par Glaze et al. en 1987. L'ultime objectif de l'oxydation des polluants dans l'eau et l'eau usée est de "minéraliser", c'est-à-dire de convertir les constituants d'un polluant organique en molécules inorganiques, simples et relativement moins alarmantes. Les principales conversions qui ont pu être visualisées sont le carbone en dioxyde de carbone, l'hydrogène en molécule d'eau, le phosphore en phosphates ou acides phosphoriques, le soufre en sulfates et l'azote en nitrates. Le but principal des procédés d'oxydation avancés est de produire le radical hydroxyle dans l'eau [25].

#### **b. Description et caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$**

Le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque espèce [26]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit

d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  s [27,28]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés dans le traitement des eaux [29].

### c. Réactivités des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [30]. Les équations (1) et (2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [31] :

1<sup>er</sup> cas : addition du radical  $\cdot\text{OH}$  sur le composé organique R



2<sup>e</sup> cas : élimination d'un atome d'hydrogène



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

Les POAs peuvent être regroupés en quatre catégories résumées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Classification des différents procédés d'oxydation avancés [32-38].

Catégorie		Procédé	Réaction
Phase homogène		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}\cdot$
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (peroxydation)	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot^-$
Photocatalytique	Homogène	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \text{ (} 200 < \lambda < 300 \text{ nm)} \rightarrow 2 \text{HO}\cdot$
		$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \text{ (} \lambda = 253.7 \text{ nm)} \rightarrow 2 \text{HO}\cdot + \text{O}_2$
	Hétérogène	$\text{TiO}_2/\text{UV}$	$\text{TiO}_2 + h\nu \text{ (} \lambda < 400 \text{ nm)} \rightarrow \text{TiO}_2 + h^+ + e^-$ $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}} + h^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}\cdot_{\text{ad}}$ $\text{HO}^-_{\text{ad}} + h^+ \rightarrow \text{HO}\cdot_{\text{ad}}$
Sonochimique		US	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{US}} \text{HO}\cdot + \text{O}\cdot$
Electrochimique	Oxydation anodique directe		$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M} [\text{HO}\cdot] + \text{H}^+ + e^-$ $\text{R} + \text{M} [\text{HO}\cdot] \rightarrow \text{M} + \text{RO} + \text{H}^+ + e^-$

## Conclusion

Cette partie de la synthèse bibliographique nous donne une idée sur les quantités de colorants utilisés par les différentes branches industrielles ainsi que les quantités énormes des rejets colorés déversés dans les milieux récepteurs et leur toxicité vis-à-vis des diverses espèces de la chaîne alimentaire. Par conséquent, un traitement adéquat s'avère nécessaire pour dégrader ces substances récalcitrantes. Dans cet objectif, de nouvelles technologies qui mettent en œuvre la réactivité des radicaux libres, notamment le radical hydroxyle ont fait l'objet de nombreux travaux. Dans ce cadre de travail, on a opté pour la sonochimie l'un des procédés d'oxydation avancés qui a fait ces preuves dans le traitement des rejets colorés.

## Références bibliographiques

- [1] H. Ben 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, *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2011) 209-238.
- [2] M. Clarck, *Handbook of textile and industrial dyeing*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2011.
- [3] Dictionnaire Larousse  
<http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/colorant/17308>.
- [4] Encyclopédie Universalise, <http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.
- [5] Encyclopédie Hachette,  
<http://www.hachettelivre.fr/media/.../029/1883149194>.
- [6] X. Lejeune, Définition, classification, mode d'utilisation des matières colorantes, Giba Geigy, Bale, 1989.
- [7] D. Vandenbosch-Deldyck, Les colorants en teinture textile : utilisation du BTA test dans le dépistage du cancer de la vessie. Relation avec l'étude des micronoyaux sur cellules urothéliales, Thèse de Doctorat en Médecine, Lille, 1998.
- [8] P. Frimat, Y. Yeboue-Kouame, Textiles et colorants : Classification, aspects médico-légaux : Progrès en dermato-allergologie, John Libbey Eurotext, Lyon, 1999.
- [9] Sigma Aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/306525>.
- [10] P. Grau, Textile industry wastewaters treatment, *Water Sciences and Technology*, 24 (1991) 97-103.
- [11] S.K. Akal Solmaz, G.E. Ustun, A. Birgul, T. Yonar, Advanced oxidation of textile dyeing effluents: Comparison of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  and Chemical Coagulation Processes, *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (2009) 1424-1433.
- [12] F. Li, S. Sun, Y. Jiang, M. Xia, Sun, B. M. Xu, Photodegradation of an azo dye using Immobilized nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  supported by natural porous mineral, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1037-1044.
- [13] A. Pons-Guiraud, Aspects cliniques de l'allergie aux colorants des textiles, *Progrès en dermato-allergologie*, Lyon, 1999.
- [14] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten, *Arch Klin Chi*, 1895.
- [15] H. Zollinger, *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Publishers Inc, (New York) USA, 1987.

- [16] K.T. Chung, Fulk E.G, A.Y. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Applied Environmental Microbiology* 42 (1981) 641-648.
- [17] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Textile Chemist and Colorist* 28 (1996) 23-30.
- [18] L.W. Little, M.A. Chillingworth, in *Reports on selected dyes and their effect*, American dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [19] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter, *Les eaux résiduaires industrielles*, Masson 2ème édition, 1977.
- [20] C. O'Neill, R.H. Freda, L.H. Dennis, D. Lourenco Nidia, M.P. Helena, W. Delee, Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74 (1999) 1009-1018.
- [21] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterisation of textile wastewater a review, *Environmental Technology* 15 (1994) 917-929.
- [22] N.J. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114 (1998) 38-41.
- [23] A. Erswell, C.J. Brouckaert, C.A. Buckley, The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology, *Desalination* 143 (2002) 243-253.
- [24] K. Kestioglu, T. Yonar, N. AZBAR, Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME), *Process Biochemistry* 40 (2005) 2409-2416.
- [25] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering* 28 (1987) 335-342.
- [26] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres, *BioScience* 23 (1992) 45-70.
- [27] P. Maestre, Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 1991.
- [28] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research* 28 (1994) 887-893.
- [29] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier J.F Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau* 4 (2009) 535-564.

- [30] M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, TEC. DOC. Lavoisier, Paris, France, 1989, 505.
- [31] P. Striolo, Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, 1992.
- [32] P. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts, Proceedings of the Royal Society of London 147 (1934) 332-351.
- [33] H. Paillard, Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée  $O_3/H_2O_2$  et ozonation catalytique hétérogène, Thèse de Doctorat de l'université de Poitiers, Poitiers, France, (1994), 224.
- [34] G.U. Buxton, C.L. Greenstock, W.C Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $HO^\bullet/O^\bullet$ ) in aqueous solution, Journal of Physical Chemistry 17 (1988) 513-759.
- [35] K. Van Craeynest, H. Van Langenhove, R.M. Stuetz, AOPs for VOCs and odour treatment, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Alliance House, Londres, Angleterre, 2004, 356.
- [36] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 609-614.

## *Chapitre II*

# *Ultrasons et sonochimie*

## Introduction

Les ultrasons favorisent ou accélèrent une large gamme de processus chimiques et physiques [1-4]. Ils ont été employés pour différents buts et dans divers secteurs tels que le nettoyage des surfaces, les technologies de l'industrie alimentaire, le diagnostic, la thérapie médicale, le traitement des eaux usées et la synthèse des molécules. Les dernières applications, généralement décrites par le terme sonochimie, se sont avérées être des outils de valeur inestimable et uniques pour la production des nanomatériaux [5], dans les technologies vertes [6] et la synthèse organique [4,7,8].

### II.1. Ondes ultrasonores

#### II.1.1. Aperçu historique

En 1880, Pierre et Jacques Curie découvrent l'effet piézoélectrique direct en observant la polarisation électrique d'un échantillon de quartz soumis à une contrainte mécanique. L'effet inverse, établi par Lippman, en 1881, permet de créer une vibration mécanique à partir d'une énergie électrique alternative. En 1926 et 1927, Woods et Loomis [9,10] étudient l'effet léthal des ultrasons sur les cellules, les tissus, les poissons et les grenouilles. Cette découverte conduira Langevin à la mise au point du sonar, première application connue des ultrasons. Dans la seconde moitié du XXe siècle, cette technologie connaît son essor le plus remarquable avec le développement industriel du nettoyage par ultrasons. Cette évolution se poursuit avec l'émergence de la sonochimie et de nombreux travaux de recherche qu'elle recouvre, ouvrant ainsi sur la perspective de nouvelles applications des ondes ultrasonores [11].

#### II.1.2. Définition

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, c'est-à-dire entre les domaines des sons audibles (16 Hz-16 kHz) et des hypersons (> 10 MHz). Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger [12,13].

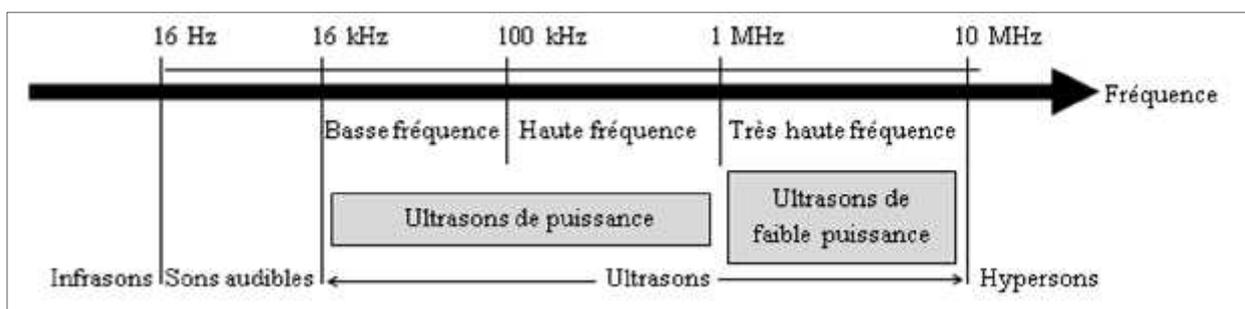
Étant donné le large spectre de fréquence (Figure II-1) occupé par les ultrasons (16 kHz-10 MHz) on différencie classiquement deux zones :

- *Les ultrasons de puissance*, forte intensité et faible fréquence, de 16 à 1000 kHz.

Dans cette gamme de fréquence, l'effet recherché est une modification du milieu par les ultrasons principalement grâce à la cavitation : l'onde modifie le milieu irradié. Cette modification peut être physique (décapage, dégazage, émulsification) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres...), nommée sonochimie. Ces hautes fréquences semblent plus favorables à la production de radicaux libres, et seront préférées par exemple pour des procédés de dégradation de polluants chimiques [14].

- *Les ultrasons de diagnostic*, faible intensité et haute fréquence, de 1 à 10 MHz.

Contrairement au cas précédent, dans ce domaine d'application des ultrasons, on ne veut pas que l'onde modifie le milieu traversé. Le but est d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore. Lorsqu'un son traverse un milieu (peu importe sa fréquence), il en ressort modifié : l'amplitude et la phase de l'onde sinusoïdale sont modifiées, c'est pour cela qu'ils sont utilisés pour établir des diagnostics. Cette catégorie d'ultrasons est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions, cependant l'application la plus courante est l'échographie en imagerie médicale [12,13,15].



**Figure II.1** : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance [13,15,16].

### II.1.3. Génération de l'onde ultrasonore

Les ultrasons sont produits à l'aide d'un instrument ayant un transducteur ultrasonore, un dispositif par lequel l'énergie électrique ou mécanique peut être convertie en énergie acoustique. Les transducteurs électromécaniques sont généralement les plus utilisés, la plupart du temps, ils sont fabriqués en quartz et sont généralement basés sur l'effet piézoélectrique -lorsque des charges électriques égales et opposées sont appliquées aux faces opposées d'un crystal de quartz, des compressions et des dilatations sont produites-.

Dans les équipements ultrasonores modernes, les transducteurs piézoélectriques sont fabriqués à partir de céramique couverte de titanate de barium, un tel dispositif convertit au-dessus de 95% de l'énergie électrique en énergie acoustique. Dans la pratique, les dispositifs ont seulement une fréquence de fonctionnement optimale [17].

### II.2. Cavitation acoustique

Les ondes ultrasonores peuvent être focalisées, reflétées et réfractées, mais elles exigent un milieu ayant des propriétés élastiques pour leur propagation. Lorsque ces ondes se propagent, les particules du milieu élastique oscillent et transfèrent l'énergie dans la direction de la propagation [12].

Les effets chimiques des ultrasons résultent des processus physiques qui créent, agrandissent et implosent les cavités gazeuses et vaporeuses dans un liquide. Les ondes ultrasonores, comme toutes les ondes sonores, se composent des cycles de compression et d'expansion. Les cycles de compression exercent une pression positive sur le liquide, poussant les molécules les unes contre les autres ; contrairement aux cycles de compression, les cycles d'expansion exercent une pression négative, éloignant les molécules les unes des autres. Pendant le cycle de dépression, une vibration d'intensité suffisante peut produire des cavités. Un liquide est lié par les forces attractives, qui déterminent la résistance à la traction du liquide. Afin de former une cavitation, une grande pression négative liée au cycle d'expansion de l'onde ultrasonore est nécessaire pour surmonter la résistance à la traction du liquide [18] comme l'illustre la Figure II.2. Le principal phénomène responsable de tous les effets des ultrasons est la cavitation [7]. La cavitation est définie comme étant le phénomène de naissance, croissance et finalement l'implosion d'une petite

bulle au sein d'un liquide [8,19]. Dans la bulle, le gaz dissous et la vapeur du liquide sont en constante recherche d'équilibre de pression interne. Les cavités en croissance peuvent coalescer, pour former des bulles de gros volume qui migrent et éclatent à la surface du liquide : c'est le principe du dégazage ultrasonore. Le volume de la cavité peut aussi augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle elle entre en résonance avec l'onde incidente. Le volume s'accroît fortement dans la phase de dépression (10 à 100 fois le volume initial) et la bulle s'effondre brutalement au début de la phase de compression, l'implosion s'effectue de manière adiabatique, à des conditions extrêmes de température et de pression [11].

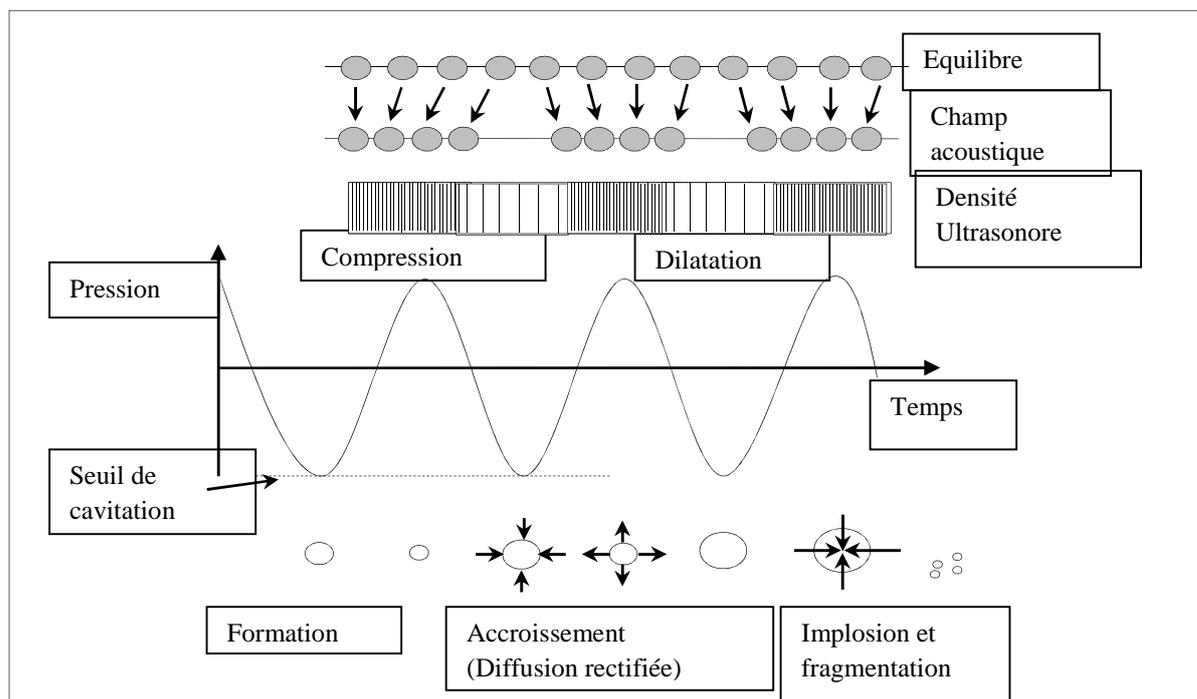


Figure II.2 : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique [13,15,20,21].

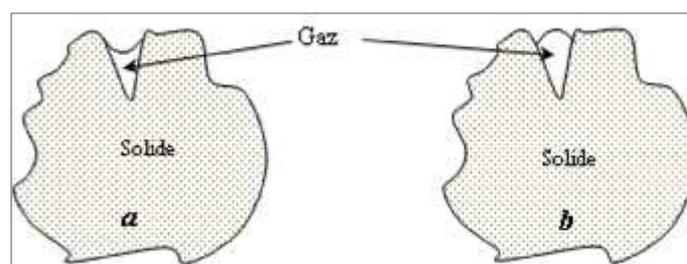
### II.2.1. Seuil de cavitation

On appelle seuil de cavitation la pression nécessaire pour faire apparaître les premières bulles. Selon l'application visée, certaines études présentent ce seuil de cavitation en fonction de l'énergie (intensité ou puissance acoustique) qui est calculée à partir de la puissance. Apfel et Holland ont montré que le seuil de cavitation dépend de la fréquence : plus la fréquence est grande, plus l'amplitude de l'onde doit être importante pour pouvoir initier la cavitation [22]. Blake a prévu une pression acoustique minimum afin de créer une bulle sphérique libre de gaz, et vaincre ainsi les forces de tension superficielle. Il a supposé aussi des conditions de

basses fréquences et des valeurs de viscosité négligeables. Quand la fréquence est suffisamment élevée, l'inertie du liquide retarde la croissance de la bulle pour une durée assez longue jusqu'à dépasser la phase de compression ; ainsi, la pression acoustique doit être plus grande afin de surmonter les forces de cohésion [23].

La pression acoustique nécessaire pour déclencher la cavitation ultrasonore est faible, de l'ordre de 1 à 2 bars pour un liquide saturé en gaz [11]. La présence des impuretés telles que les particules solides, les poussières, les microbulles de gaz ou de vapeurs piégées dans les micro-crevasses à la surface de ces particules solides et poussières dans le liquide réduit le seuil de la pression acoustique nécessaire pour la formation de la cavitation.

Dans une crevasse, la surface de la poche de gaz est concave et sa tension superficielle réduit la pression à l'intérieur de la poche. La poche de gaz dans la crevasse se dilate pendant la phase de raréfaction des ultrasons permettant ainsi la diffusion du gaz dans la crevasse depuis le liquide environnant, ce qui a pour effet la diminution de la pression. Pendant la phase de compression, la poche de gaz rétrécit et sa pression augmente, il en résulte la diffusion du gaz de la poche vers le liquide. Par voie de conséquence de l'effet de surface, le taux de diffusion pendant l'expansion est plus élevé car le gradient de concentration du gaz dans le liquide est plus élevé. En conclusion, une bulle de gaz est créée d'une crevasse quand la poche de gaz se développe suffisamment [24-26] comme le montre la Figure II.3.



**Figure II.3** : Micro-crevasses à la surface d'une particule solide [27]  
(a) en phase de compression (b) en phase de dilatation

L'augmentation de la viscosité du liquide accroît la puissance nécessaire à l'obtention du seuil de cavitation. La dynamique des bulles est amortie par dissipation de l'énergie dans les forces de cohésion du liquide. Un liquide pur idéal, sans particules en suspension et exempt de gaz dissous, cavite très difficilement en raison de l'absence de possibilité de formation de germes de cavitation. Il faudrait appliquer

une dépression très importante pour créer une rupture des forces de cohésion du liquide qui conduirait à une cavité de vapeur du liquide. La température est un paramètre important qui a une influence complexe. Ce paramètre modifie la viscosité du milieu, la concentration en gaz dissous ainsi que la pression de vapeur [11].

## II.2.2. Type de cavité

### II.2.2.1 Cavité transitoire

Ce phénomène a lieu à forte intensité ultrasonore [18], supérieure à  $10 \text{ W/cm}^2$  [28]. Ce type de bulles de cavitation grossit très rapidement puis implose violemment. Leur durée de vie n'excède pas quelques cycles et parfois même pas la fin d'un seul cycle comme l'illustre la Figure II.4. L'implosion brutale de ces bulles conduit à la formation de nouveaux nucléis qui servent de germes de cavitation. On admet qu'il n'existe pas de transfert de gaz entre le liquide et la bulle mais seulement une vaporisation et une condensation de ce liquide [29]. La taille typique d'une bulle de cavitation transitoire est comprise entre 2 et  $10 \mu\text{m}$ .

Le paramètre permettant la définition d'une bulle comme étant transitoire, est le rapport entre son rayon d'équilibre et son rayon critique. Pour un intervalle de fréquence de 20 à 100 kHz, ce rapport est égal à 2 pour les bulles transitoires [30].

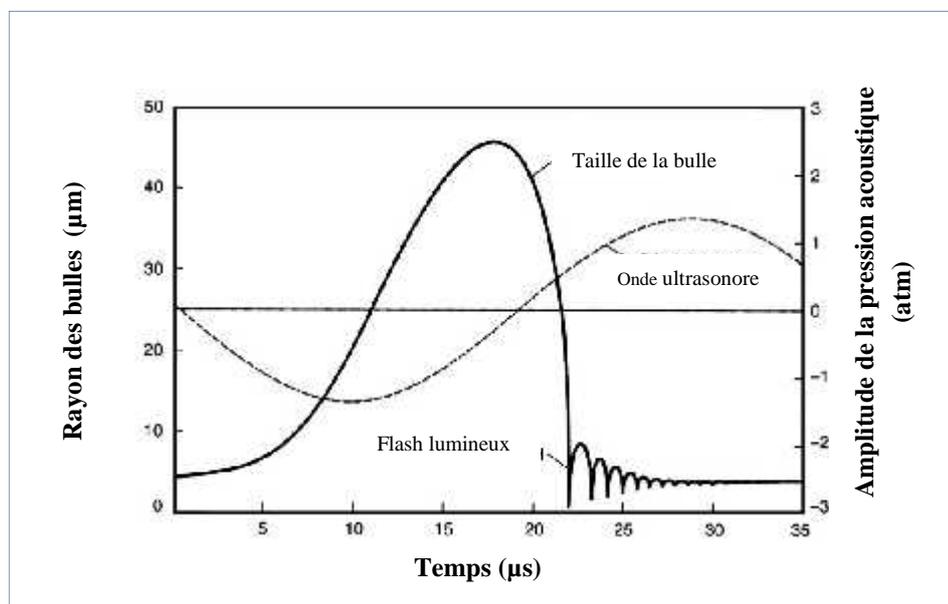


Figure II.4 : Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire [21,31].

### II.2.2.2 Cavité stable

Les cavitations stables ont lieu à faible intensité ultrasonore [18], de l'ordre de 1 à 3 W/cm<sup>2</sup> [28]. Dans ce cas, les bulles de gaz vibrent avec une faible amplitude autour d'une position d'équilibre pendant plusieurs cycles. Elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide. En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression, de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle, est supérieur à celui de la phase de compression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite soit, coalescer et remonter à la surface (effet de dégazage) soit disparaître par dissolution. L'amplitude d'oscillation des bulles est faible et leur durée de vie est grande. L'implosion de ces bulles stables est moins violente que celle des bulles transitoires, mais toutefois suffisante pour développer des températures et des pressions nécessaires pour créer des espèces radicalaires et/ou atomiques [11,16,27].

### II.2.3. Diffusion rectifiée

La diffusion rectifiée prend en compte deux effets non linéaires. Tout d'abord, à chaque expansion de la bulle, le gaz dissous dans le liquide pénètre dans la bulle, et à chaque compression, du gaz est diffusé de l'intérieur de la bulle vers le liquide. La quantité de gaz diffusé entre un milieu et un autre est proportionnelle à la surface d'échange. Le flux entrant est donc supérieur au flux sortant et la bulle contient plus de gaz à l'issue de l'oscillation : c'est l'effet de surface.

De plus, lors d'une phase d'expansion, la couche de liquide qui entoure la bulle est comprimée, et contient donc une plus grande concentration de gaz dissous, ce qui entraîne un gradient de concentration élevé. Cela contribue à augmenter encore le flux entrant dans la bulle pendant une phase d'expansion : c'est l'effet de couche.

Ces transferts de matière dépendent donc beaucoup de la concentration en gaz dissous dans le milieu. La diffusion rectifiée permet donc à des germes de taille inférieure au micron de croître pour atteindre des tailles plus importantes susceptibles d'être excitées par l'onde ultrasonore [32-34].

### II.2.4. Théorie du point chaud

La cavitation est un phénomène par lequel une importante quantité d'énergie est localement absorbée, cela est dû à l'effondrement violent des cavités créant des

effets appropriés à l'intensification des applications chimiques et physiques de traitement [35].

Dans la théorie du point chaud, Suslick suppose que durant l'effondrement, chaque bulle agit en tant que point chaud produisant des conditions extrêmes de température et de pression pouvant atteindre, respectivement 5000 K et 500 atmosphères, avec une vitesse de refroidissement égale  $10^9$  K/s [1]. Le paramètre clé de cette approche est le fait que le phénomène soit adiabatique, c'est-à-dire que les deux phases d'expansion et d'implosion soient très rapides et que les échanges thermiques avec le milieu n'ont pas le temps d'avoir lieu [36]. La température et la pression maximales peuvent être évaluées par le modèle le plus utilisé et le plus ancien développé par Neppiras et Noltingk :

$$T_{\text{Max}} = T_0 \frac{P_m^{(\gamma-1)}}{P} \quad \text{II.1}$$

$$P_{\text{Max}} = P \frac{P_m^{(\gamma-1)}}{P}^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{II.2}$$

Avec:  $T_0$  : température de l'expérience,

$\gamma$  : rapport polytropique du mélange gazeux ou du mélange gaz-vapeur ( $C_p/C_v$ ),

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

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

## II.2.5 Effets physiques et chimiques des ultrasons

### II.2.5.1 Effets physiques

Sans compter leurs effets chimiques, les ultrasons peuvent également produire des effets physiques significatifs. Lors du passage des ultrasons dans un milieu liquide, ce dernier absorbe l'énergie acoustique des ondes sonores ainsi que l'énergie d'écoulement le long de la direction de la propagation des ondes. Des effets physiques tels que le micro-streaming, les micro-streamers, les micro-jets, et les ondes de choc peuvent être produits par les bulles de cavitation. Il en résulte un mouvement turbulent du liquide accompagné par un gradient de vitesse à l'échelle microscopique autour de la bulle de cavitation [37].

- a. **Micro-streaming** est la propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide qui crée un mouvement oscillatoire de petite amplitude des éléments du fluide autour d'une position moyenne [38]. Ce phénomène conduit à un type de flux de fluide peu commun lié au gradient de vitesse, de température et de pression [39].
- b. **Micro-streamers** sont formés par des bulles de cavitation parcourant le liquide aux nœuds ou aux ventres entraînées par des forces de Bjerknes [37].
- c. **Micro-jets** sont constitués lors de l'effondrement des bulles de cavitation asymétriques près d'une surface d'une microparticule, avec une vitesse de l'ordre de 100 m/s. Les micro-jets produiront plus tard une onde de choc asymétrique, ayant pour résultat directe l'érosion sur la surface des particules et la désagrégation des particules [37,40].
- d. **Les ondes de choc** sont produites par la compression adiabatique des bulles de cavitation lors de la phase de compression. Au point de compression maximum, la paroi de la bulle est soumise à un arrêt brutal et rebondit à grande vitesse. Les éléments de fluide convergents sont réfléchis de l'interface de la bulle, créant ainsi une onde de choc à haute pression qui se propage dans le milieu [38].
- e. **Sonoluminescence** c'est l'émission d'un flash lumineux qui accompagne la cavitation acoustique dont le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 190 nm. Selon Hiller *et al.* [44] 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.

Le mouvement du liquide produit par les ultrasons peut améliorer les processus physiques de transfert de matière entre les interfaces solide-liquide et gaz-liquide. Par conséquent, ces effets sono-physiques décrits ci-dessus peuvent faciliter divers mélanges, la décomposition des particules ainsi que les macromolécules, la dégradation de polymère, la désorption, l'extraction et les processus de nettoyage [37,42].

### II.3. Sonochimie (effet chimique)

Les effets chimiques de la cavitation ultrasonore sont provoqués par la formation des radicaux hydroxyles et de l'hydrogène radicalaire dans les cavités fragmentées [43]. Les radicaux réagissent les uns avec les autres et avec les solutés présents dans le milieu liquide. Les réactions sonochimiques dans un liquide irradié se produisent dans trois régions : à l'intérieur de la cavité, à l'interface cavité-liquide et le liquide environnant [44,45].

Selon la théorie du point chaud, des valeurs élevées de température et de pression sont atteintes lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Il en résulte de ces conditions extrêmes la dissociation thermique de la vapeur d'eau, en radical hydroxyle HO<sup>•</sup> et H<sup>•</sup>. Les radicaux hydroxyles et l'hydrogène issus de la pyrolyse de l'eau réagissent les uns avec les autres pour former des molécules d'eau, du peroxyde d'oxygène de l'hydrogène gazeux ou ils peuvent aussi réagir avec des composés gazeux tels les solutés organiques volatiles, comme illustré sur la Figure II.5 [36,43,46,47].

La seconde région où les réactions sonochimiques prennent place c'est l'interface entre la bulle de cavitation et le liquide entourant la cavitation. Un important gradient de température et de pression existe dans cette zone. La formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub> dans cette région est évidente [48].

La troisième région, qui est le volume de la solution, présente aussi un siège pour les réactions précédemment citées mais à la température ambiante. Les radicaux produits lors de l'implosion de la cavité (a) et au niveau de l'interface gaz/liquide (b), diffusent dans le volume de la solution (c) et réagissent avec les solutés non volatils. Gutiérrez et al. estimaient que moins de 10% des radicaux hydroxyle et hydrogène formés dans les deux premières régions atteignent le volume de la solution. Les produits comme le peroxyde d'hydrogène, produits dans la première et la seconde zone, vont également diffuser vers la dernière région en engendrant des réactions secondaires [47,49,50].

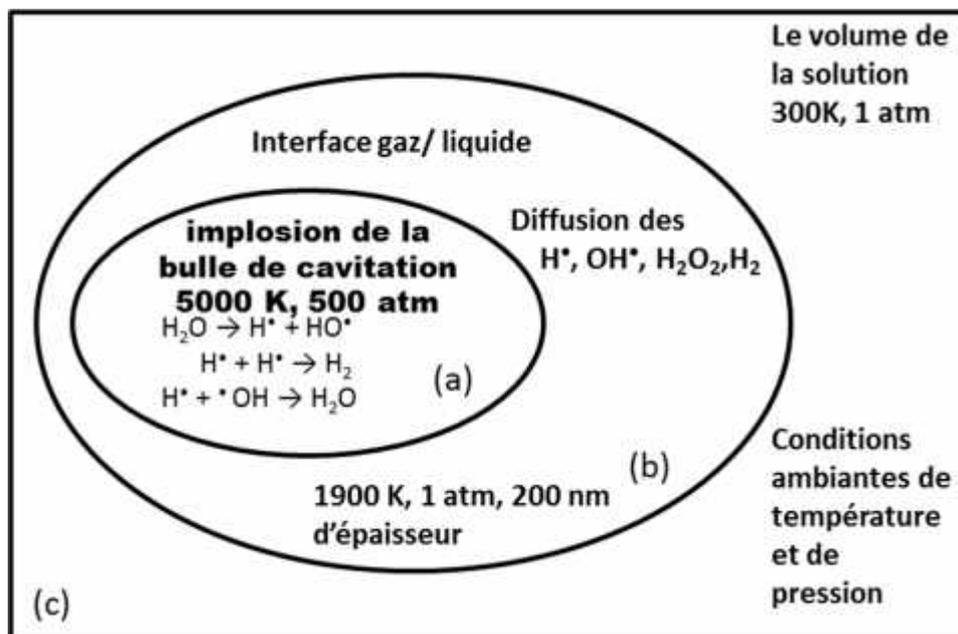
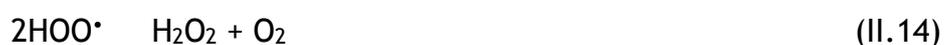
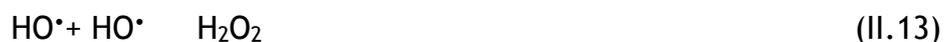
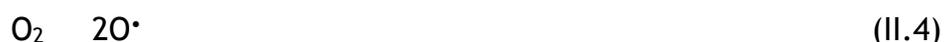


Figure II.5 : Zones de réactivité sonochimique [46-48,51].

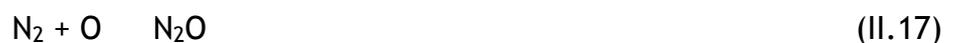
### II.3.1. Sonolyse de l'eau

La sonochimie traite habituellement les réactions dans un milieu liquide, les réactions chimiques induites par le passage de l'onde ultrasonore est la sonolyse de l'eau. En effet, l'implosion des bulles de cavitation crée des conditions locales extrêmes qui peuvent engendrer une scission homolytique de  $H_2O$  pour former les radicaux  $HO^\bullet$  et  $H^\bullet$  ainsi que d'autres espèces réactives tels que le  $O^\bullet$  et les radicaux hydroperoxyde  $HOO^\bullet$  selon les réactions suivantes [40,52] :





Lorsque de l'eau est irradiée en présence d'air, il se forme, en plus de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$ , de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) [52-56]. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces produits comporte une première étape d'oxydation de l'azote moléculaire  $\text{N}_2$  par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions II.16 à II.20) [56] :



L'oxydation du NO par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et les atomes d'oxygène (O) conduit à la formation de l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) (Réaction II.21) qui à son tour va être oxydé par le  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire de l'acide nitrique (Réaction II.22) [53,54,55]:



### II.3.2. Influence des paramètres opératoires

Les importantes valeurs de pression et de température induites lors de l'effondrement d'une cavitation aussi bien que le nombre de radicaux libres générés à la fin de l'implosion et les différentes applications physiques ou chimiques dépendent fortement des paramètres opératoires des équipements notamment la fréquence et l'intensité des ondes ultrasonores, les propriétés physico-chimiques de la phase liquide qui affectent la taille initiale et le processus de naissance du nucléi, et finalement la température [35].

#### II.3.2.1. Fréquence des ultrasons

La fréquence des équipements ultrasonores est usuellement fixe et ne peut pas être variée. Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'effet de la fréquence, néanmoins, il est connu que les hautes fréquences réduisent l'effet cavitationnel à

cause de (1) la pression négative produite par le cycle de décompression est insuffisante en terme de durée et/ou intensité pour l'initiation de la cavitation, (2) la phase de compression se produit plus rapidement que l'effondrement des microbulles. A l'opposé, les basses fréquences produisent des cavités plus violentes à l'implosion, générant ainsi des valeurs élevées de pression et de température [52].

Koda *et al.* [57] ont étudié l'effet de la fréquence en utilisant sept différents types de réacteurs, dans l'intervalle allant de 19,5 kHz jusqu'à 1,2 MHz, et une puissance variant de 35 à 200 W. La comparaison était faite en terme d'efficacité sonochimique (mol/J) pour des solutions de KI et de Fricke. Ces travaux ont montré que l'efficacité sonochimique augmente jusqu'à 200 kHz et après elle diminue à cause de l'atténuation contrôlée des ultrasons à hautes fréquences, conduisant à une moindre dissipation d'énergie. Wayment et Casadonte [58] ont mis en œuvre un seul transducteur opérant à diverses fréquences allant de 20-500 kHz et une puissance acoustique constante. Ils ont observé l'effet de la fréquence par l'oxydation de KI en variant les concentrations dans l'intervalle 0,10-1M et la valeur de la vitesse de décomposition obtenue est maximale à 300 kHz pour une concentration de 1M. Beckett et Hua [59] avec une étude sur la sonoluminescence et les réactions chimiques ont reporté l'existence d'un optimum de fréquence opératoire égale à 358 kHz.

### II.3.2.2. Intensité des irradiations ultrasonores

La variation des effets sonochimiques observée expérimentalement avec l'intensité des irradiations dépend de la manière avec laquelle cette dernière varie. L'intensité des irradiations est définie comme étant le pouvoir de dissipation des ondes à travers le milieu par unité de surface et par conséquent sa variation peut être le résultat de la variation du pouvoir de dissipation ou celui de la surface [35]. Saez *et al.* [60] ont réalisé leurs expériences dans un réacteur sonochimique opérant à 20 kHz et une puissance de valeur maximale estimée à 100 W, pour étudier l'effet de l'intensité de l'irradiation dans la gamme 0,5-8 W/cm<sup>2</sup> sur le rendement sonochimique. Les résultats prouvent que lorsque l'intensité augmente, le rendement des réactions augmente parallèlement jusqu'à atteindre une valeur seuil puis diminue. Une valeur optimale de l'intensité des irradiations était enregistrée qui est égale à 2,8 et 3,5 W/cm<sup>2</sup> pour la libération de I<sub>2</sub> et la dosimétrie de Fricke respectivement.

Xie et al. [61] ont reporté l'existence d'un optimum de l'intensité de l'irradiation. En effet, un bouclier de bulles (*bubble shielding*) de cavitation se forme sur la surface émettrice. L'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons [13].

### II.3.2.3. Température de la solution

En conséquence directe, d'une part, de la diminution de la viscosité du milieu, et d'autre part, de l'accroissement de la tension de vapeur du liquide lié à l'échauffement du milieu, le phénomène de cavitation nécessite des ondes sonores de plus faibles intensités lorsque la température du milieu soumis aux ultrasons augmente [27]. Toutefois, les effets physiques résultant de l'implosion de la cavité sont réduits, et les températures et les pressions générées lors de l'implosion des cavités diminuent [16,62].

### II.3.2.4. Paramètres physico-chimiques du milieu liquide

Les propriétés du liquide qui peuvent influencer sur l'effet des ultrasons sont la tension de vapeur, la tension interfaciale et la viscosité [35]. Comme pour la température, une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition de la cavitation mais réduit les pressions et les températures atteintes dans la bulle lors de son implosion. Dans une moindre mesure, la tension interfaciale et la viscosité affectent aussi le seuil de cavitation. Plus elles sont élevées, plus la cohésion du fluide est forte et donc la cavitation sera plus difficile à obtenir. Indépendamment des ultrasons, les bulles formées sont plus petites si la tension interfaciale est élevée. La viscosité joue aussi un rôle important dans la propagation de l'onde : la viscosité augmente l'absorption de l'onde, c'est-à-dire que l'énergie acoustique est dégradée en chaleur et la zone active ultrasonore voit son volume diminuer [13].

### II.3.2.5. Nature du gaz dissous

Dans les équations de Noltingk et Neppiras (Équations I-1 et I-2), l'influence du facteur polytropique ( $\gamma$ ) est primordiale. Ce facteur dépend de la nature du gaz, un gaz monoatomique de type gaz rare donne des températures et des pressions maximales plus élevées que des gaz diatomiques [36].

L'argon par exemple est depuis longtemps reconnu comme promoteur des effets de la cavitation (par rapport à l'air par exemple). Cependant, on observe expérimentalement que deux gaz monoatomiques ne conduisent pas aux mêmes effets, le xénon est plus efficace que l'hélium par exemple [18]. Ce qui amène à dire qu'une autre propriété du gaz, qui n'apparaît pas directement dans les équations de Noltingk et Neppiras influe sur la cavitation : la capacité calorifique.

La température atteinte lors de l'implosion sera plus haute si le gaz conduit mal la chaleur, c'est le cas du xénon. Au contraire, l'hélium qui a une grande capacité calorifique peut même annuler les effets sonochimiques [18]. En effet, l'argon a une capacité calorifique 10 fois plus faible que l'hélium et 3 fois plus grande que le xénon. Enfin, un effet plus évident du gaz est sa solubilité : l'augmentation de la quantité de gaz dissous facilite l'apparition de la cavitation [13].

### II.3.3. Sonochimie : application dans le traitement des eaux [11]

Le pouvoir oxydant des ultrasons, illustré en particulier par leur faculté à générer la formation d'entités radicalaires dans l'eau susceptibles d'oxyder de nombreuses espèces présentes en solution, a conduit au développement de nouvelles applications de la sonochimie dans le domaine de l'environnement. Ainsi, la perspective d'un nouveau procédé d'oxydation avancé s'est-elle faite jour à la lumière des nombreux travaux illustrant la décomposition en présence d'une irradiation ultrasonore de telle ou telle espèce polluante peu biodégradable et récalcitrante aux voies de traitement classiques. Ainsi, les composés aromatiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques ont servi de composés modèles pour attester la faisabilité d'un traitement par voie sonochimique. Dans le cas du traitement de l'eau, la cavitation ultrasonore permet d'éliminer efficacement les polluants organiques de nature différente :

- Les contaminants de tension de vapeur élevée, pompés dans la bulle, sont incinérés dans la phase d'effondrement. La méthode est particulièrement efficace pour éliminer les organochlorés de type trichloroéthylène ou des aromatiques chlorés. La combustion conduit à l'incinération *in situ* et à la minéralisation de ce type de polluants.

- Les composés hydrophiles ou peu volatils quant à eux sont détruits à l'extérieur de la bulle par réaction avec les radicaux hydroxyles, produits à l'intérieur de la cavité, par scission homolytique de la molécule d'eau. L'avantage que présente la méthode est son efficacité qui est indépendante de la coloration, de la turbidité et de la minéralisation du milieu.

## Conclusion

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation qu'une fois implosées elles entraînent une élévation locale de la pression et de la température dans le milieu aqueux. Les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ ) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène, ces radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution.

## Références bibliographiques

- [1] K. S. Suslick, *Ultrasound, its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH Publishers: New York, 1990.
- [2] T. J. Mason, D. Peters, *Practical, Sonochemistry, Power Ultrasound: Uses and Applications*, Ellis Horwood : Chichester, 2002.
- [3] T. J. Mason, Lorimer, J. *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, 2002.
- [4] J. L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Plenum Press: New York, 1998.
- [5] A. Gedanken, Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 418-430.
- [7] T. J. Mason, *Ultrasound in synthetic organic chemistry*, *Chemical Society Reviews* 26 (1997) 443-451.
- [6] T. J. Mason, P. Cintas, In *Handbook of Green Chemistry*, J. Clark, D. Macquarrie, Blackwell, Oxford, 2002.
- [8] G. Cravotto, P. Cintas, *Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications*, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 180-196.
- [9] E.W. Wood, A.L Loomis, *Physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity*, *Philosophical magazine* 4 (1927) 417-436.
- [10] E.N. Harvey, A.L. Loomis, *High frequency sound waves of small intensity and their biological effects*, *Nature* 121 (1928) 622-624.
- [11] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie*, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310, 2008.
- [12] F.M. Nowak, *Sonochemistry: Theory, syntheses and Applications*, Nova Sciences Publishers, New York, 2010.
- [13] F. Laugier, *Les ultrasons en procédés polyphasique: transfert gaz-liquide et réaction liquide -liquide*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2007.

- [14] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Franconny, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon, "Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reactor Rates at 20 kHz and 487 kHz", *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
- [15] 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.
- [16] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Industrial & Engineering chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.
- [17] V.K. Ahluwalia, M. Kidwai, *New Trends in Green Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, New Delhi, India, 2004.
- [18] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American* February 1989.
- [19] C. Reichard, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd Ed, VCH: Weinheim, 2003.
- [20] M.A. Tarr, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial Applications*, Marcel Dekker, New York , 2003.
- [21] F.R. Young: *Sonoluminescence*, CRC Press LLC, New York, 2005.
- [22] R.E. Apfel, C.K. Holland, Gauging the likelihood of cavitation from shortpulse, low-duty cycle diagnostic ultrasound, *Ultrasound in Medicine & Biology* 17 (1991) 179-185.
- [23] T.G. Leighton, *The Acoustic Bubble*, Institute of sound and vibration Research, The University, Southmanton, UK, 1994.
- [24] S.I. Madanshetty, R.E. Apfel, Acoustic microcavitation: Enhancement and applications, *The Journal of the Acoustical Society of America* 90 (1991) 1508-1514.

- [25] T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida, N. Miyoshi, Correlation between acoustic cavitation noise and yield enhancement of sonochemical reaction by particle addition, *Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005) 4869-4872.
- [26] B.M. Borkent, M. Arora, C.D. Ohl, N.D. Jong, M. Versluis, D. Lohse, K.A. Morsch, E. Klaseboer, B.C. Khoo, The acceleration of solid particles subjected to cavitation nucleation, *Journal of Fluid Mechanics* 610 (2008) 157-182.
- [27] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [28] Ratoarinoro, *Sonochimie en milieu polyphasique : Influence de la puissance ultrasonore et de la géométrie du réacteur*, Thèse INPT, 1992.
- [29] J. P. Lorimer, T. J. Maçon, *Sonochemistry, part 1: the physical aspects*, *Chemical Society Reviews* 16 (1987) 239.
- [30] V.S. Moholkar, S. Rekveld, M.M.C.G Warmoeskerken, Modeling of the acoustic pressure fields and the distribution of the cavitation phenomena in a dual frequency sonic processor, *Ultrasonics* 38 (2000) 666-670.
- [31] A. Weissler, H. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride, *The Journal of the Acoustical Society of America* 72 (1950) 1769-1775.
- [32] D.Y. Hsieh, M.S. Plesset, Theory of rectified diffusion of mass into gas bubbles, *Journal of the Acoustical Society of America* 33 (1960) 206-215.
- [33] A. Eller, H.G. Flynn, Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitation bubbles, *Journal of the Acoustical society of America* 37 (1965) 493- 503.
- [34] C.C. Church, Prediction of rectified diffusion during nonlinear bubble pulsations at biomedical frequencies, *Journal of the Acoustical society of America* 83 (1988) 2210-2216.
- [35] P.R. Gogate, *Theory of Cavitation and Design Aspects of Cavitation Reactors*, Springer Sciences, New York, 2011.
- [36] B. E. Nolting, E.A. Nippiras, Cavitation produced by ultrasonics, *Proceedings of the Physical Society* 63 B (1950) 674-685.

- [37] D. Chen, Applications of ultrasound in water and wastewater treatment. In: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
- [38] R. Kuppa, V.S. Moholkar, Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 123-131.
- [39] W.Z. Tang, Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press, US, 2003.
- [40] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination* 277 (2011) 1-14.
- [41] R. Hiller, S.J. Putterman, B. Barber, Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence, *The American Physical Society* 69 (1992) 1182-1184.
- [42] K. Yasuda, S. Koda, Development of sonochemical reactor In: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
- [43] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, Evidence for HO<sup>•</sup> and H<sup>•</sup> by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537-3539.
- [44] I.E. El'Pilner, Ultrasound, physical, chemical and biological effects. Consultants Bureau: New York, 1964.
- [45] K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics* 28 (1990) 280-290.
- [46] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 1369-1377.

- [47] C. Sehgal, T.J. Yu, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, Use of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl to investigate the chemical behaviour of free radicals induced by ultrasonic cavitation, *Journal of Physical Chemistry* 86 (1982) 2982-2986.
- [48] P. Riesz, T. Kondo, Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications, *Free Radical Biology and Medicine* 13 (1992) 247-270.
- [49] P. Riesz, T. Kondo, C.M. Krishna, Sonochemistry of volatile and non-volatile solutes in aqueous solutions: e.p.r. and spin trapping studies, *Ultrasonics* 28 (1990) 295-303.
- [50] M. Gutiérrez, A. Henglein, F. Ibañez, Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and N<sub>3</sub><sup>-</sup>, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 6044-6047.
- [51] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes a review, *Science of the total environment*, 407 (2009) 2474-2492.
- [52] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681-4715.
- [53] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [54] I. Gultekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [55] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1453-1457.
- [56] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [57] 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.

- [58] D.G. Wayment, D.J. Casadonte, Design and calibration of a single-transducer variable frequency sonication system, *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 189-195.
- [59] M. Beckett, I. Hua, Impact of Ultrasonic Frequency on Aqueous Sonoluminescence and Sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3796-3802.
- [60] V. Saez, A. Fry'as-Ferrer, J. Iniesta, J. Gonzalez-Garcy', A. Aldaz, E. Riera Characterization of a 20 kHz sonoreactor, Part II: Analysis of chemical effects by classical and electrochemical methods, *Ultrasonic Sonochemistry* 12 (2005) 67-72.
- [61] B. Xie, L. Wang, H. Liu, Using low intensity ultrasound to improve the efficiency of biological phosphorus removal, *Ultrasonic Sonochemistry* 15 (2008) 775-781.
- [62] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation 2: heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 8557-8570.

*Partie II*

*Dégradation du BR29 par ultrasons*

## *Chapitre I*

# *Caractérisation du Sonoréacteur*

## Introduction

La cavitation acoustique, la formation et l'effondrement implosif des bulles, se produisent lorsqu'un liquide est exposé à des ondes ultrasonores intenses [1]. L'implosion de ces bulles peut être suffisamment violente pour mener à d'intéressants effets chimiques, et la bulle agit en tant que *hot spot* localisé générant une température d'environ 5000 K et une pression qui excède les 1000 atmosphères. La phase vapeur des bulles est considérée comme étant un siège où des réactions de combustion et de pyrolyse vont avoir lieu, ce qui induit et accélère diverses réactions chimiques, connu sous le terme de sonochimie [2]. Lors de l'irradiation de l'eau par des ultrasons, les radicaux HO• sont formés par la décomposition thermique de H<sub>2</sub>O au moment de l'implosion de la bulle selon la réaction (I.1). En plus de cette dissociation homolytique, la décomposition de H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> et en atome d'oxygène peut être envisageable par la réaction (I.2) [3].



A des températures élevées, la réaction (I.3) peut éventuellement avoir lieu, et les atomes d'oxygène sont convertis en radicaux hydroxyles suivant la réaction (I.4)



Il en résulte alors un excès des radicaux HO• par rapport aux radicaux H•, qui vont réagir les uns avec les autres dans la phase gaz de la bulle afin de produire du peroxyde d'hydrogène selon la réaction (I.5) [4].



Le nombre des radicaux hydroxyles ainsi que celui des espèces chimiques formés par les irradiations ultrasonores dépend considérablement de beaucoup de paramètres expérimentaux tels que la puissance des ultrasons, la fréquence, la température de la solution et la quantité de gaz dissous. Il y a un grand besoin de relier l'efficacité de la réaction sonochimique à l'énergie utilisée pour produire les irradiations ultrasonores [5,6,7].

Plusieurs méthodes de calcul de l'efficacité sonochimique sont valables. Le plus simple paramètre étant la puissance électrique fournie au transducteur. Aussi, on trouve la mesure de la pression sonore par un hydrophone qui est un moyen utile pour déterminer la distribution de l'intensité des ultrasons au sein du sonoréacteur. Par ailleurs, la méthode calorimétrique est souvent employée pour spécifier la puissance ultrasonore dissipée dans la solution. Un grand nombre de chercheurs ont examiné la corrélation entre l'énergie thermique générée et les effets sonochimiques [3].

Les dosimétries chimiques sont proposées comme méthodes directes pour la mesure de l'efficacité sonochimique ainsi qu'un moyen de quantification des espèces oxydantes dans l'intégralité de la solution [8]. Ces dosimétries sont basées sur des réactions d'oxydation ou de réduction se produisant dans des solutions aqueuses. Parmi les dosimétries actuellement utilisées, on cite la dosimétrie de Fricke (l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ ), la dosimétrie KI ( $\text{I}^-$  en  $\text{I}_3^-$ ), la dosimétrie téréphthalate et la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) [9-12].

Dans le présent chapitre, l'efficacité sonochimique du réacteur opérant à 300 kHz a été estimée par une méthode physique calorimétrique et trois méthodes dosimétriques : dosimétries de Fricke, KI et le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## I.1. Matériel et méthodes

### I.1.1. Réactifs

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

- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) : produit de Riedel de Haën.
- Chlorure de sodium (pureté 99,5% ; formule moléculaire : NaCl ; poids moléculaire : 58,44 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- Sel de Mohr (pureté 99% ; formule moléculaire :  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4).6\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 392,14 g / mol) : produit de Panreac.
- Ammonium heptamolybdate tétrahydraté (pureté 99% ; formule moléculaire :  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7.4\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 1235,86 g/mol) : produit d'Aldrich.

- Acide sulfurique (pureté 96-98% ; formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; poids moléculaire : 8,08 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99% ; formule moléculaire :  $\text{NaOH}$  ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.

### I.1.2. Appareillage

Les expériences menées le long de ce travail de recherche ont été réalisées à l'aide d'un appareil développé par l'équipe du Professeur C. Pétrier au Laboratoire Rhéologie et Procédés de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France. Il s'agit d'un réacteur en verre d'une capacité maximale de 500 mL, muni d'une double enveloppe qui sert à maintenir la température constante au sein du réacteur. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution grâce à une céramique piézo-électrique ( $\phi = 4$  cm) opérant à une fréquence de 300 kHz et protégée par une plaque circulaire en Pyrex ( $\phi = 5$  cm). La céramique est alimentée par un générateur d'ultrasons permettant de travailler à différentes puissances électriques.

Les puissances acoustiques dissipées dans le réacteur ont été déterminées par la méthode calorimétrique. La Figure I.1 présente un schéma simplifié du réacteur employé.

Le prélèvement d'échantillons pour le suivi du traitement en cours a été effectué par pipetage d'une certaine quantité de solution pendant des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration des espèces au cours de la sonolyse a été réalisée dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY). La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm respectivement.

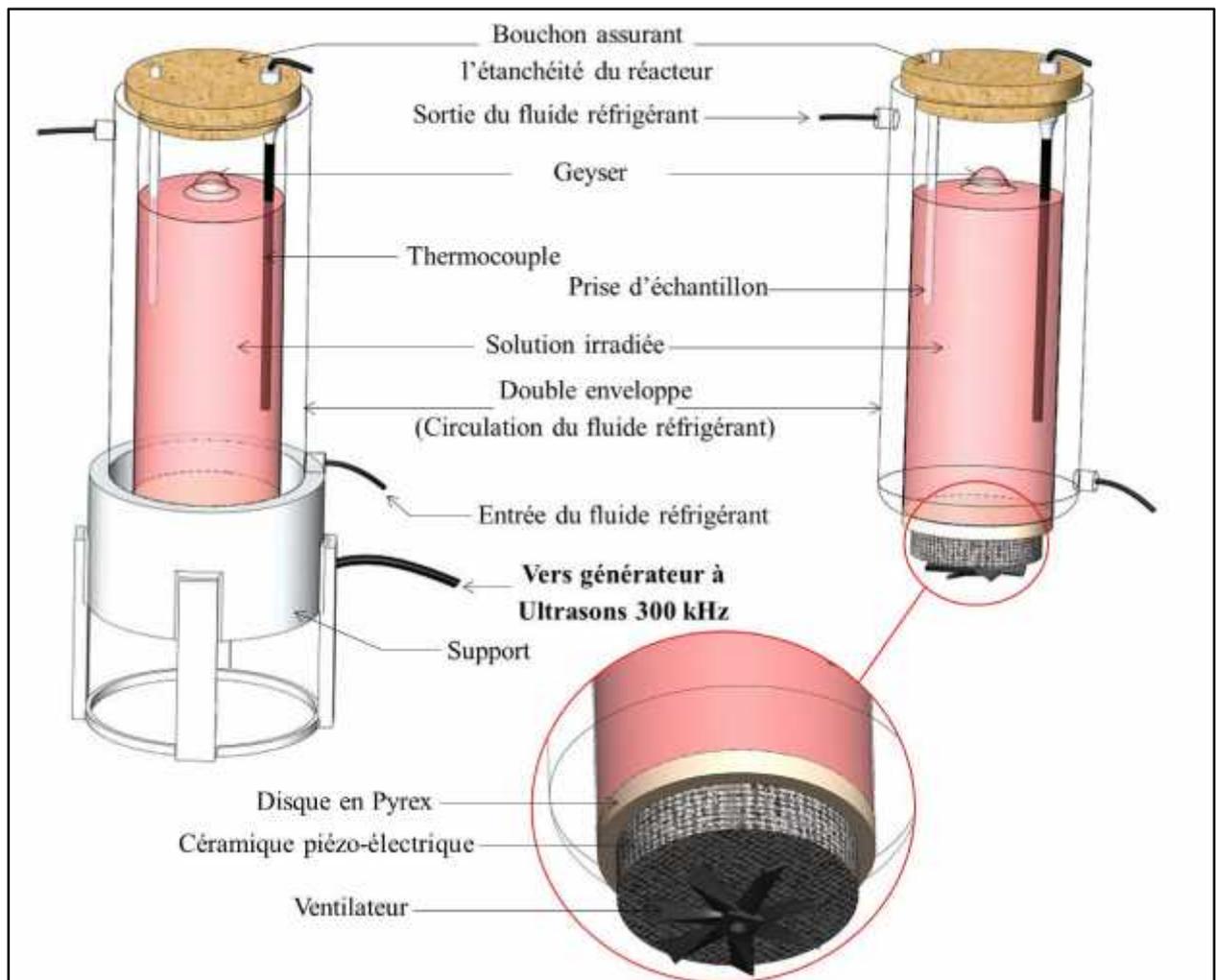


Figure I.1 : Schéma du sonoréacteur opérant à 300 kHz.

### I.1.3. Méthodes

Souvent, seule la consommation de l'alimentation électrique est indiquée pour définir la puissance d'un équipement ultrasonore. Cependant, des écarts entre les valeurs de la puissance électrique consommée ( $P_{elec}$ ) par l'équipement et celles de la puissance réellement dissipée dans le fluide sont constatés. C'est pourquoi la majorité des chercheurs estime que la méthode d'évaluation de la puissance acoustique ( $P_{acous}$ ) par mesure calorimétrique est satisfaisante et pratique. Au-dessus du seuil de cavitation, une partie de l'énergie acoustique est convertie en chaleur [13].

La quantification des espèces oxydantes dans le sonoréacteur a été réalisée par l'irradiation d'un volume connu de trois solutions aqueuses, celle de l'iodure de

potassium, de Fricke et de l'eau distillée pour les dosimétries KI et de Fricke et la formation du peroxyde d'hydrogène respectivement.

Les solutions de KI utilisées pour cette dosimétrie sont préparées par la dissolution d'une masse de KI égale à 16,6 g dans 1L d'eau distillée soit une concentration de 0,1M. La formation des ions  $I_3^-$  à partir des ions  $I^-$  lors de la sonolyse des solutions de KI est mesuré par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde maximale de 353 nm ( $\epsilon = 26300$  L/mole cm) [3,5,14].

La solution de Fricke a été préparée par dissolution de  $Fe(NH_4)_2(SO_4).6H_2O$  (1 mM),  $H_2SO_4$  (0,4 M) et NaCl (1 mM) dans l'eau distillée [3]. La solution obtenue a été irradiée par ultrasons et l'absorbance de  $Fe^{3+}$  formé dans la solution a été mesurée à 303 nm ( $\epsilon = 2197$  L/mole cm) [3,5,14].

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau a été déterminée par la méthode iodométrique [14-17]. L'ion  $I^-$  réagit avec le  $H_2O_2$  pour former l'ion  $I_3^-$  qui absorbe fortement à 353 nm ( $\epsilon = 26300$  L/mole cm). L'analyse de  $H_2O_2$  produit a été réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200  $\mu$ L d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20  $\mu$ L d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [14,16]. Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance [14,16].

## I.2. Résultats et discussion

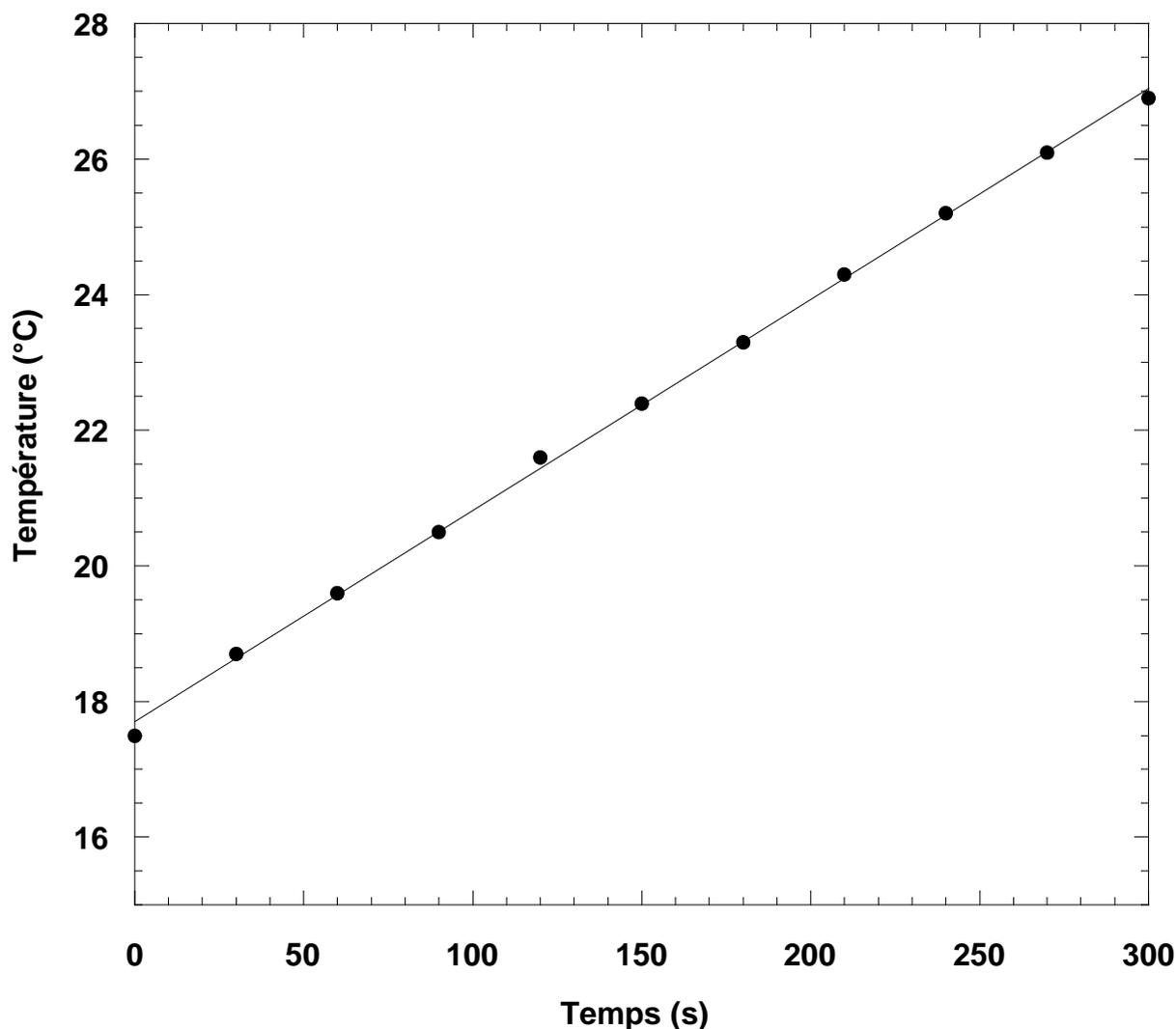
### I.2.1. Méthode calorimétrique

Une partie de l'énergie acoustique est convertie en chaleur lors de la propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide, qui se traduit par l'augmentation de la température du liquide de quelques dizaines de degrés pour une durée de quelques minutes, si le système n'est pas thermostaté. Le fait de remonter à la puissance électrique consommée autorise des comparaisons énergétiques [14-20].

Si la masse du liquide soumise aux ultrasons  $m$  (en kg) et sa capacité calorifique massique à pression constante  $C_p$  (en J/kg.K) sont connues, l'élévation de la température par unité de temps ( $dT/dt$ ) en K/s induite par le passage des ultrasons peut facilement être convertie en apport d'énergie, en utilisant l'équation (I.1) [21-22] :

$$P_{ac} = m C_p \frac{dT}{dt} \quad t \rightarrow 0 \quad (I.1)$$

La détermination des puissances acoustiques dissipées au sein des solutions irradiées a été réalisée en faisant varier les puissances électriques fournies par le générateur, et en mesurant l'élévation de la température de l'eau distillée durant 300 secondes (Figure I.2). On note que la double enveloppe du sonoréacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur [21-22].



**Figure I.2** : Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$  W).

La Figure I.3 montre clairement la relation proportionnelle entre les énergies électriques délivrées (imposées) par le générateur et les énergies acoustiques dissipées (calculées) dans le réacteur. Des résultats similaires ont été trouvés par Kimura et al. et Hamdaoui et al. [23-25].

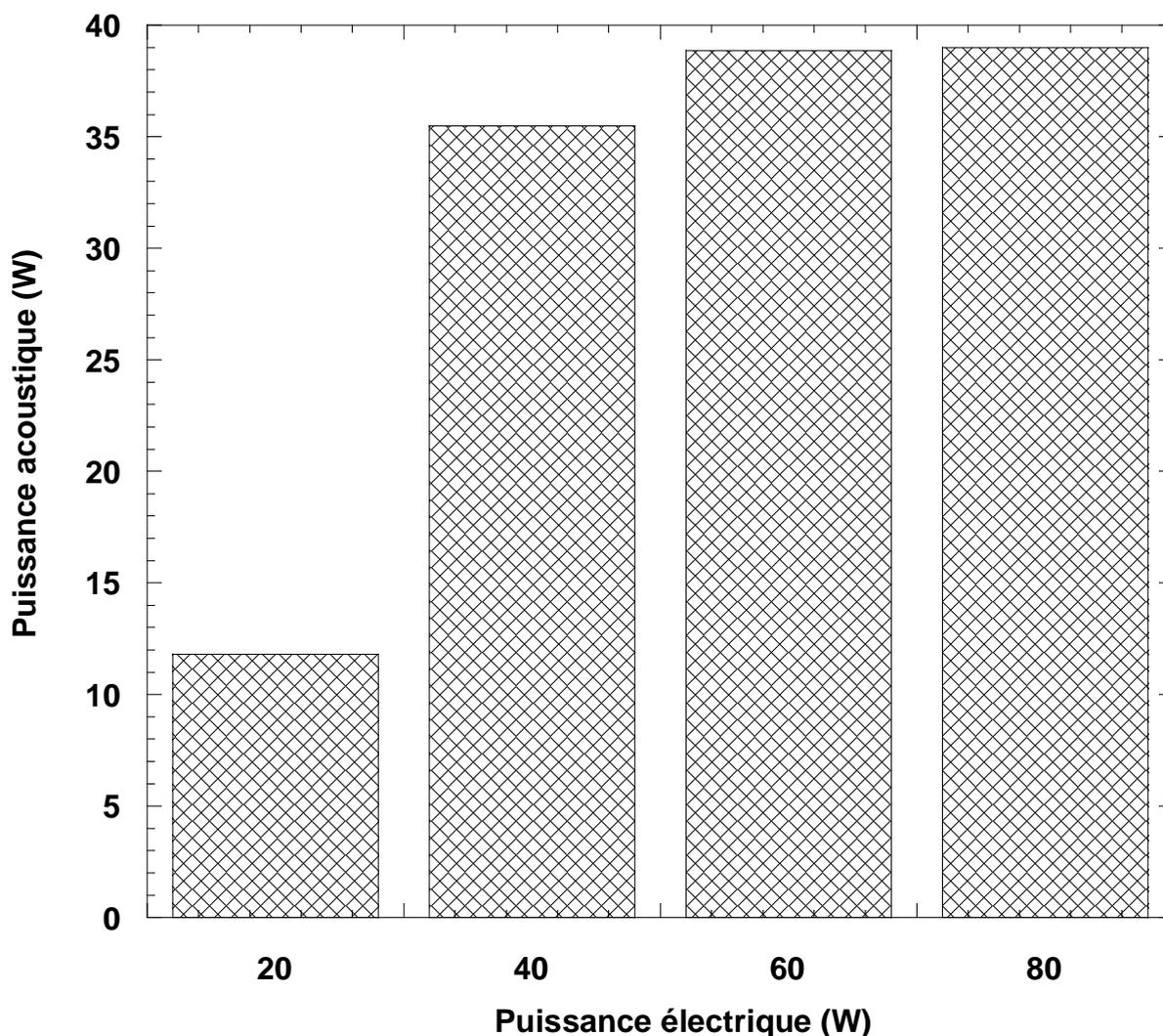


Figure I.3 : Variation de la puissance acoustique dissipée dans le système en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur. (Conditions : V = 300 mL ; f = 300 kHz).

### I.2.2. Dosimétrie KI

Dans la dosimétrie KI, les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  générés oxydent les ions d'iode ( $\text{I}^-$ ) en diiode ( $\text{I}_2$ ). L'excès des ions  $\text{I}^-$  dans la solution va réagir avec les  $\text{I}_2$  pour former les ions triiodures ( $\text{I}_3^-$ ). Ces derniers sont détectés par spectrophotométrie à 353 nm. La génération des ions triiodures durant l'irradiation est illustrée par les réactions (I.7) à (I.10) [3] :



La production des ions  $I_3^-$  durant 60 min de sonolyse à une fréquence de 300 kHz et des puissances électriques imposées allant de 20 W à 80 W varie linéairement, comme illustré sur la Figure I.4. Cette figure montre aussi la relation proportionnelle entre les teneurs en  $I_3^-$  produites et les puissances électriques délivrées par le générateur. Après 30 min de sonolyse, les concentrations prennent des valeurs croissantes de 36,92, 89,54, 106,46 et 145,06 pour des puissances croissantes de 20, 40, 60 et 80 W respectivement.

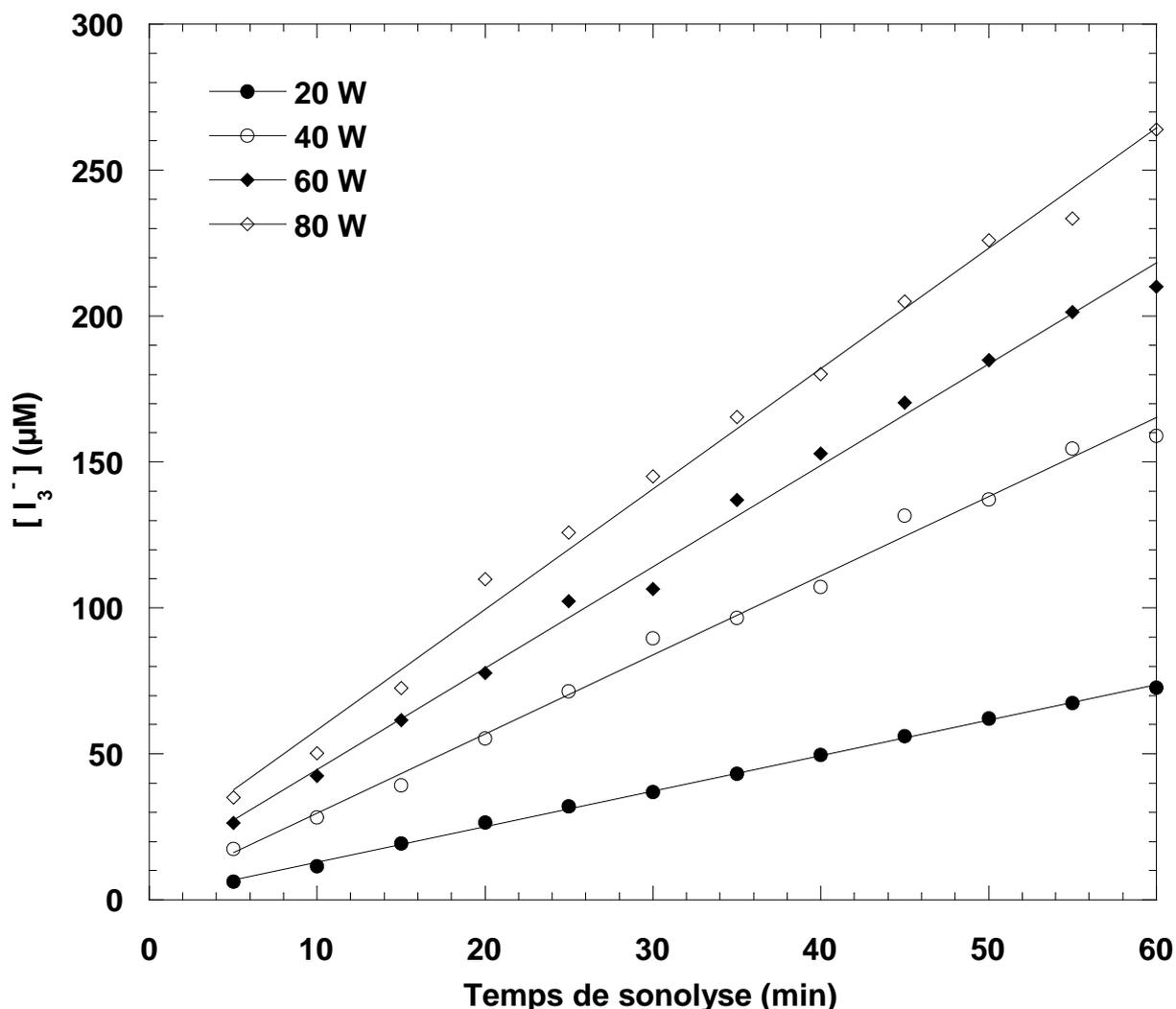


Figure I.4 : Évolution des concentrations des ions  $I_3^-$  en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur ( $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $[KI] = 0,1 \text{ M}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$ ).

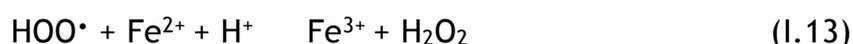
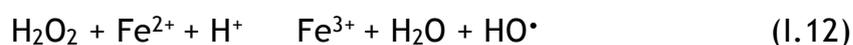
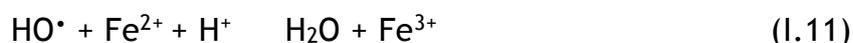
L'augmentation de la concentration des ions  $I_3^-$  avec la puissance électrique peut être expliquée par l'augmentation du nombre de bulles de cavitation [26]. Lorsque la puissance acoustique augmente, l'énergie acoustique transmise au réacteur augmente

[27]. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles de cavitation s'effectuent rapidement [22,23], le nombre des bulles de cavitation augmente et, par conséquent, une concentration élevée des radicaux HO• est induite dans la solution de KI permettant ainsi l'augmentation de la quantité des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> formés [27,28].

A 900 kHz, Entezari et Kruus [29] ont rapporté que la formation de triiodure croît linéairement avec la puissance acoustique dans l'intervalle 8 à 76 W. Weissler et al. [30] ont montré à 1 MHz que la production de I<sub>3</sub><sup>-</sup> augmente avec la puissance ultrasonore jusqu'à 600 W. Gutierrez et Henglein [31] ont indiqué que la vitesse d'oxydation de I<sup>-</sup> est proportionnelle à la puissance acoustique.

### I.2.3. Dosimétrie de Fricke

Lors du passage des ultrasons au sein des solutions de Fricke, les ions Fe<sup>2+</sup> dans la solution sont oxydés en Fe<sup>3+</sup> par les radicaux hydroxyles, par le peroxyde d'hydrogène et par HOO• à pH acides, l'ion ferrique est détecté à 303 nm avec ( $\epsilon = 2197 \text{ L/mole cm}$ ). L'oxydation se fait selon les réactions (I.11) à (I.13) [3,5] :



La concentration des ions Fe<sup>3+</sup> formés évolue linéairement en fonction du temps de l'irradiation de 300 mL de solution de Fricke à 80 W et 300 kHz, et la Figure I.5 montre qu'après 30 min de sonolyse la concentration en Fe<sup>3+</sup> est égale à 358,67  $\mu\text{M}$ .

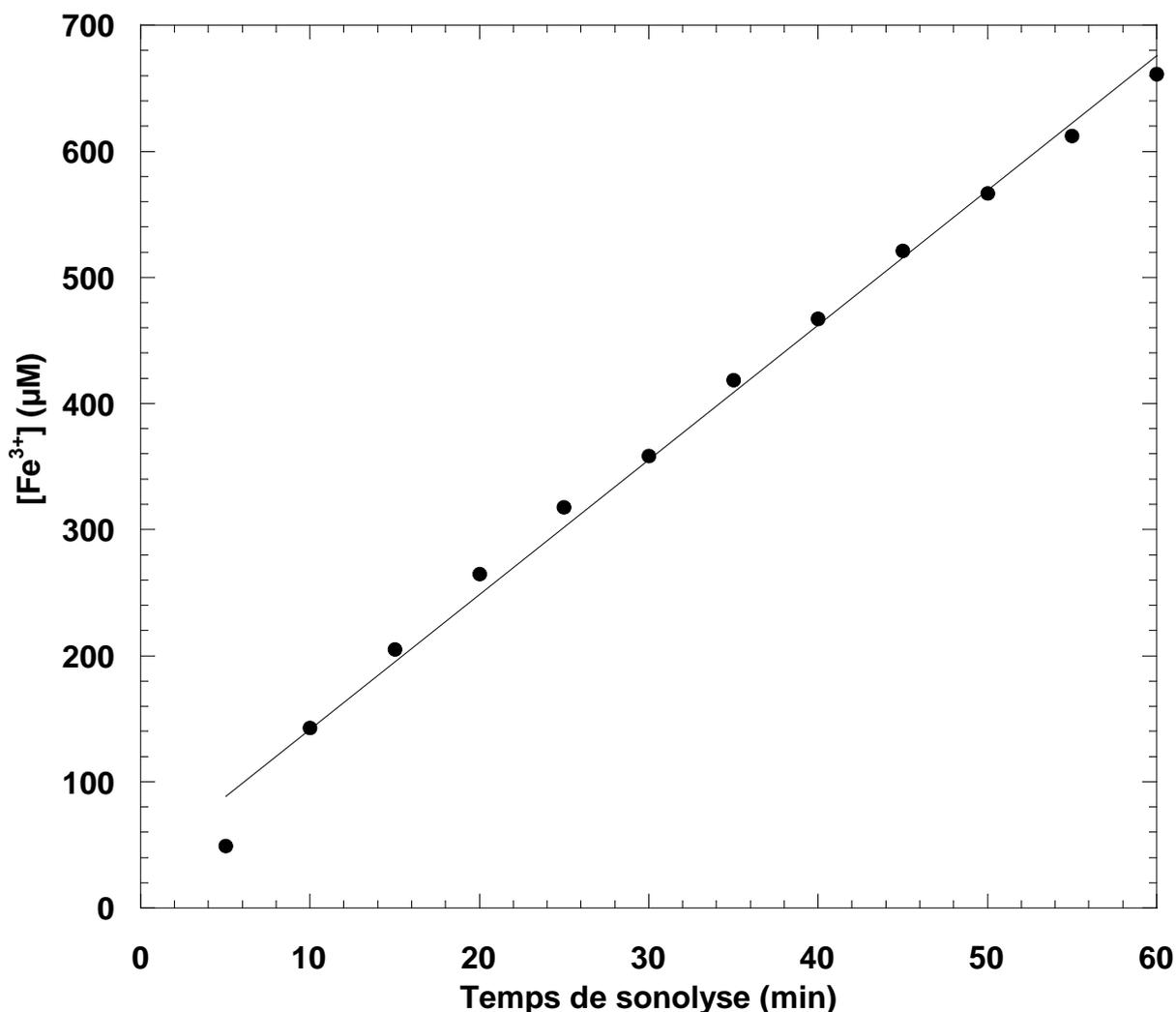


Figure I.5 : Formation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction du temps  
( $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élé}} = 80 \text{ W}$  ;  $T = 25^\circ \text{C} \pm 2$ )

#### I.2.4. Quantification du peroxyde d'hydrogène

La troisième zone de réactivité sonochimique est le volume de la solution qui entoure la bulle de cavitation, cette zone est caractérisée par une température ambiante, et l'existence d'espèces oxydantes ayant une durée de vie relativement élevée telles que le  $\text{H}_2\text{O}_2$ , comme indiqué dans le chapitre précédent [32].

Afin de quantifier le  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit lors de la sonolyse de l'eau, la méthode iodométrique a été choisie. La réaction (I.14) est une réaction très lente et sera accélérée par les ions heptamolybdates qui agissent comme catalyseur. L'excès de  $\text{I}^-$  va réagir avec  $\text{I}_2$  pour former les ions  $\text{I}_3^-$  réaction (I.15) qui représenteront l'espèce à surveiller durant la sonolyse par spectrophotométrie à 353 nm ( $\epsilon = 26300 \text{ L/mole cm}$ ) [3,5].



Les expériences menées pour le dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été réalisées par l'application d'un champ ultrasonore de 300 kHz de fréquence et une puissance variant de 20 à 80 W à un volume de 300 mL d'eau distillée suivant le protocole spécifique de ce dosage. La Figure I.6 exprime clairement l'évolution linéaire de la quantité produite du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps et ce pour les quatre différentes puissances.

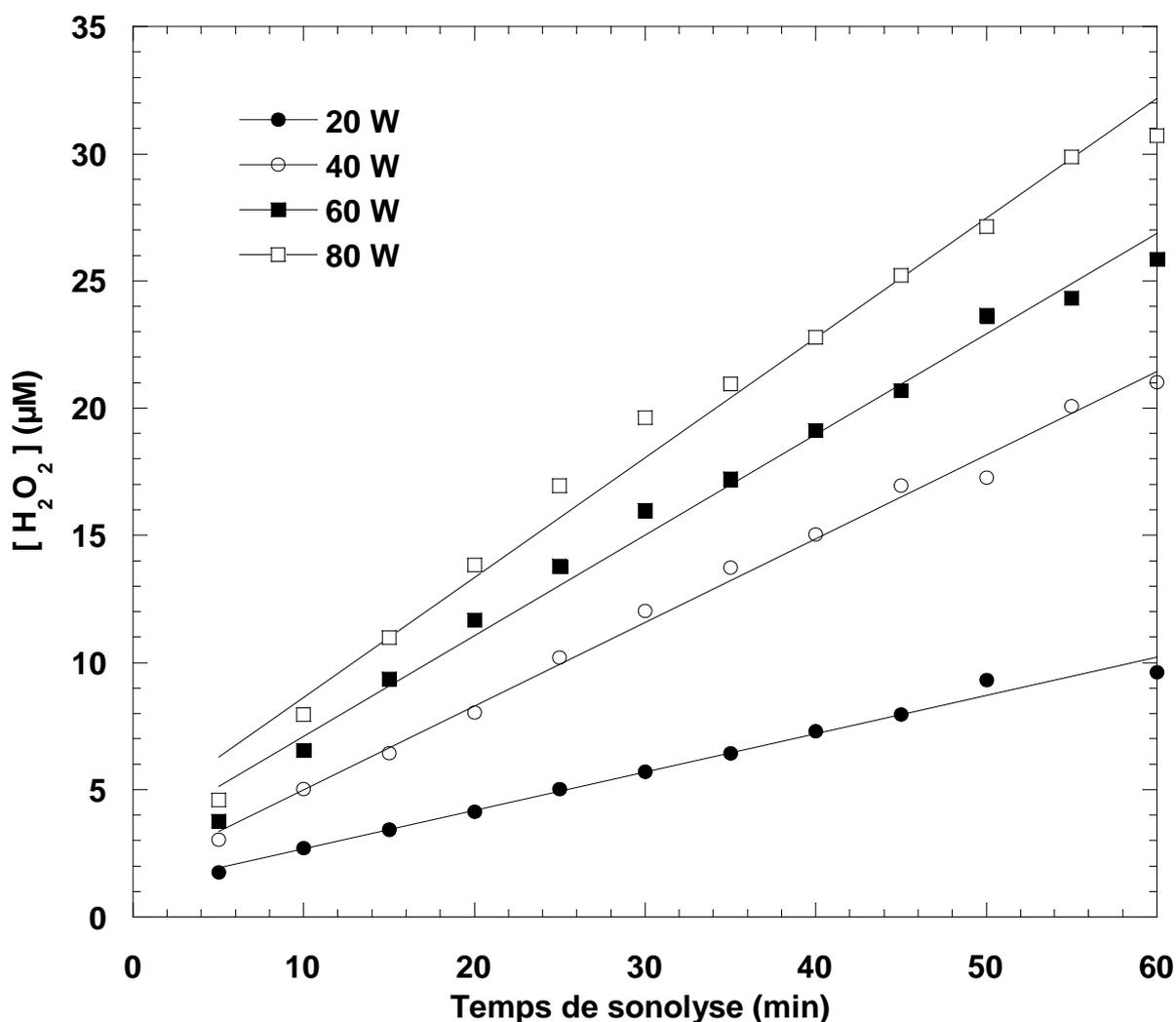


Figure I.6 : Évolution de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de la puissance électrique fournie par le générateur ( $V = 300 \text{ mL}$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$ )

A partir de la Figure I.6, il est aussi observé que la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produite augmente avec l'augmentation de la puissance électrique. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre de bulles actives [33]. Lorsqu'une puissance acoustique

élevée est appliquée, les bulles de cavitation sont exposées à des dépressions très élevées lors des cycles de dilatation et à des compressions très importantes au cours des cycles de compression. Au moment de l'implosion, cette énergie potentielle est convertie en réactions chimiques [34]. 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 [28]. 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.

## Conclusion

La caractérisation du sonoréacteur utilisé pour la dégradation du Basic Red 29 a été faite par la méthode calorimétrique et trois dosimétries (KI, Fricke et dosage du  $H_2O_2$ ). Les résultats obtenus montrent que :

- Pour un volume d'eau de 300 mL, les puissances acoustiques dissipées calculées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux puissances électriques. Pour une puissance électrique de 80 W, on enregistre une puissance acoustique de 39 W.
- La quantité produite des ions triiodures augmente avec l'élévation de l'intensité des ondes ultrasonores, lors de la dosimétrie KI, les concentrations de  $I_3^-$  sont estimées à 36,92, 89,54, 106,46 et 145,06  $\mu M$  pour respectivement des puissances électriques de 20, 40, 60 et 80 W après 30 min d'irradiation.
- Pour la dosimétrie de Fricke, et pour un volume de 300 mL et une puissance de 80 W, on note une teneur égale à 358,67  $\mu M$  en  $Fe^{3+}$  après 30 min d'irradiation.
- La puissance acoustique est un paramètre opératoire qui affecte la production de  $H_2O_2$ . L'accumulation de  $H_2O_2$  dans la solution augmente avec la puissance acoustique.

## Références bibliographiques

- [1] K. Yasui, T. Tuziuti, Y. Iida, H. Mitome, Theoretical study of the ambient-pressure dependence of sonochemical reactions, *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003) 346-356.
- [2] T.J. Mason, *Sonochemistry*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [3] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal* 80 (2005) 159-164.
- [4] K. Yasui, Temperature in multibubble sonoluminescence, *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001) 2893.
- [5] 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.
- [6] T. Tuziuti, S. Hatanaka, K. Yasui, T. Kozuka, H. Mitome, Influence of dissolved oxygen content on multibubble sonoluminescence with ambient-pressure reduction, *Ultrasonics* 40 (2002) 651-654.
- [7] N. Segebarth, O. Eulaerts, J. Reisse, L.A. Crum, T.J. Matula, Correlation between acoustic cavitation noise, bubble population, and sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9181-9190.
- [8] J. Berlan, T.J. Mason, in: T.J. Mason (Ed.), *Advances in Sonochemistry* 4 (1996) p.1 (Chapter 1).
- [9] G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.P. Schuchmann, D. Schultz, 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.
- [10] H. Fricke, E.J. Hart, The decomposition of water by X-rays in the presence of the iodide or bromide ion, *The Journal of Chemical Physics* 3 (1935) 30.
- [11] A.K. Jana, S.N. Chatterjee, Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke solution used as a chemical dosimeter, *Ultrasonics Sonochemistry* 2 (1995) S87-S91.

- [12] H. Nomura, S. Koda, K. Yasuda, Y. Kojima, Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reaction of porphyrin, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S153- S156.
- [13] H. Guéguen, Recherches sur les effets chimiques suscités par les ultrasons dans les solutions aqueuses de quelques halogénures, *Annales de Chimie* 8 (1963) 667-713.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455-461.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] C. Pétrier, A. Fracony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [20] 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.
- [21] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.

- [22] 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.
- [23] T. Kimura, T. Sakamoto, J.M. Lévêque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Tkeda, T. Ando, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S157-S161.
- [24] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhrat-Annaba, Algérie, 2010.
- [25] O. Moumeni, O. Hamdaoui, C. Pétrier, Sonochemical degradation of malachite green in water, *Chemical Engineering and Processing* 62 (2012) 47- 53.
- [26] S. Findik, G. Günduz, E. Günduz, Direct sonication of acetic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 203-207.
- [27] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [28] M. Dükkanci, G. Günduz, Direct sonication of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [29] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) S75-S79.
- [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. Gutierrez, A.J. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 3625-3628.

- [32] K. Yasui, *Fundamentals of Acoustic Cavitation and Sonochemistry: Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*, Springer sciences, New Delhi, India, 2011.
- [33] M.H. Lim, S.H. Kim, Y.U. kim, J. Khime, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [34] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2002.

## *Chapitre II*

### *Dégradation du Basic Red 29 par ultrasons*

## Introduction

De jour en jour, la consommation croissante et l'usage de nouveaux types de colorants par les industries textiles produisent des quantités plus importantes d'effluents. L'industrie fait face à un grand problème environnemental avec approximativement 10000 différents types de colorants enregistrés, et 7105 tonnes de consommation par an. Quand on pense qu'environ 10-15% de ces colorants sont déversés dans les milieux aqueux, il est évident d'admettre à quel point le taux de pollution est alarmant [1,2]. La présence des colorants même à faible concentration dans les rejets est très visible, indésirable et réduit la pénétration de la lumière qui conduit à l'inhibition de la photosynthèse [3]. Parmi les colorants mis sur le marché, environ 50-70% font partie de la classe Azo, suivie par la classe des anthraquinones. Les colorants azoïques sont très stables aux irradiations ultraviolettes et à la lumière visible. De plus, ils présentent une résistance à la dégradation en milieu aérobie et peuvent être réduits en amines aromatiques potentiellement cancérigènes dans des conditions anaérobiques [4,5,6].

La réalisation de diverses méthodes de dégradation et de minéralisation des effluents colorés a suscité une attention croissante. La chloration et l'ozonation ont été employées pour l'élimination de certains colorants en dépit de leur faible rendement et leurs frais d'exploitation élevés [7,8]. Par conséquent, et afin de surmonter les inconvénients de certaines méthodes de traitement conventionnel, beaucoup de scientifiques et d'ingénieurs ont proposé des procédés d'oxydation avancés (POAs). Parmi ces POAs, l'application des ultrasons comme une méthode alternative pour l'élimination des colorants dans l'eau a montré un grand intérêt ces dernières années [9-11].

Le présent chapitre fait l'objet de l'étude de l'élimination du Basic Red 29 dans l'eau par ultrasons. Le colorant en question est un colorant basique qui appartient à la classe des azoïques, très utilisé par les industries textile, papeterie et tannerie, et a fait l'objet de très peu de travaux de recherche dans le domaine de la dégradation ou l'élimination de ce dernier des rejets colorés. La dégradation a été réalisée dans un sonoréacteur opérant à une fréquence de 300 kHz et diverses puissances électriques. Les manipulations expérimentales menées lors de ce travail avaient comme but d'une part d'évaluer les effets des conditions opératoires telles

que la concentration initiale, le pH initial des solutions, la puissance électrique, et d'autre part, les effets de quelques additifs comme le  $\text{Fe}^{2+}$ , le  $\text{Fe}^{3+}$  et le  $\text{TiO}_2$  sur le traitement sonochimique des solutions synthétiques du Basic Red 29. L'influence des mélanges  $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$  sur le rendement de la dégradation a également été examinée. L'étude de l'élimination du Basic Red 29 a été effectuée au sein de quelques matrices naturelles, et finalement le suivi des taux d'abattement de la matière organique des solutions du Basic Red 29 par le traitement avancé choisi a été réalisé.

## II.1. Matériel et méthodes

### II.1.1. Réactifs

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

- Basic Red 29 (abréviation : BR29 ; C.I. Basic Red 29 ; formule moléculaire :  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{S}$  ; poids moléculaire : 368,88 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich. Les propriétés physiques et chimiques du Basic Red 29 ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le Chapitre I (paragraphe I.1.3).
- Sulfate ferreux (pureté : 99 % ; formule moléculaire :  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ; poids moléculaire : 278,01 g/mol) : produit de Sigma-Aldrich.
- Sulfate ferrique (pureté : 76 % ; formule moléculaire :  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) : produit de Sigma-Aldrich.
- Dichromate de potassium (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ; poids moléculaire : 294,18 g/mol) : produit de Fluka.
- Sulfate de Mercure (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $\text{HgSO}_4$  ; poids moléculaire : 296,68 g/mol) : produit de Merck.
- Sulfate d'Argent (pureté : 99,5 % ; formule moléculaire :  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ; poids moléculaire : 311,08 g/mol) : produit de Sigma.
- Acide sulfurique (pureté : 96-98 % ; formule moléculaire :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; poids moléculaire : 98,08 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.

- Hydroxyde de sodium (pureté : 99% ; Formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- Dioxyde de titane : TiO<sub>2</sub> P25 (80% anatase et 20 % rutile) utilisé pour la plupart des expériences est commercialisé par la société Degussa. Sa surface spécifique est de 50 m<sup>2</sup>/g et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 3 nm (données du fabricant).

### II.1.2. Appareillage

La totalité des manipulations expérimentales ont été effectuées dans un réacteur à ultrasons qui opère à 300 kHz et la caractérisation du réacteur a été mentionnée dans le chapitre précédent.

L'évaluation du taux d'abattement de la DCO a été réalisée en utilisant un digesteur de 12 postes à 150 °C selon un protocole spécifique au calcul de la demande chimique en oxygène.

### II.1.3. Méthodes

Les solutions synthétiques du Basic Red 29 ont été préparées par dissolution du colorant dans de l'eau distillée pour des concentrations choisies.

Les expériences de l'élimination du BR29 par ultrasons ont été réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution a été maintenue constante à la valeur désirée (25°C ± 2) par circulation d'eau dans la double enveloppe. Le pH des solutions du colorant étudié a été ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl).

La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon le protocole expérimental, présenté par Thomas et Mazas [12], utilisant le dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) comme oxydant dans un milieu fortement acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'opération a été effectuée en présence d'un catalyseur d'oxydation (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'un complexant des ions Cl<sup>-</sup> (l'ion Hg<sup>2+</sup>). Les échantillons (2 mL) prélevés au cours de la sonolyse ont été transférés dans les flacons de DCO qui sont portés à 150 °C pendant deux heures. L'excès de dichromate de potassium a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. La différence entre la quantité initiale de dichromate

et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO.

La concentration du BR29 a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405). La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration du Basic Red 29 en fonction de l'absorbance (Figure II.1) a été déterminée à pH naturel (~5,6) pour des concentrations en BR29 comprises entre 10 et 150 mg/L.

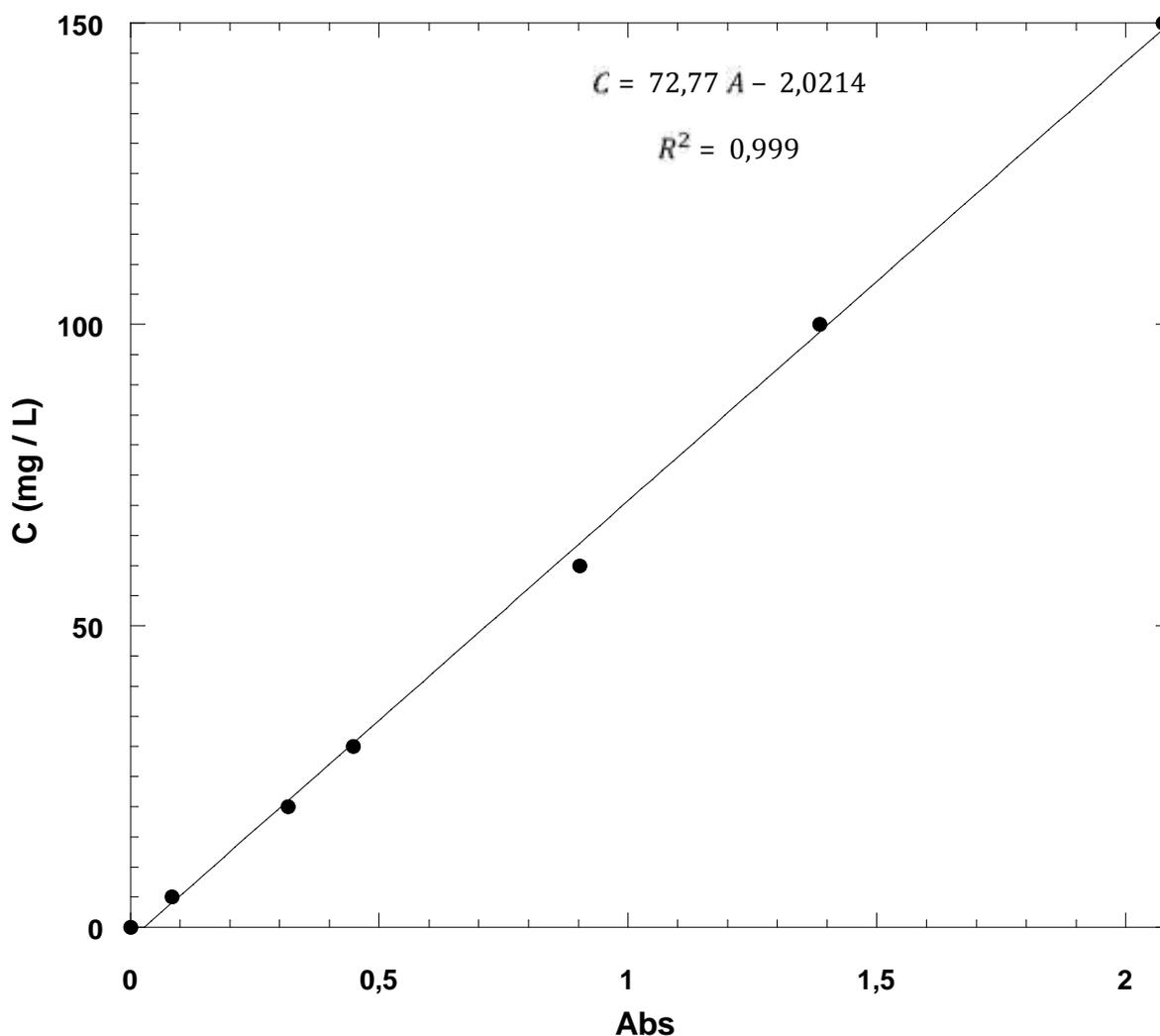


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du colorant Basic Red 29

## II.2. Résultats et discussion

### II.2.1. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la dégradation ultrasonore, des solutions de BR29 à différentes concentrations (5-200 mg/L) ont été irradiées à pH 5,6. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.2.

D'après cette figure, l'efficacité de la dégradation diminue lorsque la concentration initiale de BR29 augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [13-16]. Pour une concentration initiale de 30 mg/L, l'élimination complète du colorant est achevée après 120 minutes d'irradiation alors que des rendements d'élimination de 100, 98,4, 76,6, 71,8, 68,6, 58,5 et 43,9% sont atteints pour des concentrations initiales en BR29 de 5, 10, 20, 30, 60, 100 et 200 mg/L respectivement.

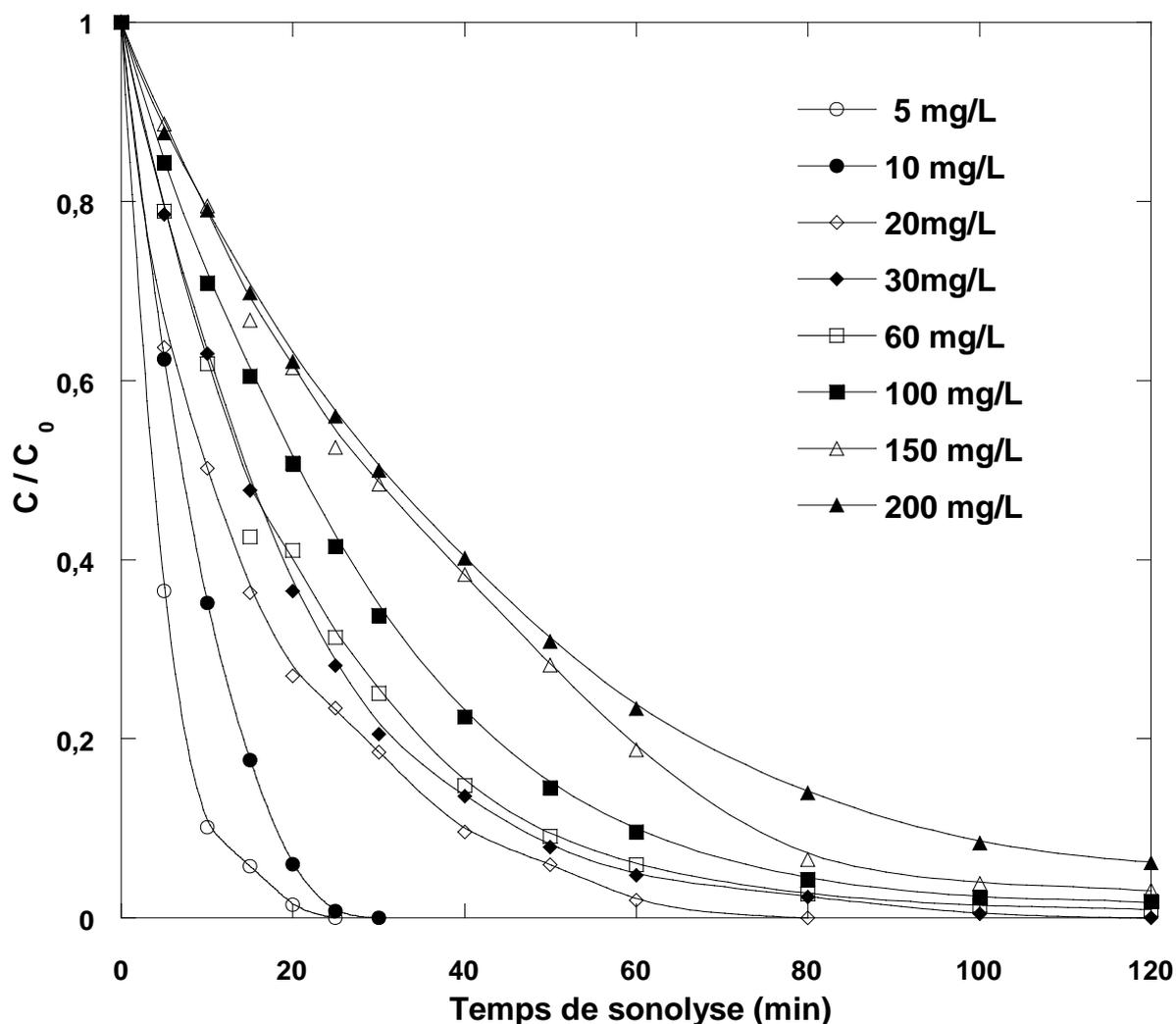
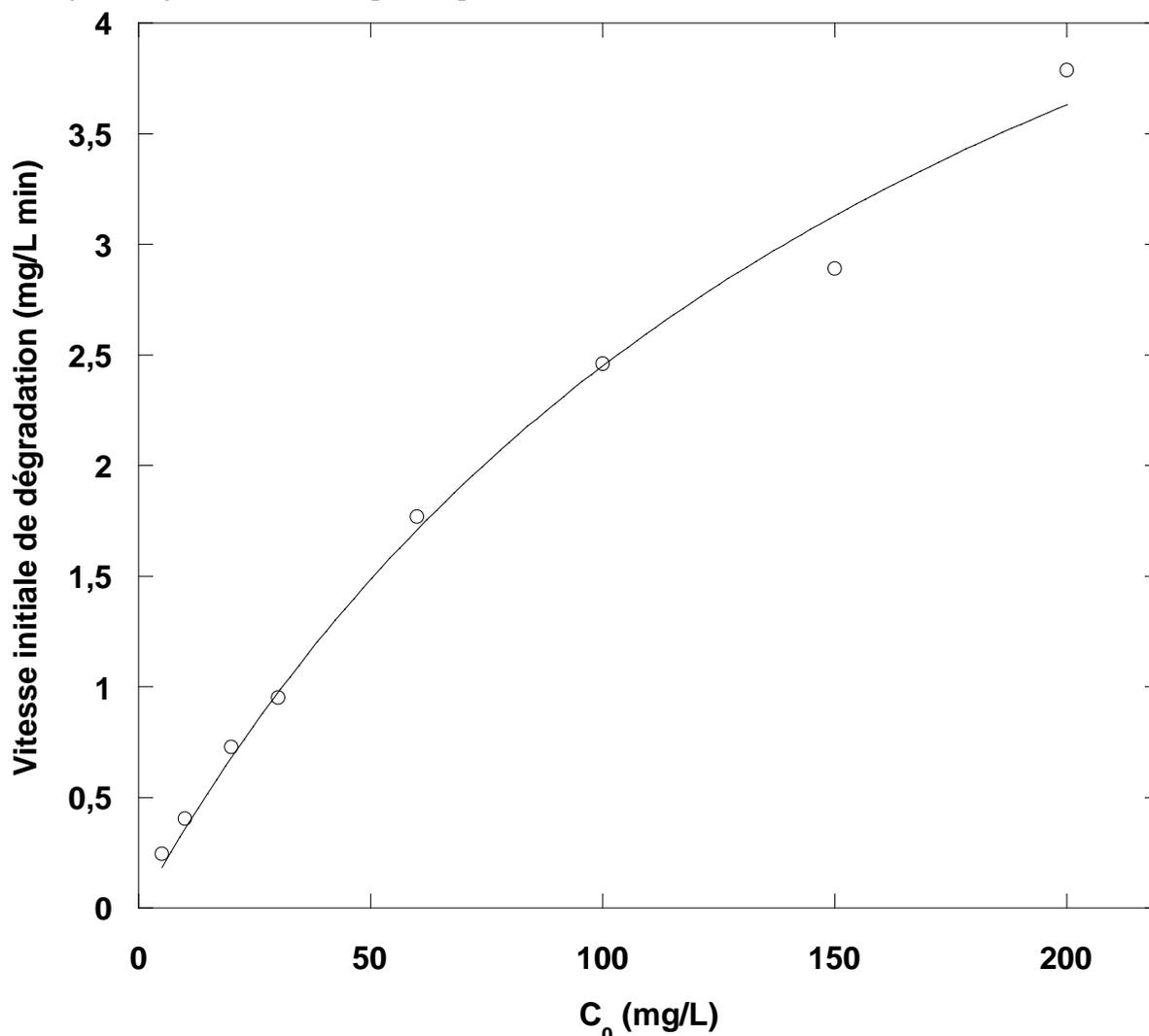


Figure II.2 : Effet de la concentration initiale du BR29 sur la cinétique de dégradation (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 5-200$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ; pH 5,6 ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$ W).

La Figure II.2 montre que le pourcentage de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ce constat peut être attribué au phénomène de compétition entre la molécule initiale du colorant et les intermédiaires issus de la sonolyse de la solution pour réagir avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  à

cause de la non-sélectivité de ces derniers. De plus, les cavités formées lors du processus ultrasonore atteignent la saturation avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ces deux facteurs contribuent à la diminution des vitesses de dégradation du Basic Red 29 avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant [17-19].

Le colorant utilisé lors de cette étude est un composé non-volatile et hydrophile qui tend à rester dans le volume de la solution de sorte que sa dégradation est principalement attribuée aux radicaux hydroxyles à la fois au niveau de l'interface bulle/solution et dans la solution [20]. La Figure II.3 montre que la vitesse initiale de dégradation augmente au fur et à mesure que la concentration initiale du BR29 augmente. Cependant, on n'a pas observé une relation linéaire entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale en substrat, comme prévu pour une loi cinétique de premier ordre [21-23].



**Figure II.3 :** Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du BR29 (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 5\text{-}200 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH } 5,6$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$ ).

Ces résultats prouvent que, comme démontré dans le cas de plusieurs composés organiques, l'élimination sonolytique du BR29 est liée aux concentrations locales des radicaux et celles du substrat.

La dégradation sonochimique des composés non-volatils tel le BR29 dépend fortement du nombre des radicaux hydroxyles générés ainsi que de la concentration initiale du substrat à la surface de la bulle de cavitation. La durée de vie des HO<sup>•</sup> étant très courte, elle est estimée à 10<sup>-9</sup> seconde, fait que leur concentration soit élevée au sein de la bulle et à l'interface de la bulle de cavitation, contrairement au reste de la solution où leur concentration est assez faible à cause de leur recombinaison pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On estime que seulement 10% des radicaux hydroxyles générés peuvent diffuser au sein de la solution [24,21].

Pour des faibles concentrations en BR29, la dégradation s'effectue loin de la surface de la bulle. Ceci conduit à une faible probabilité d'attaque des molécules du BR29 par les radicaux HO<sup>•</sup>, ce qui se traduit ainsi par de faibles vitesses initiales de dégradation [25,26]. Par contre, pour des concentrations élevées en BR29, la dégradation se fait au niveau de l'interface bulle/solution où la teneur en radicaux hydroxyles est élevée, ce qui favorise le piégeage des radicaux HO<sup>•</sup> par les molécules du BR29.

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Pétrier et al. [27] qui ont indiqué que la vitesse initiale de dégradation du phénol augmente avec la concentration initiale jusqu'à atteindre une valeur constante. De même, Jiang et al. [28] ont souligné la présence d'une vitesse initiale limite obtenue pour des concentrations très élevées en 4-chlorophénol. D'autres résultats similaires ont été rapportés par Torres et al. [29] qui ont étudié la dégradation du bisphénol A à 300 kHz et 80 W. Hamdaoui et al. [30,31] ont rapportés des résultats semblables lors de la dégradation de la Rhodamine B et du vert de Malachite à 300 kHz et 60 W. Srivastava et al. [18] ont également rapportés des résultats similaires lors de la dégradation de cinq colorants (Reactive Red 141, Reactive Blue 21, Acid Red 114, Acid Blue 113 et Basic Violet 16) à une fréquence de 20 kHz et une puissance de 250 W.

### II.2.2. Effet de la puissance électrique

L'élimination sonolytique du Basic Red 29 (30 mg/L) en solution aqueuse a été réalisée en variant les puissances électriques (20, 40, 60 et 80 W). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.4.

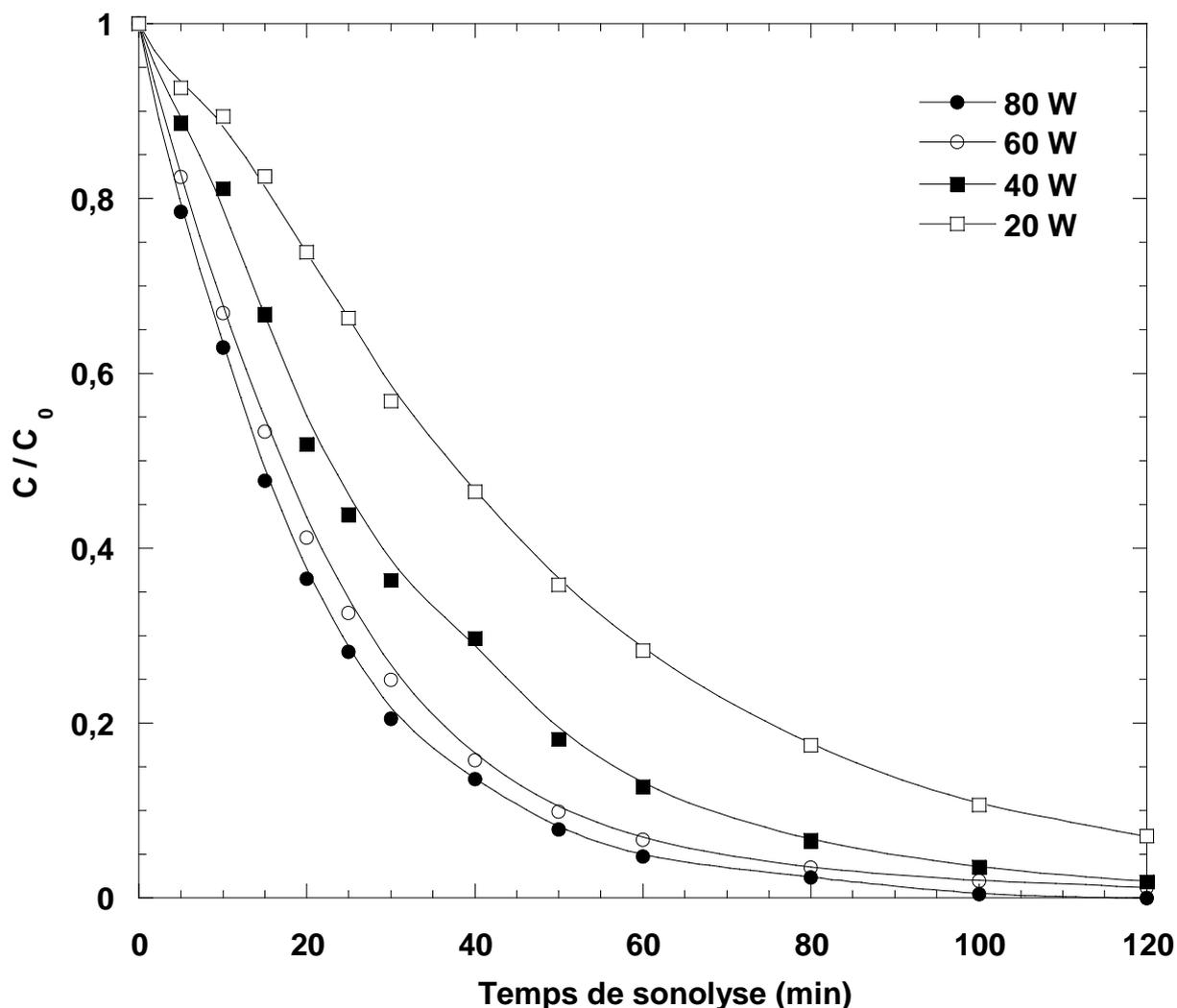


Figure II.4 : Effet de la puissance électrique sur la dégradation sonochimique du BR29 (Conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2°C ; pH 5,6 ; f = 300 kHz).

Il en ressort de la Figure II.4 que la vitesse initiale d'élimination du substrat augmente avec l'augmentation des puissances électriques. On note qu'après 120 min d'irradiation des valeurs croissantes de concentrations résiduelles en BR29 de 0, 0,012, 0,019 et 0,071 mg/L pour des puissances de 80, 60, 40 et 20W respectivement. Il est clair que pour un volume de 300 mL d'une solution de 30 mg/L en Basic Red 29, il faut 120 min de sonolyse pour atteindre un rendement de 100%.

Les raisons possibles des résultats observés dans cette étude et que la littérature rapporte sur l'effet de la puissance acoustique sont expliquées dans le paragraphe suivant [32,33] :

Pour une fréquence d'ondes ultrasonores donnée, on peut s'attendre à ce que l'augmentation de la puissance acoustique augmente le nombre de bulles de cavitation actives ainsi que la taille ( $R_{\max}$ ) des bulles individuelles. Dans les systèmes à bulle unique, il a été expérimentalement [34] montré que l'augmentation de l'intensité acoustique mène à une augmentation de la taille de la bulle. Cette augmentation du  $R_{\max}$  peut être traduite par une augmentation de la température maximale au moment de l'implosion.

Lorsque des puissances acoustiques élevées sont appliquées, les bulles sont exposées à de plus grandes pressions négatives pendant le cycle de raréfaction de l'onde ultrasonore et aussi à de plus grandes pressions positives au cours du cycle de compression subséquent. Cela se traduit par des valeurs supérieures de  $R_{\max}$  et des valeurs inférieures de  $R_{\min}$ . Une bulle de cavitation possède une énergie potentielle maximale à sa taille maximale  $R_{\max}$ . Cette énergie potentielle, lors de l'implosion des bulles, est en partie convertie en réactions chimiques : par exemple, la formation de radicaux et l'autre partie en chaleur et lumière. Plus le  $R_{\max}$  est supérieur, plus l'énergie potentielle sera disponible et cela peut donc produire une température maximale supérieure et un rendement sonochimique plus important. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées [34,35].

Une grande énergie calorimétrique est transmise à la solution lorsque la puissance augmente [36]. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles s'effectuent rapidement, le nombre de bulles de cavitation augmente et par la suite, une concentration élevée des radicaux hydroxyles est produite dans la solution [37,38]. Ces radicaux vont réagir avec les molécules du BR29, et la vitesse de dégradation se trouve accélérée lorsque la puissance acoustique augmente.

A 516 kHz, Hamdaoui et Naffrechoux [36] ont montré que la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol croît avec la puissance acoustique jusqu'à 38,3 W. Torres et al. [21] ont indiqué à 300 kHz que la vitesse initiale de dégradation du bisphénol A est proportionnelle à la puissance ultrasonore dans l'intervalle 20 à 80 W. Sehgal et Wang [39] ont rapporté l'augmentation de la décomposition de la thymine

en solutions aqueuses dans la gamme d'intensité de  $0,5-3 \text{ W/cm}^2$  à 990 kHz. Gutierrez et Henglein [40] ont observé une augmentation de la vitesse d'oxydation des ions iodures avec l'augmentation des pressions acoustiques dans l'intervalle  $0,3-2 \text{ W/cm}^2$ .

### II.2.3. Effet du pH

La dégradation ultrasonore du BR29 ( $30 \text{ mg/L}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  et à une puissance ultrasonore de  $80 \text{ W}$  a été examinée à différents pH (3-10). Il est important de noter que la longueur d'onde d'absorption maximale est restée constante ( $511 \text{ nm}$ ) dans l'intervalle de pH choisi. La Figure II.5 illustre l'effet du pH sur la cinétique de dégradation. Les résultats de cette figure indiquent que les vitesses de dégradation sont plus élevées en milieu acide (pH 3) que pour des pH compris entre 4 et 9. La plus faible dégradation est observée à pH 10.

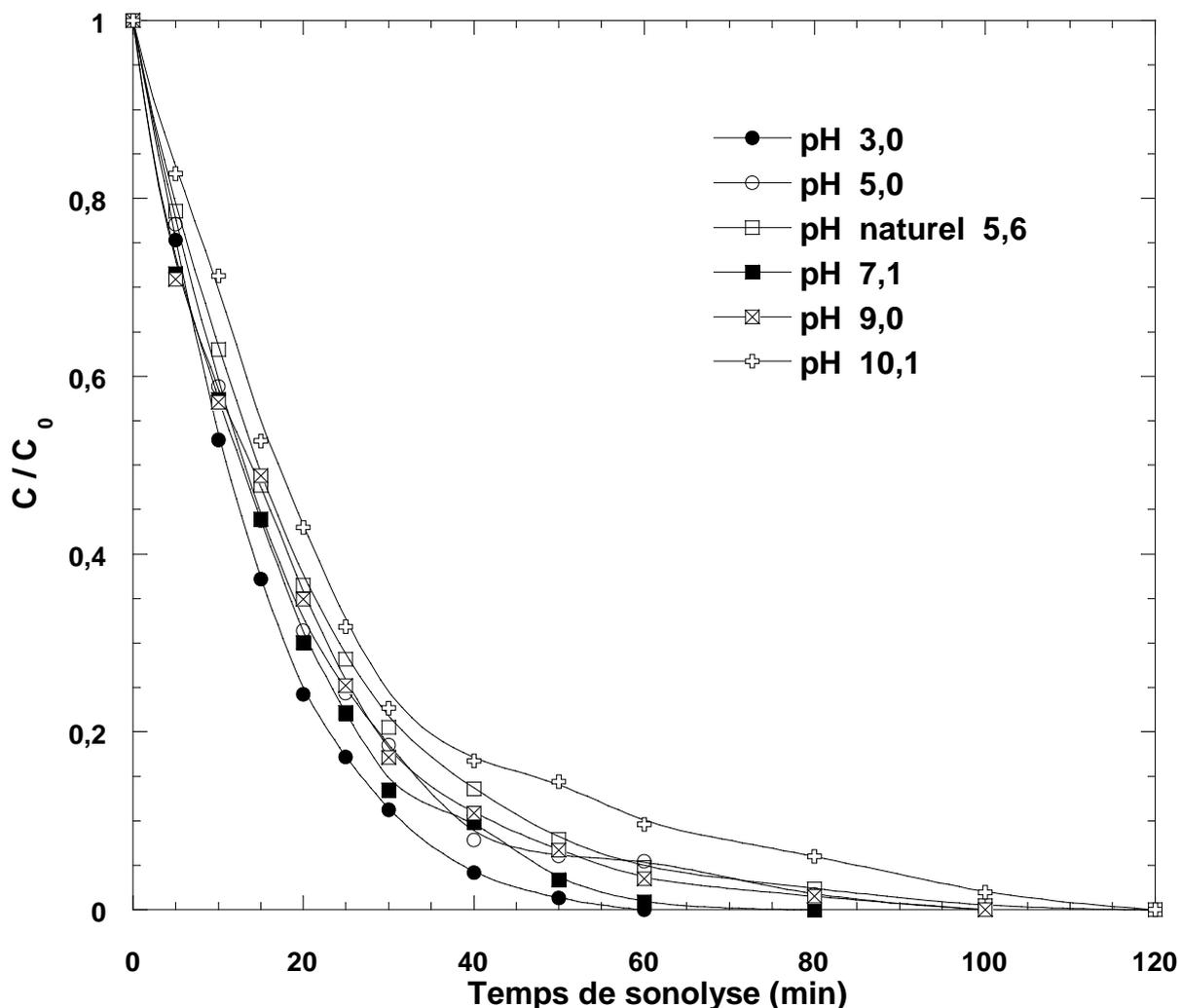


Figure II.5 : Variation de la cinétique de dégradation sonochimique du BR29 en fonction du pH (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ; pH 3-10,1 ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$ ).

Un profil similaire de la vitesse initiale de dégradation en fonction du pH a été obtenu par Ghodbane et Hamdaoui [25] lors du traitement de l' "Acid Blue 25" par des ultrasons de très haute fréquence (1700 kHz et 14 W) ainsi que par Merouani et Hamdaoui [30] lors de la dégradation de la Rhodamine B à 300 kHz et 60 W.

En milieux acides, la dégradation sonolytique du BR29 est maximale, cela peut être expliqué par le changement au niveau de la structure chimique des molécules du substrat. Ce changement lui confère un caractère hydrophobe, qui pousse la molécule vers l'interface de la bulle de cavitation où la production des radicaux hydroxyles est maximale, ce qui se traduit par des taux d'élimination assez élevés. Par contre, à des pH plus élevés, la dégradation est moins importante, car la molécule est plus hydrophile, et elle tend à s'éloigner de l'interface bulle/solution [25].

Ainsi, à pH 4-10, la dégradation est réalisée essentiellement au sein de la solution où la concentration des radicaux hydroxyles est faible, car seulement 10% des radicaux HO<sup>•</sup> générés dans la bulle peuvent être éjectés dans la solution. Par conséquent, le pourcentage d'élimination du BR29 est faible dans l'intervalle de pH 4-10. De plus, la décroissance de la destruction sonochimique du Basic Red 29 à des pH compris entre 4 et 10 coïncide exactement avec des vitesses maximales de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans l'eau, ce qui confirme qu'un très grand nombre de radicaux HO<sup>•</sup> se combinent à la surface de la bulle dans cette région de pH [41].

Ince et al. [42] ont montré à 300 kHz que les vitesses de dégradation de deux colorants aryl-azo-naphthols sont inversement proportionnelles au pH dans l'intervalle 3 à 9,5. Guo et al. [43] ont souligné que l'efficacité de dégradation du 2,4-dinitrophénol diminue avec le pH. Wang et al. [13] ont trouvé que la vitesse de dégradation du " reactive brilliant red " à pH 12 est approximativement 1,9 fois plus grande que celle obtenue à pH 8.

#### **II.2.4. Effet de l'addition du fer**

L'amélioration de l'efficacité de la dégradation sonolytique des composés organiques peut être produite par la présence des ions de fer [29,44,45]. Ces ions, qui sont généralement présents dans les eaux usées colorés, ont comme conséquence la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la génération des <sup>•</sup>OH par la réaction de Fenton [46].

Pour l'étude de l'influence de cet additif sur le traitement ultrasonore, des solutions de colorant de concentration variant de 1 à 40 mg/L en  $\text{Fe}^{2+}$  ont été irradiées. Le pH des solutions a été maintenu à une valeur égale à 3 afin d'éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes.

La Figure II.6 montre clairement l'effet bénéfique de l'ajout du fer ferreux sur l'efficacité de la dégradation du BR29. Pour une concentration de 15 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , on note une légère amélioration de l'élimination du BR29, celle-ci est achevée après seulement 40 min au lieu de 60 min et ceux à pH 3. Les vitesses initiales de dégradation augmentent avec l'augmentation de la concentration des ions ferreux, et elles sont de 1,48, 1,77, 2,10 et 3,24 mg/L min pour des concentrations de 0, 1, 5 et 15 mg/L. Au-delà de la valeur optimale de 15 mg/L d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , la vitesse de dégradation diminue légèrement.

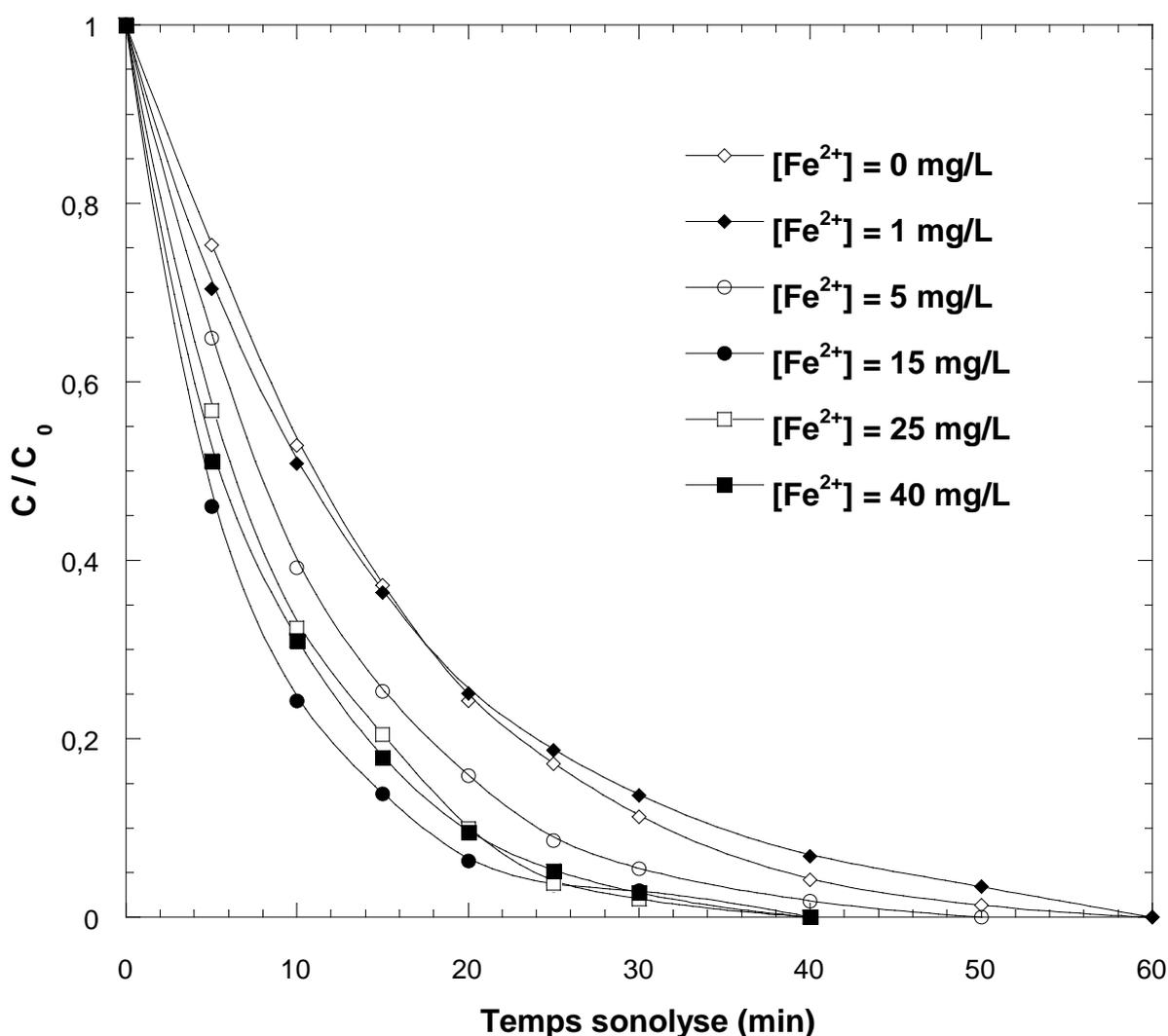


Figure II.6 : Effet de l'addition des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur la dégradation sonochimique du BR29 (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$  ; pH 3 ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$  W).

Les résultats obtenus lors de cette étude se trouvent expliqués par la littérature. En effet, l'accélération de la dégradation par l'addition de Fe(II) est due à la décomposition catalytique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui génère des radicaux hydroxyles par les procédés Fenton (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et Fenton-like (Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Réactions II.1 à II.5) [29, 30, 33, 34].



Aucune autre amélioration de la destruction sonolytique n'est observée pour des concentrations en Fe(II) supérieures à 15 mg/L, ce qui est peut être dû à l'excès de Fe(II) qui se comporte dans ce cas comme un piègeur des radicaux hydroxyles (Réaction II.2) [50].

### II.2.5. Effet des gaz de saturation

Afin d'estimer l'influence des gaz présents dans les solutions de colorant sur la dégradation sonolytique du substrat, des volumes de 300 mL de solutions aqueuses de BR29, ont été soumises à un champ ultrasonore (300 kHz, 80 W) et la saturation de la solution par l'air ou l'azote est maintenue tout au long de la période de l'irradiation. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.7. Comme l'indique cette figure, la vitesse initiale d'élimination du substrat dans la solution de référence est supérieure à celle de la solution saturée en azote et inférieure à celle de la solution barbotée par de l'air. En effet, il est bien connu que la saturation du mélange réactionnel par barbotage d'un gaz induit l'existence dans le milieu de bulles microscopiques qui vont favoriser la formation rapide des bulles de cavitation [51]. Une saturation en air engendre une concentration plus élevée d'oxygène dans la solution. La présence d'oxygène dissous joue un rôle important dans la génération des radicaux hydroxyles et d'autres espèces oxydantes (HOO<sup>•</sup>, O) qui participent activement à l'oxydation du colorant. Les réactions de (II.6) à (II.12) expliquent ce phénomène [52].

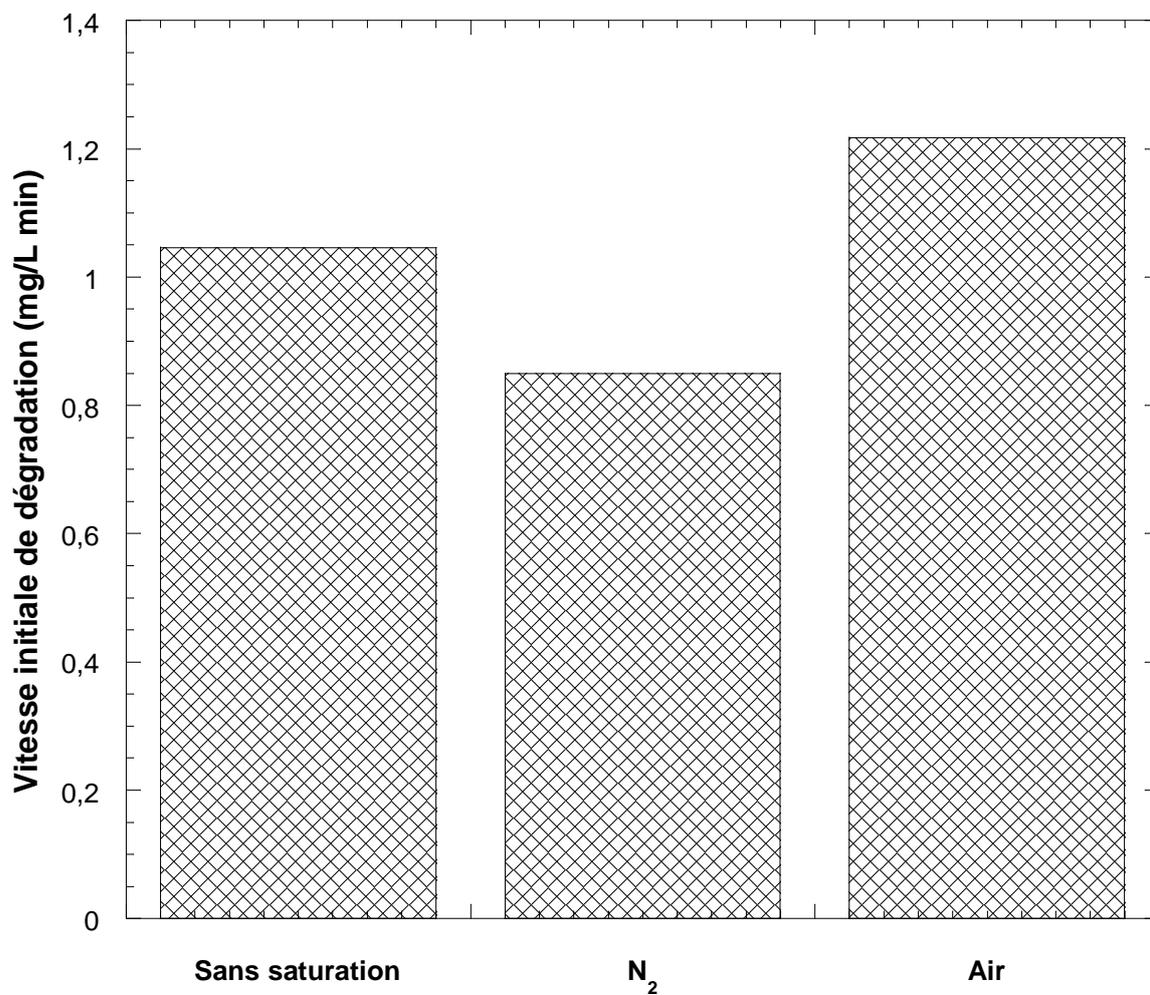
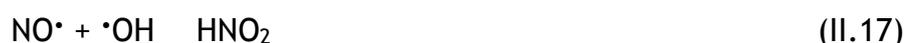


Figure II.7 : Effet de la saturation en air et en azote sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique du BR 29 (conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2 °C ; pH 5,6 ; f = 300 kHz ; P<sub>élec</sub> = 80 W).



En contrepartie, la présence de l'azote pourrait piéger les radicaux libérés lors de l'implosion des bulles de cavitation, et l'oxydation des molécules du BR29 se trouve alors inhibée. Les réactions (II.13) à (II.18) explicitent ce phénomène [53] :



### II.2.6. Dégradation du colorant dans différentes matrices naturelles

Le traitement des eaux sous l'action d'un champ acoustique présente des avantages importants par rapport aux autres procédés d'oxydation avancés, car de nombreux chercheurs ont indiqué que la vitesse de dégradation sonochimique n'est pas affectée dans une matrice complexe [12,54].

Trois différentes eaux naturelles ont été choisies pour mener ces expériences, une eau minérale naturelle dont les caractéristiques sont les suivantes : (pH 6,9,  $\text{Ca}^{2+} = 59 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+} = 45 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Na}^+ = 15 \text{ mg/L}$ ,  $\text{K}^+ = 2 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Cl}^- = 22 \text{ mg/L}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} = 40 \text{ mg/L}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 378,2 \text{ mg/L}$ ,  $\text{NO}_3^- = 0 \text{ mg/L}$ ), l'eau de la rivière Rhumel et l'eau de mer.

La dégradation des solutions de Basic Red 29 dans l'eau de mer, l'eau de rivière et l'eau minérale, comme indiqué sur la Figure II.8, présente une légère amélioration par rapport à celle préparée dans l'eau distillée. Les vitesses d'élimination du substrat après 30 min de traitement atteignent 88,2, 86,5, 83,2 et 79,8% pour l'eau minérale, l'eau de rivière, l'eau de mer et l'eau distillée respectivement. Cette amélioration de la dégradation dans les matrices naturelles est peut être due à la présence de sels qui permet d'augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la solution et diminue la tension de vapeur du liquide [37]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui

accélère la vitesse de production des radicaux hydroxyles. La teneur élevée en sels dans ces eaux naturelles pousse les molécules du BR29 de la solution vers l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux HO<sup>•</sup> est élevée [25,28].

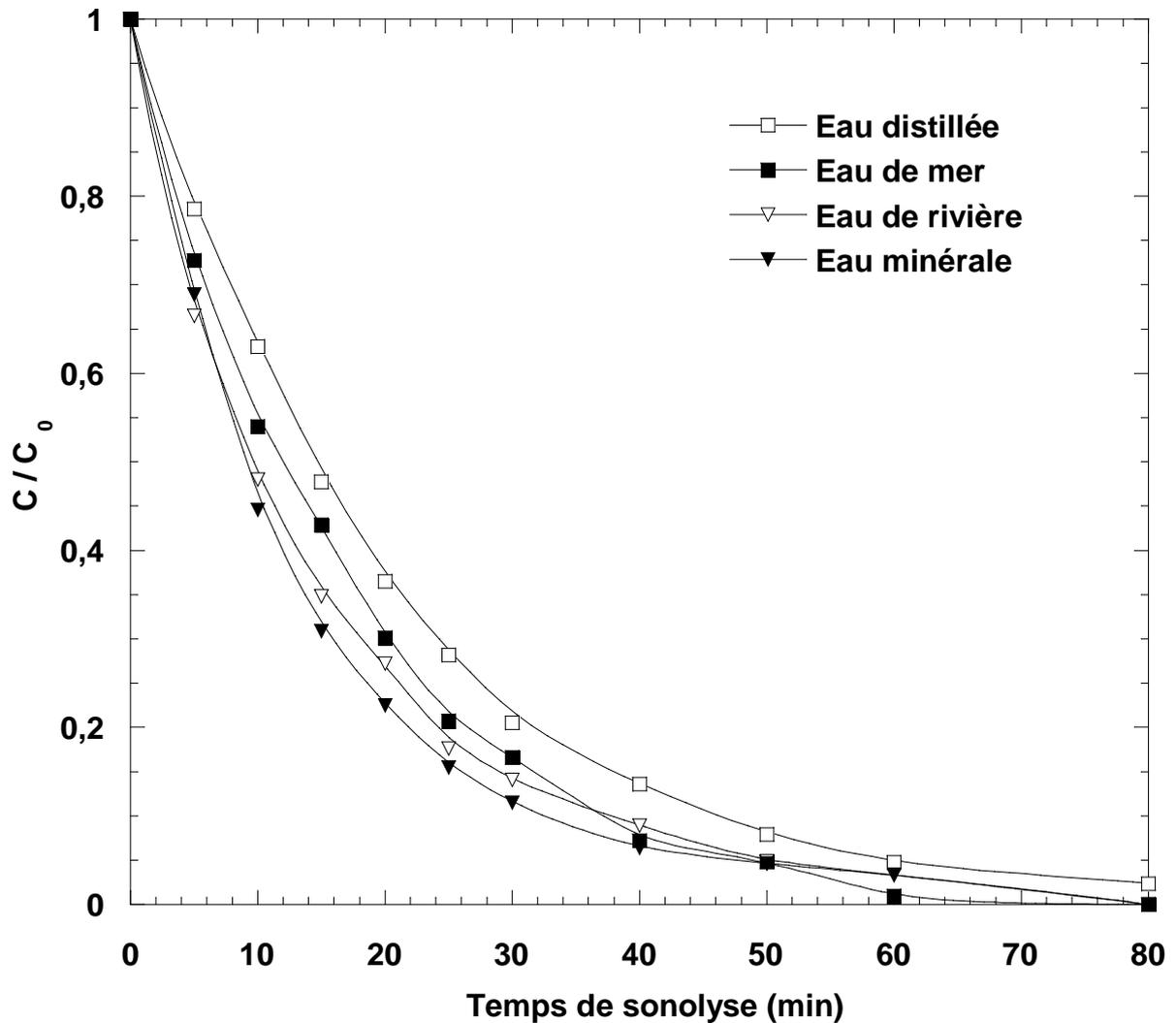


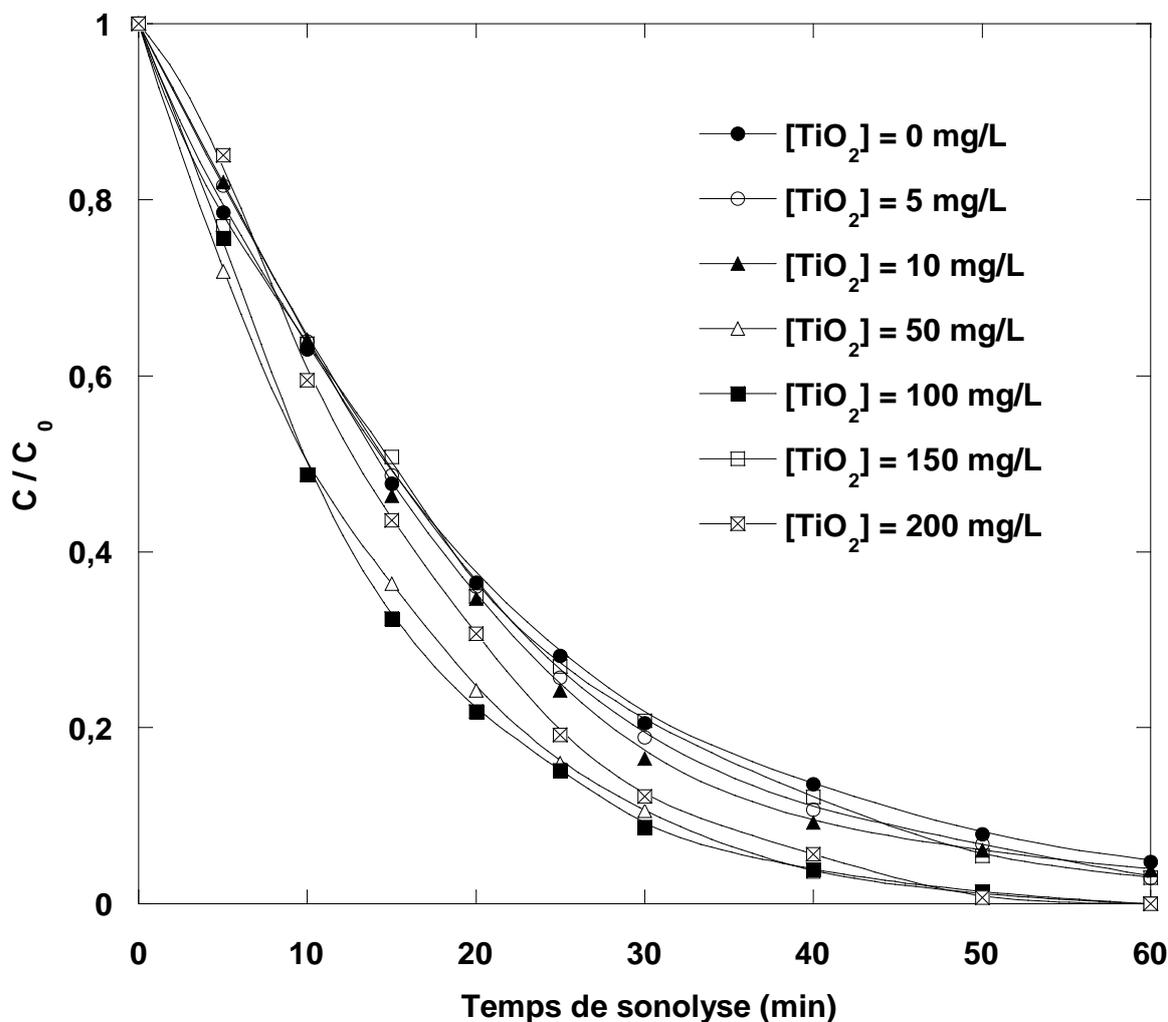
Figure II.8 : Dégradation sonochimique du BR29 dans différentes matrices naturelles (Conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2 °C ; f = 300 kHz ; P<sub>élec</sub> = 80 W).

### II.2.7. Effet de l'ajout de TiO<sub>2</sub> (Sonocatalyse)

Parfois les taux nets des traitements chimiques et/ou physiques réalisés en utilisant des irradiations ultrasonores ne sont pas suffisants afin d'inciter des opérations à l'échelle industrielle de réacteurs sonochimiques. C'est dû à la possibilité de la distribution inégale de l'activité des cavitations dans les réacteurs à grande échelle. Il est ainsi important d'examiner des stratégies supplémentaires dans le but d'identifier les cavitations. L'une des stratégies recommandées dans ce but est l'utilisation des paramètres pouvant accentuer l'effet des ondes ultrasonores tels que

la présence des gaz dissous et des particules solides comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{MnO}_2$  qui peuvent agir comme des catalyseurs [55].

Pour mettre en évidence l'effet de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation du colorant, des solutions de BR29 ont été préparées en variant la concentration du dioxyde de titane de 1 à 200 mg/L. Les solutions sont soumises à un champ acoustique de 39 W et 300 kHz et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.9.



**Figure II.9 :** Effet de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation sonochimique du BR29 (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ; pH 5,6 ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$  W).

Les courbes représentant la variation du taux d'élimination du Basic Red 29 en fonction du temps, en faisant varier les teneurs en  $\text{TiO}_2$ , montrent que la cinétique de dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  jusqu'à arriver à une valeur optimale de 100 mg/L où la dégradation est maximale après seulement 60 min d'irradiation. Au-delà de cette valeur, les taux d'élimination sans moins importants. Pour des teneurs de 5, 10, 50, 100, 150 et 200 mg/L de  $\text{TiO}_2$ ,

on note des vitesses initiales de dégradation de 0,96, 0,98, 1,14, 1,17, 0,98 et 0,96 mg/L min respectivement.

Dans un milieu bi-phasique solide/liquide irradié par des ultrasons de puissance, les principaux effets mécaniques produits sont la réduction de la taille des particules qui conduit à une surface spécifique plus importante, ce qui favorise le transfert de matière des espèces chimiques entre le liquide et le solide et vice versa, et la formation de jets liquides au niveau des surfaces solides par l'irruption asymétrique du fluide dans les vides qui s'effondrent. Ces jets de liquide permettent non seulement le nettoyage de la surface mais aussi l'activation des sites des catalyseurs [55].

La dégradation sonocatalytique du BR29 diminue légèrement pour les concentrations élevées de catalyseur du fait de l'agrégation des particules de  $\text{TiO}_2$  qui entraîne une diminution de la surface spécifique et donc une diminution du nombre de sites actifs ce qui défavorise le processus d'adsorption [56]. Des résultats similaires ont été rapportés par Pandit et al. [57,58].

#### II.2.8. Effet du mélange $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$

Afin de vérifier l'effet du mélange des ions du fer ferreux et des particules du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$ , il nous a paru évident de choisir les concentrations de fer et de  $\text{TiO}_2$  qui correspondent aux taux de dégradation maximaux, soit 100 mg/L du catalyseur et une concentration de 15 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le pH des solutions est maintenu égale à 3 pour éviter la précipitation du fer sous forme hydroxyde.

Dans un premier temps, on a fixé la concentration en ions ferreux à 15 mg/L et on a varié la concentration des particules de  $\text{TiO}_2$  de 1 à 200 mg/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.10.

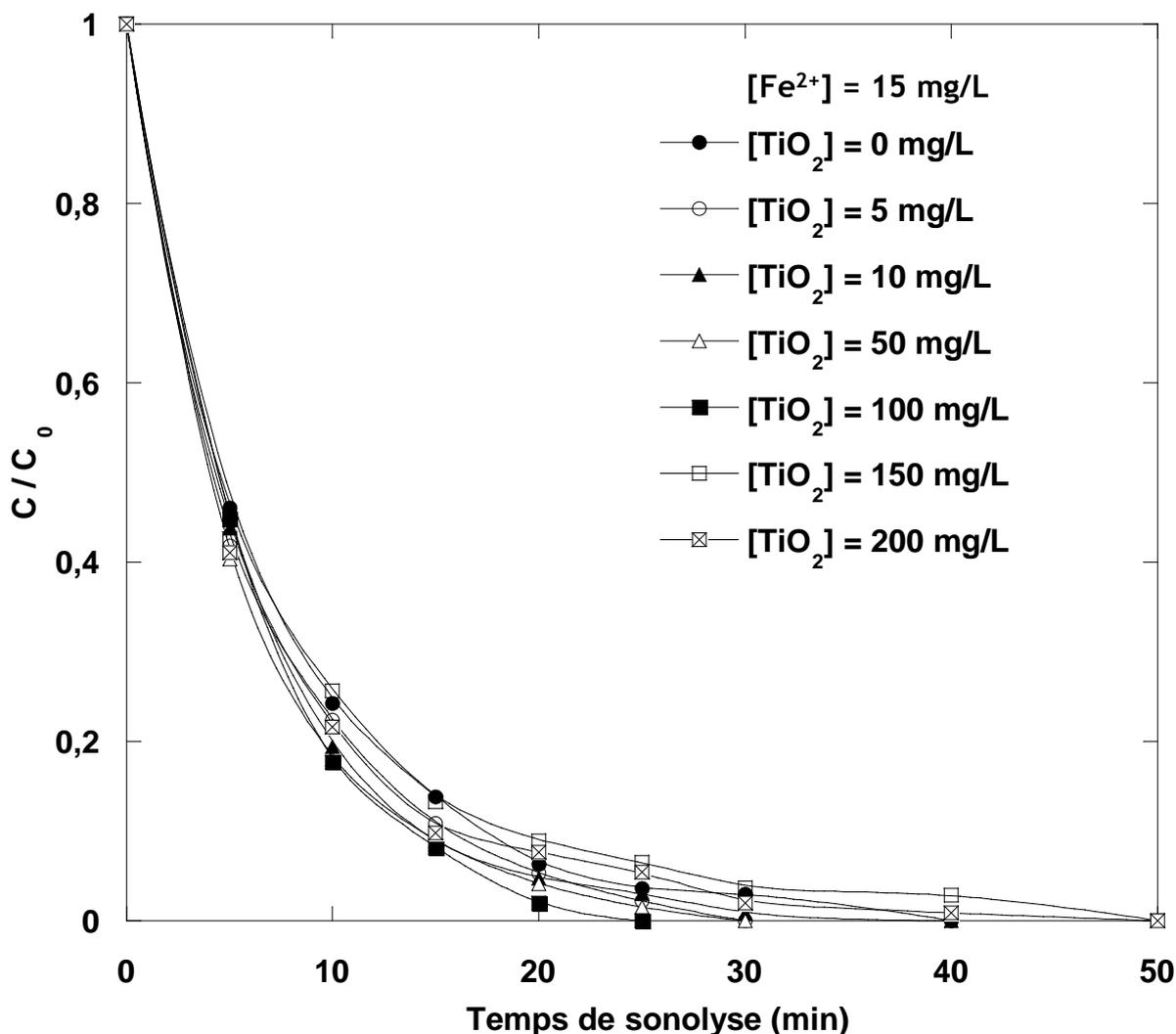
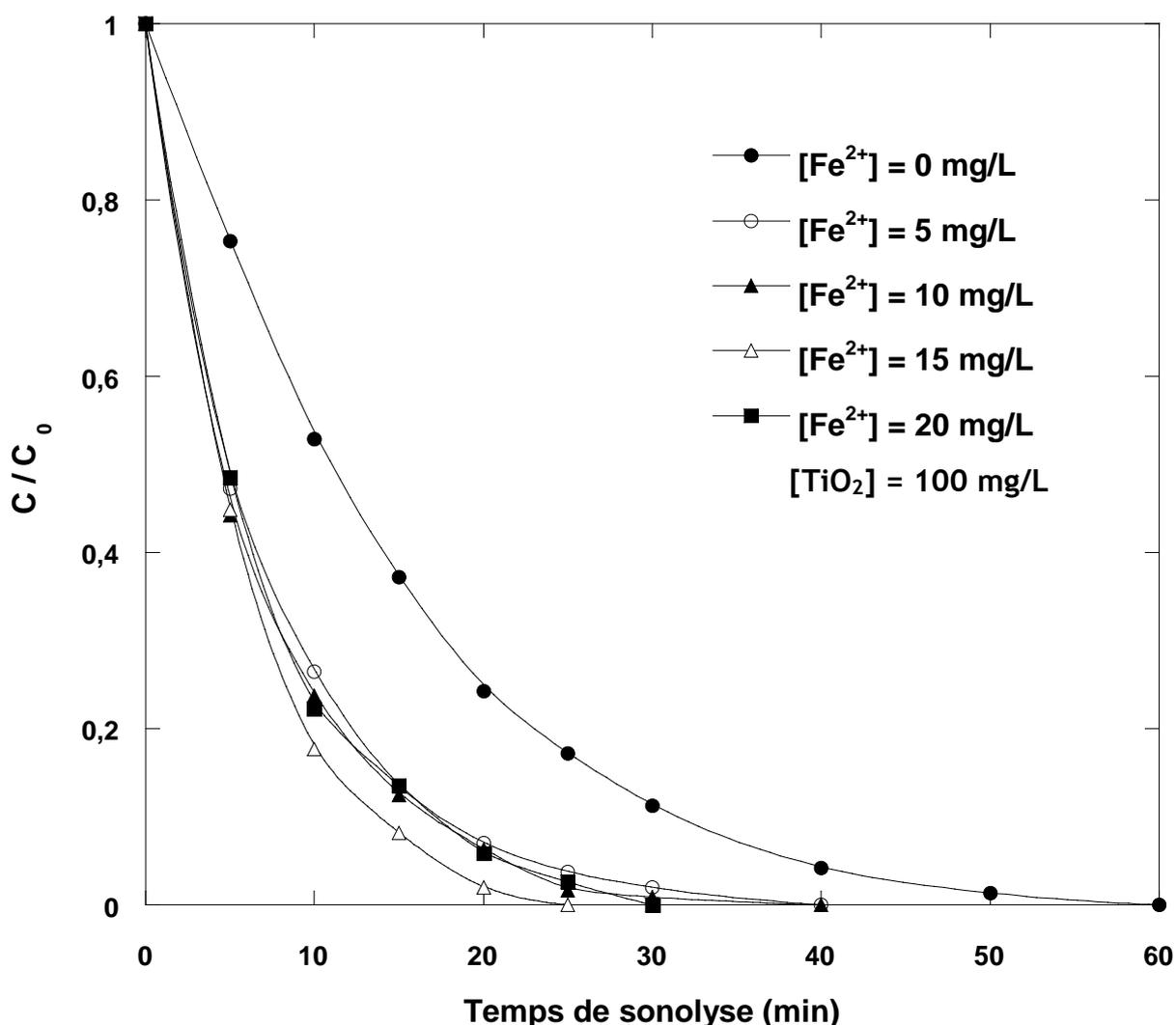


Figure II.10 : Effet de l'ajout de  $\text{TiO}_2$  sur la dégradation sonochimique du BR29 en présence de  $15 \text{ mg/L}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH} 3$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$ ).

Pour les concentrations utilisées pour les deux additifs, on note une légère amélioration par rapport à sa dégradation sans aucun ajout. En effet, pour une sonolyse du substrat seul en solution l'élimination s'achève en 60 min à  $\text{pH} 3$ . Cependant, un taux maximal de dégradation est obtenu pour une concentration de  $15 \text{ mg/L}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $100 \text{ mg/L}$  du catalyseur, soit un rendement de 100% après 25 min de traitement, pour des quantités supérieures ou inférieures à cette concentration en  $\text{TiO}_2$ , la dégradation ralentit. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude des deux additifs séparément.

D'autre part, la concentration du catalyseur est maintenue égale à  $100 \text{ mg/L}$  et la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est variée ( $5, 10, 15, 20 \text{ mg/L}$ ), et la Figure II.11 présente les différentes variations observées.



**Figure II.11** : Effet des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur la dégradation sonochimique du BR29 en présence de  $\text{TiO}_2$  (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$  ;  $\text{pH} 3$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$ ).

Les vitesses initiales de dégradation du BR 29, en présence et en l'absence des différents additifs sont présentées sur la Figure II.12. La vitesse initiale de dégradation du BR29 sous l'action unique des ultrasons est de  $1,41 \text{ mg/L min}$  et elle augmente d'un facteur égale à 1,7 en présence du mélange  $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$  pour atteindre  $2,47 \text{ mg/L min}$ . Comme il a été constaté précédemment, l'action des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est plus prononcée que celle du  $\text{TiO}_2$ . Des résultats semblables ont fait l'objet des travaux de Madhavan et al. [59] lors de la dégradation de l'ibuprofène. L'ensemble des résultats peut être expliqué par l'effet additionnel de deux phénomènes, i) la catalyse par les particules de  $\text{TiO}_2$ , où les molécules du substrat viennent s'adsorber sur des sites rendus actifs par l'action des ultrasons, notamment à des pH

acides. En effet, pour des pH inférieurs à la valeur du  $pH_{pzc}$  du catalyseur, sa surface est chargée positivement, et l'accélération de l'élimination du BR 29 est attribuée à l'interaction entre les molécules du substrat et la surface des particules chargée positivement et ii) le procédé Fenton qui génère des radicaux  $HO^\bullet$  par la décomposition du peroxyde d'hydrogène et qui agissent favorablement sur la destruction de la molécule du substrat dans les milieux aqueux [60,61].

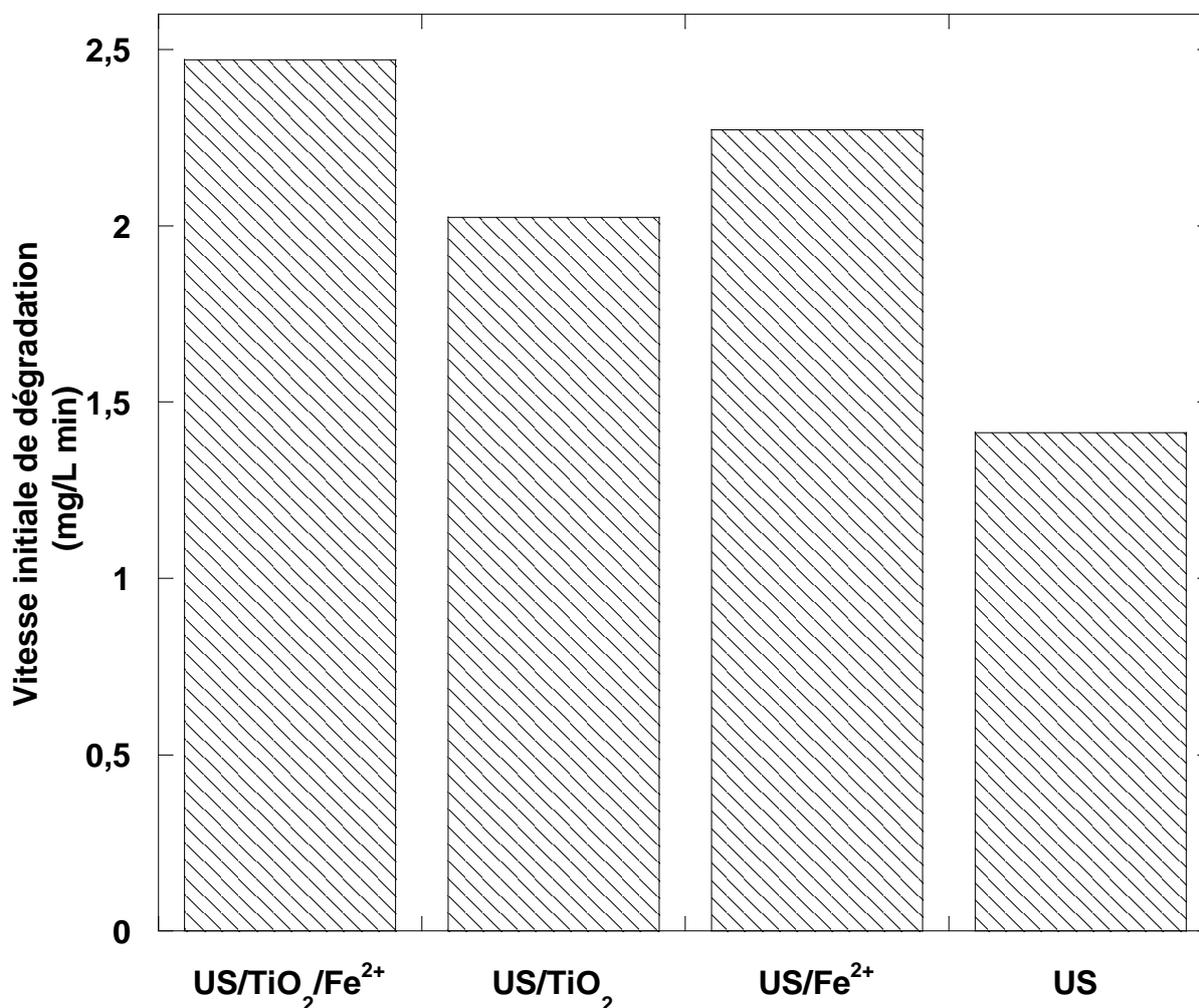


Figure II.12 : Vitesse initiale de la dégradation du BR29 dans différents systèmes (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $[TiO_2] = 100$  mg/L ;  $[Fe^{2+}] = 15$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2^\circ C$  ;  $pH = 3$  ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{elec} = 80$  W).

### II.2.9. Comparaison entre l'effet des mélanges $Fe^{2+}/TiO_2$ et $Fe^{3+}/TiO_2$

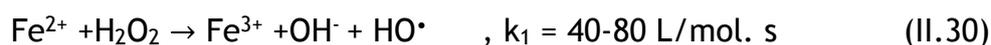
Un procédé d'oxydation utilisant l'activation du peroxyde d'hydrogène par les sels de fer est connu comme étant l'oxydation par le procédé de Fenton qui est efficace dans la destruction de nombreux polluants organiques dangereux dans l'eau.

La sonolyse de l'eau produit du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et l'addition d'un sel de fer peut initier des réactions de Fenton et des réactions de Fenton-like [62].

La présence de particules dans un champ d'ultrasons (appelé sonocatalyse) peut améliorer la dégradation en fournissant des noyaux supplémentaires pour la génération de bulles [55].

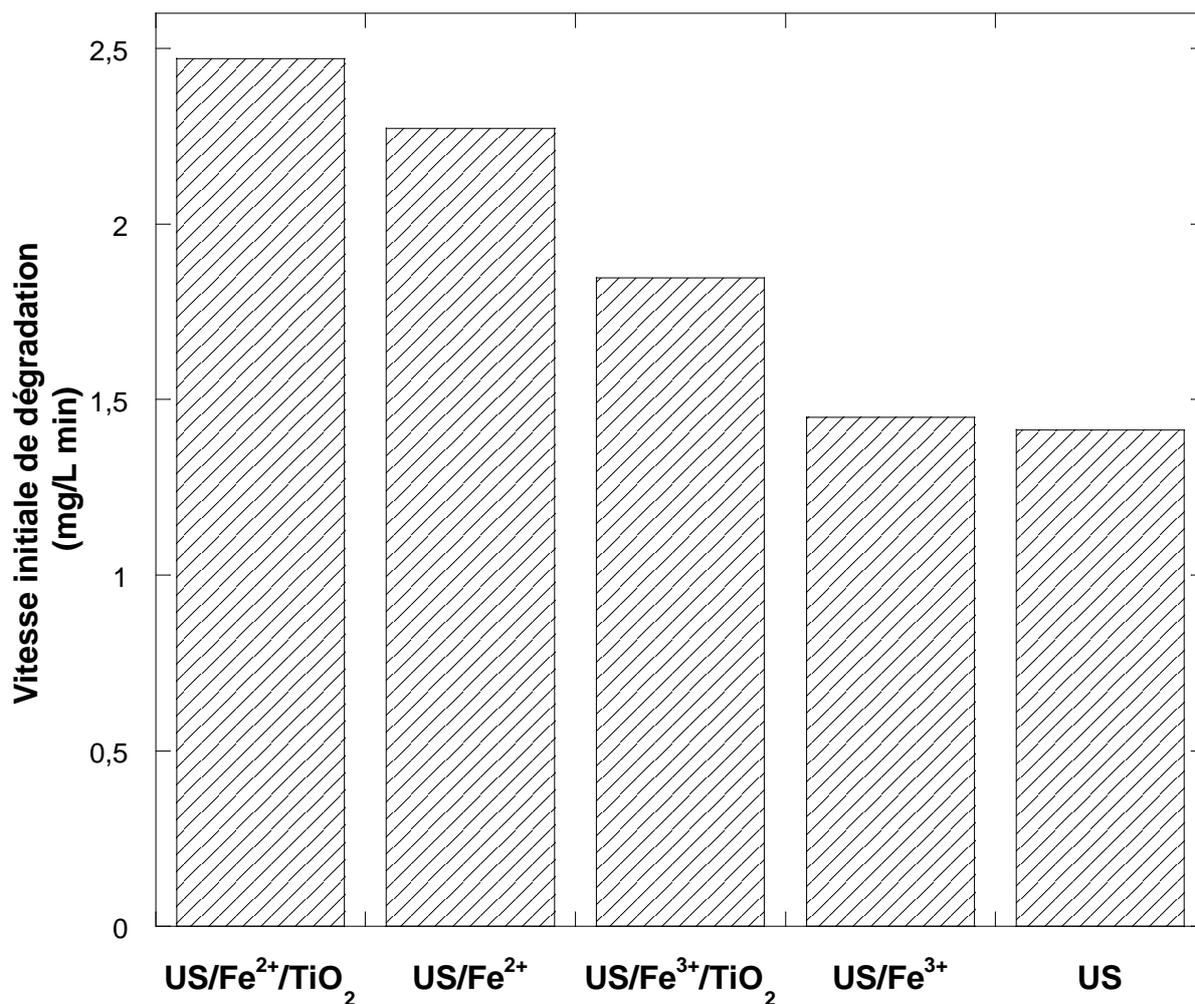
Pour pouvoir comparer l'effet des deux mélanges Fe<sup>2+</sup>/ TiO<sub>2</sub> et Fe<sup>3+</sup>/ TiO<sub>2</sub>, des solutions de Basic Red 29 ont été préparées en présence de 15 mg/L de Fe<sup>2+</sup> ou de Fe<sup>3+</sup> et de 100 mg/L en TiO<sub>2</sub> puis irradiées (300 kHz et 39 W). Les histogrammes présentés sur la Figure II.13 expriment nettement l'écart entre l'effet du mélange fer ferreux/catalyseur et celui du fer ferrique/catalyseur. La vitesse initiale de dégradation est estimée à 2,47 mg/L min pour l'association Fe<sup>2+</sup>/ TiO<sub>2</sub> tandis que la vitesse initiale est de 1,85 mg/L min pour Fe<sup>3+</sup>/ TiO<sub>2</sub>.

Le mécanisme Fenton traditionnellement admis est représenté par une série d'équations, et les vitesses de ces réactions ont été bien décrites dans la littérature [63]. La réaction (II.30) est reconnue en tant que réaction de Fenton et implique l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique pour décomposer le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radical hydroxyle. Elle est généralement considérée comme le noyau de la réaction de Fenton. De plus, d'autres réactions doivent être considérées pour comprendre l'ensemble du processus.



Les ions ferriques engendrés peuvent être réduits par réaction avec du peroxyde d'hydrogène en excès pour former des ions ferreux à nouveau et plusieurs radicaux comme indiqué par la réaction (II.31). Cette réaction, appelée réaction de Fenton-like, est plus lente que la réaction de Fenton qui permet la régénération de Fe<sup>2+</sup> dans un mécanisme cyclique efficace. Pour des concentrations plus élevées en Fe(III), formé par décomposition sono-induite du complexe Fe-OOH<sup>2+</sup>, peut devenir en excès dans la solution par rapport à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui diminue la production des radicaux hydroxyles à partir de la réaction de Fenton [64,65].



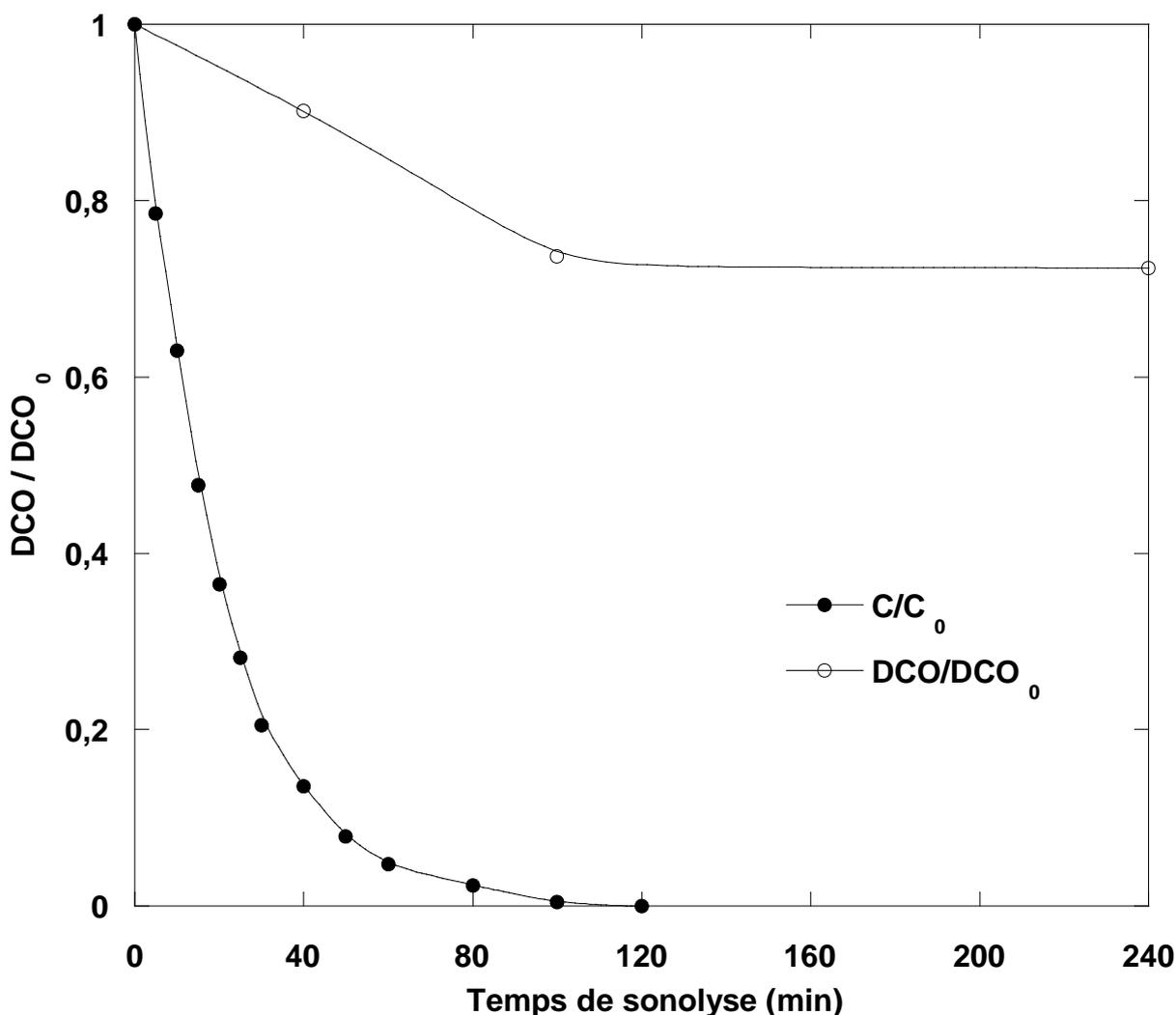


**Figure II.13** : Vitesse initiale de la dégradation du BR29 dans différents systèmes (Conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; [TiO<sub>2</sub>] = 100 mg/L ; [Fe<sup>2+</sup>] = 15 mg/L ; [Fe<sup>3+</sup>] = 15 mg/L ; T = 25±2 °C ; pH 5,6 ; f = 300 kHz ; P<sub>élec</sub> = 80 W).

### II.2.10. Abattement de la DCO

Afin de pouvoir vérifier si l'oxydation de la molécule du départ est complète (le Basic Red 29), il s'avère nécessaire d'effectuer des mesures de la DCO au cours du traitement ultrasonore. La mesure de la DCO au cours du traitement a donc été réalisée.

Dans un premier temps, on a évalué la concentration du composé initial ainsi que la DCO d'une solution aqueuse de BR29 (30 mg/L) au cours du traitement sonochimique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.14.



**Figure II.14** : Dégradation et évolution de la DCO d'une solution de BR29 sous l'action de l'irradiation ultrasonore (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ; pH 5,6 ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$  W).

Les résultats de la Figure II.14 montrent clairement que l'action des ultrasons, si elle élimine complètement le BR29 après 120 minutes d'irradiation, ne conduit pas à une oxydation complète de la charge organique contenue dans la solution même après une longue durée de traitement (240 minutes). Un rendement d'oxydation relativement faible de l'ordre 27,6% est atteint après 240 minutes de sonolyse. Ces résultats soulignent le fait que les produits de dégradation du BR29 sont récalcitrants au traitement sonochimique. La possibilité de la formation d'intermédiaires hydroxylés [27,66] de caractère plus hydrophile que le BR29 constitue un autre facteur qui peut expliquer la faible efficacité de l'action ultrasonore sur l'abattement de la DCO. De nombreux travaux ont clairement démontré que, dans la sonochimie de l'eau, l'efficacité de la capture des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par un composé organique est contrôlée par l'hydrophobicité de ce composé dans la solution [67,68]. Ainsi, la faible

élimination de la DCO lors du traitement ultrasonore du BR29 peut être expliquée par la formation de produits hydrophiles qui restent dans la phase aqueuse et ne s'accumulent pas à la surface de la bulle.

Dans un deuxième temps, l'évaluation de la DCO a été réalisée pour différents additifs tels que le  $\text{Fe}^{2+}$ , le  $\text{TiO}_2$  et le mélange  $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ . Les variations de l'abattement de la DCO sont illustrées sur la Figure II.15. Les rendements d'élimination de la DCO de la solution de BR29 sont de 85,3% après 80 min pour le procédé US/  $\text{Fe}^{2+}$ , 37,2% après 100 min pour le procédé US/ $\text{TiO}_2$  et 76,8% après 50 min pour le procédés US/  $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ .

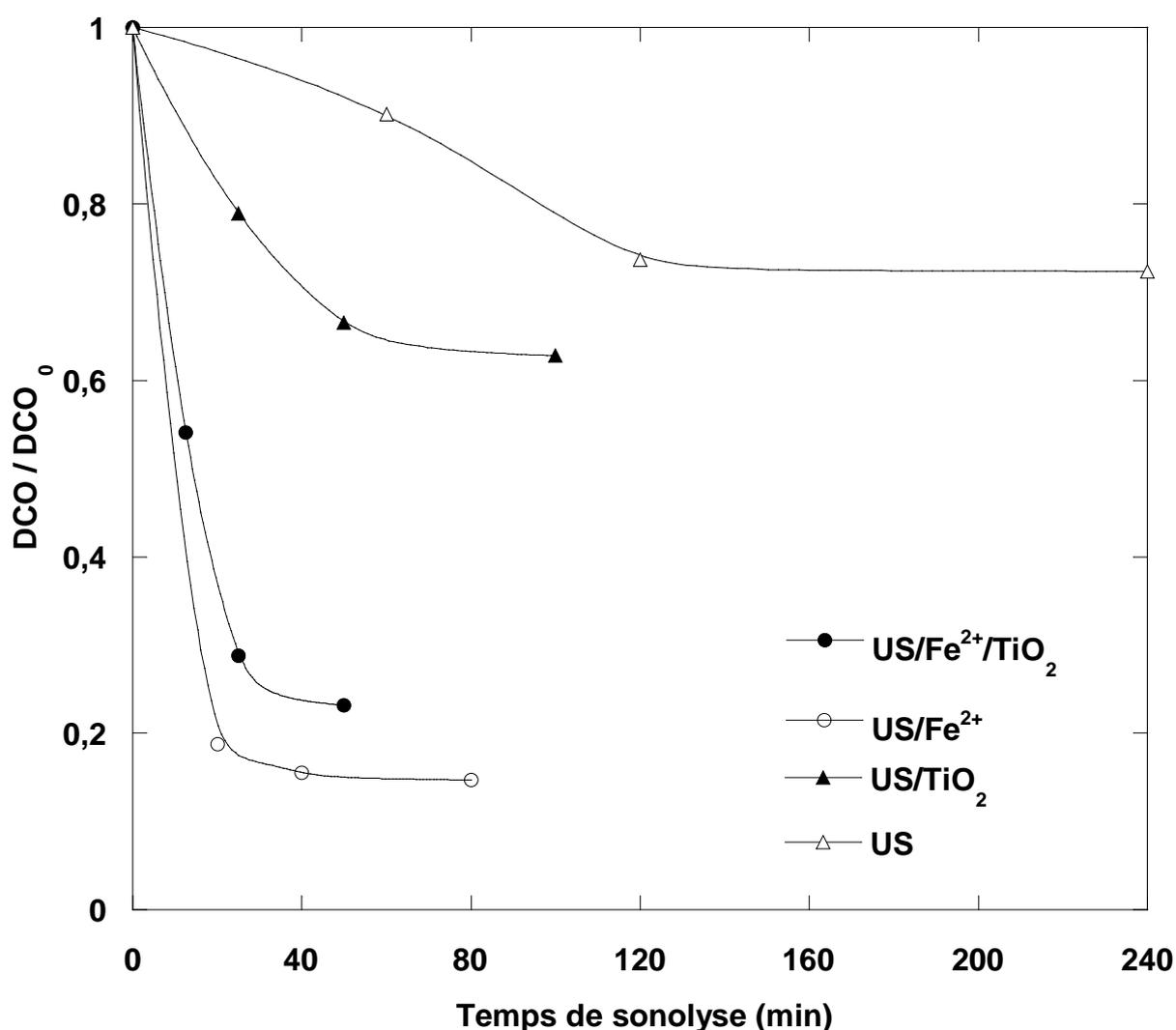


Figure II.15 : Effet des additifs sur l'évolution de la DCO d'une solution de BR29 sous l'action de l'irradiation ultrasonore (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\text{pH} = 5,6$  ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$ ).

## Conclusion

Le travail expérimental effectué affirme l'efficacité du traitement ultrasonore pour l'élimination des molécules du Basic Red 29 dans des solutions aqueuses. La présente étude montre que la dégradation sonolytique du BR29 est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. La vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du colorant et elle ne suit pas une cinétique du premier ordre. Les taux d'élimination sont plus importants pour de plus importantes puissances électriques. A pH 3, la dégradation du BR29 est maximale.

Il existe une concentration optimale en  $\text{Fe}^{2+}$  qui est égale à 15 mg/L pour laquelle l'élimination du colorant est maximale. L'amélioration de la dégradation par l'addition de  $\text{Fe}^{2+}$  est due à la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la production des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  par le procédé Fenton.

Les expériences menées dans les eaux naturelles montrent une légère amélioration de la dégradation dans l'eau de mer, l'eau de rivière et l'eau minérale par rapport à celle obtenue dans l'eau distillée. La saturation du milieu réactionnel avec de l'air fait augmenter l'efficacité du traitement ultrasonore. Par contre, la saturation en azote a un effet inhibiteur sur la cinétique d'élimination du colorant. La dégradation sonolytique du BR29 se trouve améliorer en présence des mélanges  $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ .

La DCO de la solution aqueuse n'est pas complètement éliminée sous l'action des ultrasons même après une longue durée de traitement (240 minutes), alors que par les procédés US/  $\text{Fe}^{2+}$  et US/  $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$ , les taux d'abattement frôlent les 90 %.

## Références bibliographiques

- [1] T. Sauer, G.C. Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 147-154.
- [2] M. Saquib, M. Muneer, TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments* 56 (2003) 37-49.
- [3] O. Hamdaoui, Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound, *Desalination* 271 (2011) 279-286.
- [4] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986) 479-491.
- [5] M. Boeninger, Carcinogenicity and Metabolism of Azo Dyes Especially those Derived Benzidine, DHHS (NIOSH) Publication 80-1 19, US Government Printing Office, Washington, DC, July 1990.
- [6] F. Rafii, W. Franklin, C.E. Cerniglia, Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora, *Applied and environmental microbiology* 56 (1990) 2146-2151.
- [7] D.F. Ollis, Solar-assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data Questions in Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 593.
- [8] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 3 (1994) 335-350.
- [9] R. Singla, F. Grieser, M. Ashokkumar, Sonochemical degradation of martius yellow dye in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 28-34.
- [10] C. Berberidou, I. Poullos, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 63-72.

- [11] M. Ashokkumar, An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998) 427-438.
- [12] M. Cost, G. Mills, P. Glisson, J. Lakin, Sonochemical degradation of p-nitrophenol in presence of chemical compounds of natural waters, *Chemosphere* 27 (1993) 1737-1743.
- [13] 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.
- [14] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, S.B. Tabrizi, S. Molanee, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008)381-386.
- [15] 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.
- [16] A.D. Visscher, H.V. Langenhove, P.V. Eeno, Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 145-151.
- [17] Z. Rahmani, M. Kermani, M. Gholami, A.J. Jafari, N.M. Mahmoodi, Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV 16) dye from aqueous solutions, *Iranian Journal of Environmental Health Science and engineering* 9 (2012) 1-7.
- [18] P. Srivastava, S.a Goyal, P. Kishore Patnala, Degradation of reactive, acid and basic textile dyes in the presence of ultrasound and rare earths [Lanthanum and Praseodymium], *Ultrasonics Sonochemistry*, In Press, Available online 22 January 2014.
- [19] A. Rehorek, M. Tauber, G. Gubitza, Application of power ultrasound for azo dye degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2004) 177-182.
- [20] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G Peñuela, 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.
- [21] 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.
- [22] N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka, E. Pelizzetti, Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 2634-2640.
- [23] 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 of OH radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 255-262.
- [24] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 415-422.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 109-114.
- [28] 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.

- [29] 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.
- [30] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhrat Annaba, Algérie, 2010.
- [31] O. Moumeni, O. Hamdaoui, C. Pétrier, Sonochemical degradation of malachite green in water, *Chemical Engineering and Processing* 62 (2012) 47- 53.
- [32] C.M. Sehgal, S.Y. Wang, Threshold intensities and kinetics of sonochemical reaction of thymine in aqueous solution at low ultrasonic intensities, *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981) 6606-6611.
- [33] M. Gutierrez, A.J. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 3625.
- [34] B.P. Barber, C.C. Wu, R. Lofstedt, P.H. Roberts, S.J. Putterman, *Physical Review Letters* 72 (1994) 1380.
- [35] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F.z Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry ( $H_2O_2$  yield) and bubble dynamics: Frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 143-150.
- [36] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [37] M. Dükkanci, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [38] S. Findik, G. Günduz, E. Günduz, Direct sonication of acetic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 203-207.

- [39] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding  $\text{CCl}_4$ , *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 253-258.
- [40] A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Bugress, D.H. Bremner, Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 509-514.
- [41] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and  $\text{H}_2\text{O}_2$  production, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 1007-1014.
- [42] N.H. Ince, G. Tezcanli-Güyer, Impact of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes, *Ultrasonics* 42 (2004) 591-596.
- [43] Z. Guo, Z. Zheng, S. Zheng, W.R. Feng, Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 461-465.
- [44] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environment Sciences Technology* 39 (2005) 3409-3420.
- [45] R.A. Torres, G. Sarantakos, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Sequential heliophoto Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 199 (2008) 197-203.
- [46] C. Walling, Fenton's reagent revisited, *Accounts of chemical research* 8 (1975) 125-131.
- [47] 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.
- [48] E.Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.

- [49] Z. Mangombo, The electrogeneration of hydroxyl radicals for water disinfection, Memoire de Master, Université de Western Cape, 2006.
- [50] M.H. Lim, S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khime, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [51] A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Bugress, D.H. Bremner, Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 509-514.
- [52] C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang, Photosonochemical degradation of phenol in water, *Water Research* 35 (2001) 3927-3933.
- [53] J.M. Wu, H.S. Huang, C.D. Livengood, Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution, *Environmental Progress* 11 (1992) 195-201.
- [54] I. Gültekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol-A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [55] P.R. Gogate, *Theory of Cavitation and Design Aspects of Cavitational Reactors*, Springer Sciences, New York, 2011.
- [56] J. Bandara, J. Kiwi, R. Humphry-Baker, C. Pulgarin. Oxidative degradation and fluorescence of a non-biodegradable brightener via titania suspensions: implications for the natural cycle, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 1 (1996) 126-137.
- [57] A.B. Pandit, P.R. Gogate, S. Mujumdar, Ultrasonic degradation of 2,4,6 trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 227-231.
- [58] I.Z. Shirgaonkar, A.B. Pandit, Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol, *Ultrasonics Sonochemistry* 5 (1998) 53-61.
- [59] 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.

- [60] K.E. O'shea, C. Cardona, The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>. Mechanistic changes as a function of solution pH, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 91 (1995) 67-72.
- [61] J. Madhavan, F. Grieser, M. Ashokkumar, Degradation of orange-G by advanced oxidation processes, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 338-343.
- [62] 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.
- [63] A.Y. Sychev, V.G. Isak, Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of the oxidation of organic substrates, *Russian Chemical Reviews* 64 (1995) 1105-1129.
- [64] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 557-572.
- [65] S. Wang, A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 714-720.
- [66] A. Mehrdad, R. Hashemzadeh, Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 168-172.
- [67] A.D. Visscher, H.V. Langenhove, sonochemistry of organic compounds in homogeneous oxidising systems, *Ultrasonics Sonochemistry* 5 (1998) 87-92.
- [68] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Meada, Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 478-483.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude de la dégradation d'un colorant azoïque Basic Red 29 dans l'eau par des ultrasons de haute fréquence (300 kHz).

La caractérisation du sonoréacteur utilisé pour la dégradation du Basic Red 29 a été faite par la méthode calorimétrique et trois dosimétries (KI, Fricke et dosage du  $H_2O_2$ ). Les dosimétries prouvent la production des espèces oxydantes telles que les radicaux hydroxyles et le peroxyde d'hydrogène.

Le travail expérimental effectué lors de cette étude affirme l'efficacité du traitement ultrasonore pour l'élimination des molécules du Basic Red 29 en solutions aqueuses et montre que la dégradation sonolytique du BR29 est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. La vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du colorant et elle ne suit pas une cinétique du premier ordre. Les taux d'élimination sont plus importants pour de plus importantes puissances électriques. A pH 3, la dégradation du BR29 est maximale.

Il existe une concentration optimale en  $Fe^{2+}$  qui est égale à 15 mg/L pour laquelle l'élimination du colorant est maximale. L'amélioration de la dégradation par l'addition de  $Fe^{2+}$  est due à la décomposition de  $H_2O_2$  et la production des radicaux  $HO^\bullet$  par le procédé Fenton.

Les expériences menées dans les eaux naturelles montrent une légère amélioration de la dégradation dans l'eau de mer, l'eau de rivière et l'eau minérale par rapport à celle obtenue dans l'eau distillée. La saturation du milieu réactionnel avec de l'air fait augmenter l'efficacité du traitement ultrasonore. Par contre, la saturation en azote a un effet inhibiteur sur la cinétique d'élimination du colorant. La dégradation sonolytique du BR29 se trouve améliorée en présence des mélanges  $Fe^{2+}/TiO_2$  et  $Fe^{3+}/TiO_2$ .

La DCO de la solution aqueuse n'est pas complètement éliminée sous l'action des ultrasons même après une longue durée de traitement (240 minutes), alors que par les procédés US/  $Fe^{2+}$  et US/  $Fe^{2+}/TiO_2$ , les taux d'abattement frôlent les 90 %.