

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

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

Année 2010

MEMOIRE

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

**Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses:
Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices
complexes**

Option:

Génie des Procédés de Séparation

Par

Slimane MEROUANI

Ingénieur d'État en Génie Chimique

DIRECTEUR DE MEMOIRE: **HAMDAOUI Oualid**

MC

Université de Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	Samar Med El-Hadi	Professeur	Université de Annaba
EXAMINATEURS :	Djerad Souad	Professeur	Université de Annaba
	Benounis Messaoud	Maître de Conférences	C. U. de Khenchela

**Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses:
Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes**

ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة تفكك ملون قاعدي عضوي، الرُودامين ب، باستعمال تقنية الأمواج الفوق صوتية ذات التواتر العالي (300 كيلوهرتز).

النتائج المتحصل عليها بيّنت أنه يمكن استعمال تقنية الأمواج الفوق صوتية بفعالية كبيرة لنزع الرُودامين ب من المحاليل المائية. فعالية الأمواج الفوق صوتية (300 كيلوهرتز) لإنتاج العناصر المؤكسدة تمّ تحديدها بواسطة معيار يودير البوتاسيوم، تفاعل فريك و مردود إنتاج ماء الأوكسجين. التجارب المنجزة في هذا الإطار أثبتت بأن العوامل التجريبية لها تأثير كبير على إنتاج العناصر المؤكسدة.

سرعة زوال الملون تحت تأثير الأمواج الفوق صوتية متعلقة بدرجة كبيرة بتركيزه الابتدائي، بشدّة الطاقة الكهربائية المستعملة، بال pH و بدرجة حرارة المحلول. إضافة ملح سولفات الصوديوم إلى المحلول الملون بيّن وجود تركيز أمثل للملح ليقوم بتحسين سرعة التفاعل. التجارب المحققة باستعمال المياه الطبيعية لم تبين وجود أي اختلاف بين سرعة التفاعل في ماء المنبع وماء البحر مقارنة بالسرعة المتحصل عليها باستعمال الماء المقطر. إضافة شوارد الحديد أو الماء الأوكسجيني إلى المحلول الملون يرفع بقدر محسوس سرعة تفكك الرُودامين ب. إضافة رابع كلوريد الكربون يسرع عملية التفكك الفوق صوتي للملون. إجراء عملية الأكسدة باستعمال محلول مشبّع بالهواء يحسن نسبيا سرعة زوال اللون. وجود الكحول ثلاثي بوتيل بتركيز ضعيفة في المحلول الملون يحسن نسبيا سرعة التفاعل، لكن هذه الأخيرة تكاد تتوقف كليا إذا ما وجد الكحول بتركيز عالية. وجود السكروز و الجلوكوز بكميات كبيرة في المحلول الملون لم يؤدي إلا إلى تخفيض طفيف جدا في سرعة تفاعل الرُودامين ب مع جذور الهيدروكسيل. تحت تأثير الأمواج الفوق صوتية، 58% من الطلب الكيميائي للأوكسجين تمّ نزعها خلال 240 دقيقة من المعالجة.

تحت تأثير الموجات الفوق صوتية المولدة لجذور الهيدروكسيل، جذور الكربونات يمكن أن تتكوّن كنتاج ثانوي في وجود شوارد الهيدروجينوكربونات أو الكربونات. إضافة شوارد الهيدروجينوكربونات أو الكربونات إلى المحلول الملون يسرع عملية التفكك الفوق صوتي للرُودامين ب، خاصّة إذا وجد هذا الأخير بتركيز منخفضة. في وجود منافس عضوي للرُودامين ب كالسكروز و الجلوكوز بتركيز عالية، التفكك الفوق صوتي للرُودامين ب ينخفض بوجود شوارد الهيدروجينوكربونات و الكربونات، لكن درجة حفظ الجلوكوز للتفاعل كانت أوضح مقارنة بالسكروز. معالجة محلول مائي للرُودامين ب بتركيز 0.5 مغ/ل بوجود 3 غ/ل من الهيدروجينوكربونات أو 10 غ/ل من الكربونات أدت إلى أكسدة المواد العضوية الموجودة في المحلول كليا في غضون 60 و 40 دقيقة على التوالي. هذا يدل بوضوح أنّ جذور الكربونات جدّ ملائمة لأكسدة الملونات العضوية مقارنة بجذور الهيدروكسيل.

الكلمات الدالة: الأمواج الفوق صوتية، ملون قاعدي، الرُودامين ب، تفكيك، جذور الهيدروكسيل، جذور الكربونات، المياه الطبيعية

Résumé

Ce mémoire est centré sur l'étude de la dégradation sonochimique d'un colorant basique récalcitrant, la Rhodamine B (RhB), en phase aqueuse par application d'une onde ultrasonore de haute fréquence (300 kHz).

Ce travail a montré que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination de la RhB. La production d'espèces oxydantes par les ondes ultrasonores a été déterminée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et la production de H₂O₂ dans l'eau. Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 300 kHz. L'étude menée sur l'influence des paramètres opératoires sur les trois dosimétries sonochimiques a montré que la production d'espèces oxydantes est fortement influencée par les conditions de l'expérimentation.

La vitesse de dégradation de la RhB dépend de la concentration initiale du colorant, de la puissance acoustique, du pH et de la température de la solution. L'ajout de Na₂SO₄ à la solution du colorant montre l'existence d'un optimum de concentration en sel pour améliorer la vitesse de dégradation de la RhB. La dégradation sonochimique menée dans les eaux naturelles et distillée ne montre aucune différence significative entre la dégradation dans l'eau de source et l'eau de mer et celle obtenue dans de l'eau distillée. L'addition du fer améliore significativement la vitesse de dégradation du polluant. L'ajout de H₂O₂ dans le système augmente sensiblement l'efficacité de la dégradation. La dégradation sonolytique de la RhB est fortement intensifiée par l'addition de CCl₄. La saturation en air du milieu réactionnel avant le traitement sonochimique améliore le rendement de dégradation. La présence de tert-butanol à faibles concentrations accélère légèrement la vitesse de dégradation. La dégradation de la RhB est efficacement inhibée, mais pas complètement, pour des concentrations élevées en tert-butanol. La présence d'une concentration élevée de saccharose ou de glucose dans la solution de RhB ne conduit qu'à une faible réduction de la vitesse de dégradation. Sous l'action des ultrasons, 58 % de la DCO initiale sont éliminés après 240 minutes de traitement.

Sous l'action de l'irradiation ultrasonore qui génère des radicaux HO[•], le radical carbonate (CO₃^{•-}) peut être formé comme un produit secondaire de la sonolyse de l'eau quand elle contient des ions hydrogénocarbonates ou carbonates. L'efficacité de la destruction sonolytique de la RhB est clairement intensifiée par l'addition des ions hydrogénocarbonates et carbonates, particulièrement pour les faibles concentrations en RhB. En présence de compétiteurs organiques à des concentrations élevées tels que le saccharose et le glucose, la destruction ultrasonore du colorant diminue en présence d'hydrogénocarbonate et carbonate, et le degré d'inhibition est plus remarquable en présence de glucose qu'en présence de saccharose. Durant la sonolyse d'une solution aqueuse de RhB (0,5 mg/L) contenant 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate, l'oxydation complète de la solution est achevée après 60 et 40 minutes d'irradiation respectivement. Ceci indique que les radicaux carbonates sont plus convenables que les radicaux HO[•] à l'oxydation des colorants organiques tels que la RhB.

Mots clés: Sonochimie, Colorant basique, Rhodamine B, Dégradation, Radicaux hydroxyles (HO[•]), Radicaux carbonates (CO₃^{•-}), Matrices complexes.

Abstract

This manuscript investigates the sonochemical degradation of basic recalcitrant dye, Rhodamine B (RhB), in aqueous phase by application of high frequency ultrasound waves (300 kHz).

The present work has shown that ultrasound irradiation can be efficiently used to remove Rhodamine B from aqueous solutions. The production of oxidizing species by ultrasound was evaluated by potassium iodide dosimetry, Fricke reaction and hydrogen peroxide production yield. The three investigated methods clearly show the production of oxidizing species during sonication at 300 kHz. The effect of operating parameters on the three sonochemistry dosimetries showed that the production of oxidizing species is strongly affected by experimental conditions.

The rate of RhB degradation was dependent on initial dye concentration, acoustic power, pH and solution temperature. Addition of Na_2SO_4 shows that there is an optimum concentration of salt to increase degradation rate. Experiments conducted using distilled and natural waters demonstrated that there is no significant difference between the degradation in source and sea waters and that obtained in distilled water. The ultrasonic degradation of dye was enhanced by iron addition. Addition of H_2O_2 to the system sensibly enhances the degradation efficiency. The sonolytic destruction of RhB was drastically accelerated in the presence of CCl_4 . The saturation of reaction medium by air before ultrasonic treatment enhances the dye degradation rate. In the presence of tert-butyl alcohol at low concentration, the rate of dye degradation was slightly accelerated. Low RhB degradation occurs if the sonolysis is carried out in the presence of high tert-butyl alcohol concentration. The presence of high concentrations of sucrose and glucose in RhB solution slightly reduces the degree of RhB removal. Under the ultrasonic field, 58 % of initial COD were removed after 240 min of sonolysis.

As a consequence of ultrasonic cavitation that generates HO^\bullet radicals, carbonate radicals should be secondary products of water sonochemistry when it contains dissolved bicarbonate or carbonate ions. The sonolytic destruction of RhB was clearly intensified in the presence of bicarbonate and carbonate ions, especially at lower dye concentrations. In the presence of organic competitors, such as sucrose and glucose at high concentrations, the sonolytic degradation decreased in the presence of bicarbonate and carbonate, and the deceleration was more remarkable in the presence of glucose. During sonication of 0.5 mg/L RhB solutions containing 3 g/L bicarbonate and 10 g/L carbonate, complete oxidation of solution was achieved after 60 and 40 min of sonication respectively, indicating that carbonate radicals are more suitable than HO^\bullet radicals for total oxidation of organic dyes such as RhB.

Key-words: Sonochemistry, basic dye, Rhodamine B, degradation, hydroxyl radicals (HO^\bullet), carbonate radicals ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), Complex matrixes.

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar de Annaba.

Louange à Dieu. Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a donné la santé et m'a permis de réaliser ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Oualid Hamdaoui, maître de conférences à l'Université de Annaba et directeur de ce mémoire, pour son encadrement scientifique, son soutien et sa disponibilité. Je le remercie également de la confiance qu'il m'a accordée au cours de la réalisation de cette étude.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Fethi Saoudi, maître assistant à l'Université de Annaba, pour l'intérêt qui l'a donné à ces travaux et pour ces remarques avisées.

Je suis honoré que Monsieur SAMAR Mohamed El-Hadi, Professeur à l'Université de Annaba, Melle DJERAD Souad, Professeur à l'Université de Annaba et Monsieur BENOUNIS Messaoud, maître de conférences au Centre Universitaire de Khenchela, aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je ne saurais oublier toute l'équipe du laboratoire pour leur participation précieuse au travail. Merci à Attef Daas pour sa disponibilité, sa patience et son dérangement, à Nadir Meini pour ses conseils amicaux, à Lakhdar Mansouri pour sa disponibilité et sa patience et à Sihem Boutemedjet pour ces encouragements.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont permis de passer deux années agréables à Annaba. Je pense en particulier à Mounir, Ahmed, Ramdane et Belkheir pour leur amitié, leur bonne humeur de tous les jours et la chaleureuse ambiance qu'ils ont su créer en dehors du laboratoire.

Publications et communications liées à ce mémoire

Ce mémoire a donné lieu à un certain nombre de publications et de communications listées ci-dessous:

Publications (revues internationales)

S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha

"Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production", Journal of Hazardous Materials 178 (2010) 1007-1014.

S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha

"Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives", Chemical Engineering Journal 158 (2010) 550-557.

S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier

"Influence of bicarbonate and carbonate ions on the sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase", Journal of Hazardous Materials 175 (2010) 593-599.

Communications orales

S. Merouani, O. Hamdaoui.

"Influence des paramètres opératoires sur la décoloration sonochimique de la Rhodamine B", Journée Mondiale de l'Environnement, 7 et 8 Juin 2009, Université de Skikda, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Effet des additifs sur la dégradation sonochimique de la Rhodamine B", VII^{èmes} Journées Internationales de Chimie, 7 à 9 Décembre 2009, Université de Constantine, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Traitement sonochimique des eaux: destruction des micropolluants organiques dans l'eau par application de l'irradiation ultrasonore de haute fréquence «300 kHz»", Colloque International, Santé et Environnement dans les Pays en Développement, 17-18 Janvier 2010, Centre Hospitalo-Universitaire (CHU) de Tizi Ouzou, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Degradation of Rhodamine B in water using 300 kHz ultrasonic irradiation waves: Ultrasound/Iron and Ultrasound/H₂O₂ combinations", à présenter au Deuxième Colloque International de Biotechnologie, 26-29 Avril 2010, Université d'Oran Sénia, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Impacts of hydroxyl radical scavengers on the sonochemical destruction of Rhodamine B in water", à présenter au Deuxième Colloque International de Biotechnologie, 26-29 Avril 2010, Université d'Oran Sénia, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Oxidation of Rhodamine B in aqueous solution by integrated *Ultrasound-Carbonate* treatment", à présenter à la Journée Scientifique sur le Traitement et la Réutilisation de l'Eau, 18 Mai 2010, Université de Blida, Algérie.

Posters

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Effet d'une matrice naturelle sur la dégradation sonochimique de la Rhodamine B", Conférence Internationale sur la Dégradation de l'Environnement, 6 à 8 Décembre 2009, Université de Skikda, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par ultrasons: effet de la température et de la puissance", Journée Nationale sur le Génie des Procédés, 17 Novembre 2009, Université de Blida, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Etude de la destruction de la Rhodamine B dans l'eau par la technique sonochimique", à présenter à la Journée Scientifique sur le Traitement et la Réutilisation de l'Eau, 18 Mai 2010, Université de Blida, Algérie.

S. Merouani, O. Hamdaoui

"Effets de fer (Fe(II) et Fe(III)) et des hydrogénocarbonates sur la décontamination sonochimique des eaux usées industrielles", à présenter au Premier Séminaire International sur le Génie Climatique et l'Energétique, 6 et 7 Décembre 2010, Université de Constantine, Algérie.

TABLE DES MATIERES

<i>Liste des figures</i>	1
<i>Liste des tableaux</i>	4
INTRODUCTION	5
<i>Références bibliographiques</i>	7

CHAPITRE I

LES COLORANTS: GENERALITES, IMPACTS ET METHODES D'ELIMINATION

Introduction	8
I.1. Généralités sur les colorants	9
I.1.1. Définition	9
I.1.2. Classification	9
I.1.3. Rhodamine B	11
I.2. Nécessité de traitement des effluents colorés	12
I.3. Méthodes de traitement des effluents colorés	13
I.4. Procédés d'oxydation avancés	13
I.4.1. Définition et principes de base	13
I.4.2. Classification des procédés d'oxydation avancés	16
Conclusion	17
Références bibliographiques	18

CHAPITRE II

ULTRASONS ET SONOCHIMIE

Introduction	20
II.1. Généralités sur les ultrasons	21
II.2. Cavitation ultrasonore	22
II.2.1. Diffusion rectifiée	23
II.2.2. Cavités stables	24
II.2.3. Cavités transitoires	24
II.3. Seuil de cavitation	26
II.4. Zones de réactivité sonochimique	27
II.5. Influence de différents paramètres sur le phénomène de cavitation	28
II.5.1. Fréquence	28
II.5.2. Intensité	28
II.5.3. Nature du liquide	29
II.5.4. Température	29

II.5.5. Présence de gaz	29
II.5.6. Pression extérieure	30
II.6. Influence de différents paramètres sur l'effet sonochimique	30
II.6.1. Nature des gaz dissous	30
II.6.2. Fréquence	31
II.7. Rendement énergétique des réacteurs sonochimiques	31
II.8. Effets chimiques des ultrasons en solution	32
II.8.1. Sonolyse de l'eau	32
II.8.2. Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté	34
II.9. Travaux antérieurs sur l'oxydation sonochimique de quelques colorants synthétiques	34
Conclusion	36
Références bibliographiques	37

CHAPITRE III

CARACTERISATION DU SONOREACTEUR

Introduction	41
III.1. Matériel et méthodes	42
III.1.1. Réactifs	42
III.1.2. Appareillages	42
III.1.3. Méthodes	43
III.2. Résultats et discussion	44
III.2.1. Méthode calorimétrique	44
III.2.2. Dosimétrie KI	47
III.2.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la dosimétrie KI	47
a. Effet de la concentration initiale de KI	47
b. Effet du volume	48
c. Effet de la puissance acoustique	49
d. Effet de la température	50
e. Effet du pH	51
III.2.2.2. Effet de l'addition de CCl ₄	52
III.2.3. Dosimétrie de Fricke	54
III.2.3.1. Influence des paramètres opératoires sur la dosimétrie de Fricke	54
a. Effet de la puissance acoustique	54
b. Effet du volume	55
c. Effet de la température	56
III.2.3.2. Effet de l'addition de CCl ₄	57
III.2.4. Production de peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	58

III.2.4.1. Influence des paramètres opératoires sur la production de H ₂ O ₂	59
a. Effet de la puissance acoustique	59
b. Effet du volume	60
c. Effet de la température	61
d. Effet du pH	62
Conclusion	63
Références bibliographiques	65

CHAPITRE IV

DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE LA RHODAMINE B EN PHASE AQUEUSE

Introduction	69
IV.1. Matériel et méthodes	70
IV.1.1. Réactifs	70
IV.1.2. Appareillages	71
IV.1.3. Méthodes	71
IV.2. Résultats et discussion	73
IV.2.1. Effet de la concentration initiale du colorant	73
IV.2.2. Effet de la puissance acoustique	75
IV.2.3. Effet du pH	76
IV.2.4. Effet de la température	78
IV.2.5. Effet de l'addition de sels	80
IV.2.6. Effet de l'addition du fer	81
IV.2.7. Effet de l'addition de H ₂ O ₂	83
IV.2.8. Effet de l'addition de saccharose et de glucose	85
IV.2.9. Effet de l'addition de CCl ₄	85
IV.2.10. Effet d'une saturation en air	87
IV.2.11. Effet de l'addition de tert-butanol	88
IV.2.12. Abattement de la DCO	90
Conclusion	91
Références bibliographiques	93

CHAPITRE V

INFLUENCE DES IONS HYDROGENOCARBONATES ET CARBONATES SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE LA RHODAMINE B EN PHASE AQUEUSE

Introduction	97
V.1. Matériel et méthodes	98

V.1.1. Réactifs	98
V.1.2. Appareillages et méthodes	98
V.2. Résultats et discussion	99
V.2.1. Effet des ions hydrogénocarbonates	99
V.2.2. Effet des ions carbonates	102
V.2.3. Effet de Na ₂ SO ₄ en présence des ions hydrogénocarbonates ou carbonates	105
V.2.4. Effet du saccharose en présence des ions hydrogénocarbonates ou carbonates	107
V.2.5. Effet du glucose en présence des ions hydrogénocarbonates ou carbonates	109
V.2.6. Abattement de la DCO	110
Conclusion	111
Références bibliographiques	113
CONCLUSIONS	115
ANNEXE	118
Publication 1	118
Publication 2	126
Publication 3	134

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Structure moléculaire de la Rhodamine B.

CHAPITRE II

Figure II.1: Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance.

Figure II.2: Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique.

Figure II.3: Evolution de la taille d'une bulle de cavitation stable.

Figure II.4: Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire.

Figure II.5: Micro-crevasses à la surface d'une particule solide.

Figure II.6: Zones de réactivité sonochimique.

Figure II.7: Différents éléments d'un appareillage ultrasonore et pertes d'énergie associées.

CHAPITRE III

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

Figure III.2: Exemple de variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau.

Figure III.3: Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur.

Figure III.4: Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction du volume d'eau pour différentes puissances électriques.

Figure III.5: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la concentration initiale de KI.

Figure III.6: Variation de la vitesse de formation de I_3^- et de la puissance volumique en fonction du volume.

Figure III.7: Variation de l'efficacité sonochimique de production de I_3^- en fonction du volume.

Figure III.8: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique.

Figure III.9: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la température.

Figure III.10: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction du pH.

Figure III.11: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la concentration de CCl_4 pour différentes puissances acoustiques.

Figure III.12: Vitesse de formation de Fe^{3+} en fonction de la puissance acoustique.

Figure III.13: Variation de la vitesse de formation de Fe^{3+} et de la puissance volumique en fonction du volume.

Figure III.14: Variation de l'efficacité sonochimique de production de Fe^{3+} en fonction du volume

Figure III.15: Variation de la vitesse de formation de Fe^{3+} en fonction de la température.

Figure III.16: Variation de la vitesse de formation de Fe^{3+} en fonction de la concentration de CCl_4 pour différentes puissances acoustiques.

Figure III.17: Variation de la vitesse de formation de H_2O_2 en fonction de la puissance acoustique.

Figure III.18: Variation de la vitesse de formation de H_2O_2 et de la puissance volumique en fonction du volume.

Figure III.19: Variation de l'efficacité sonochimique de production de H_2O_2 en fonction du volume

Figure III.20: Variation de la vitesse de formation de H_2O_2 en fonction de la température.

Figure III.21: Cinétique de formation de H_2O_2 en fonction du pH.

CHAPITRE IV

Figure IV.1.a: Variation de λ_{max} de la RhB en fonction du pH.

Figure IV.1.b: Courbe d'étalonnage de la RhB en phase aqueuse.

Figure IV.2.a: Effet de la concentration initiale de RhB sur la cinétique de dégradation.

Figure IV.2.b: Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale de RhB.

Figure IV.3: Effet de la puissance acoustique sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.4: Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction du pH.

Figure IV.5: Formes de la Rhodamine B en solution aqueuse.

Figure IV.6: Effet de la température sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.7.a: Effet de Na_2SO_4 sur dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.7.b: Vitesse initiale de dégradation à pH 8 dans l'eau distillée, à pH 7,4 dans l'eau de source et à pH 8 dans l'eau de mer.

Figure IV.8: Effet de l'addition du fer (Fe^0 , $Fe(II)$ et $Fe(III)$) sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.9: Effet de l'ajout de H_2O_2 sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.10: Effet de l'ajout de saccharose et de glucose sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.11: Effet de l'ajout de CCl_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.12: Effet d'une saturation en air sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.13: Effet de l'ajout de tert-butanol sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure IV.14: Dégradation et évolution de la DCO d'une solution de RhB sous irradiation ultrasonore.

CHAPITRE V

Figure V.1: Effet des hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure V.2: Evolution de la vitesse initiale de dégradation de la RhB en fonction de la concentration des hydrogénocarbonates.

Figure V.3: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en l'absence des hydrogénocarbonates.

Figure V.4: Effet des carbonates sur la dégradation sonochimique de la RhB.

Figure V.5: Evolution de la vitesse initiale de dégradation de la RhB en fonction de la concentration des carbonates.

Figure V.6: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en l'absence des carbonates.

Figure V.7: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 10 g/L de carbonate.

Figure V.8: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate.

Figure V.9: Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate.

Figure V.10: Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 10 g/L de carbonate.

Figure V.11: Effet du saccharose sur la vitesse initiale de dégradation de la RhB en l'absence des ions hydrogénocarbonates et carbonates.

Figure V.12: Effet du glucose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate.

Figure V.13: Effet du glucose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 10 g/L de carbonate.

Figure V.14: Effet du saccharose sur la vitesse initiale de dégradation de la RhB en l'absence des ions hydrogénocarbonates et carbonates.

Figure V.15: Variation du rapport DCO/DCO_0 durant la sonolyse d'une solution aqueuse de RhB en l'absence et en présence des ions hydrogénocarbonates et carbonates.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

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

Tableau I.2: Classification chimique des colorants.

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants.

Tableau I.4: Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B.

Tableau I.5: Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide.

Tableau I.6: Exemples de composés oxydés par les radicaux hydroxyles.

Tableau I.7: Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux avec quelques composés organiques.

INTRODUCTION

Les problèmes liés à l'environnement, en particulier ceux concernant la pollution chimique et biologique de l'eau, sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités. Au préalable, deux constats s'imposent: l'eau est indispensable à la vie sur la terre et le développement industriel (et/ou agricole) se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. Ces deux affirmations sont à prendre en compte quelle que soit l'époque considérée. En effet, la civilisation romaine et grecque ont toujours su protéger l'eau et l'histoire des techniques industrielles du XIX^e siècle est liée à l'utilisation de l'eau [1]. L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer [1]. Toute activité, quelle soit domestique, industrielle ou encore agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques [2].

Les réglementations en matière de rejet d'eau usée industrielle sont sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. A titre d'exemple, les nouvelles directives européennes sont de plus en plus draconiennes: on parle de rejet zéro d'ici 2020 [1]. De plus, les problèmes de pollution ont un impact psychologique important sur la population [1], un effluent coloré de l'industrie textile, est par exemple, perçu par l'opinion publique comme polluant dangereux et toxique. La réutilisation des eaux usées traitées est également un autre aspect qui commence à être de plus en plus pris en compte par les industriels dans le cadre du développement durable (protection de l'environnement, concept de chimie verte, utilisation de ressources renouvelables), de gestion améliorée de l'eau (économiser l'eau, recyclage) et des problèmes sur les risques sanitaires [1-3]. Ainsi, pour le monde industriel, le traitement des effluents est devenu une priorité.

Les effluents des usines de production des colorants et des industries qui les consomment sont des exemples réels de pollution des eaux par les colorants synthétiques. En effet, de nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de 7×10^5 tonnes [4]. Il est estimé que 10 à 15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [4]. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5]. La mise au point de procédés efficaces de traitement de ces effluents a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. Actuellement, les progrès les plus récents dans le

traitement des eaux ont été faits dans les procédés d'oxydation avancés (POA) qui apparaissent comme des techniques plus performantes pour la destruction des polluants organiques bioréfractaires [6].

La sonochimie, une des techniques d'oxydation avancées, basée sur le phénomène de cavitation généré par des ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux. En effet, la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu aqueux engendre la formation de microbulles de cavitation qui vont grossir sous l'action du champ de pression et imploser en atteignant une taille critique [6-8]. Lors de l'implosion de ces bulles de cavitation, des conditions extrêmes de température et de pression sont engendrées (une température de 5000 K et une pression de 500 bars [9]) [10]. Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle (polluants volatils et hydrophobes) sont pyrolysés [8,10,11]. Des radicaux, issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution (polluants hydrophiles et non volatils) [8-11].

Organisé en 5 chapitres, ce mémoire s'intéresse à la dégradation d'un contaminant biorécalcitrant modèle, la Rhodamine B, qui est un colorant basique largement utilisé dans l'industrie textile et alimentaire. Le premier chapitre décrit une revue générale sur les colorants et les méthodes de traitement des effluents chargés en matières colorées. Il donne également une vue d'ensemble sur les procédés d'oxydation avancés.

Le deuxième chapitre présente un rappel sur les ultrasons et les effets chimiques qu'ils induisent en solution aqueuse à travers le phénomène de cavitation.

Dans le troisième chapitre, la méthode calorimétrique et trois méthodes dosimétriques (oxydation de KI, réaction de Fricke et production de H₂O₂) sont utilisées pour caractériser le sonoréacteur opérant à une fréquence de 300 kHz.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation sonochimique de la Rhodamine B et les différents paramètres opératoires influençant la destruction sonolytique du colorant (concentration initiale du colorant, puissance acoustique, pH, température, ajout de sels, ajout du fer, ...).

Le cinquième chapitre de ce mémoire examine l'influence des ions hydrogénocarbonates et carbonates sur la dégradation sonochimique de la Rhodamine B en l'absence et en présence de différents aditifs tels que le sulfate de sodium, le saccharose et le glucose.

Références bibliographiques

- [1] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [2] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and Pollutants: environmental and industrial applications, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [3] A. Gaid, Traitement des eaux usées résiduaire, Techniques de l'Ingénieur, C 5 220v2, 2008.
- [4] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 455-461.
- [5] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007) 761-766.
- [6] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), Ultrasound Processes, IWA Publishing, London, 2004.
- [7] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today 53 (1999) 51-59.
- [8] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, Advances in Sonochemistry 6 (2001) 91-109.
- [9] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, Industrial & Engineering Chemistry Research 38 (1999) 1215-1249.
- [10] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, Ultrasonics Sonochemistry 4 (1997) 295-300.
- [11] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001) 4681-4715.

CHAPITRE I

LES COLORANTS: GENERALITES, IMPACTS ET METHODES D'ELIMINATION

Introduction

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire,...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants [1,2]. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement [1]. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration [1,3-5].

Les méthodes généralement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux industrielles polluées sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [4-6]. Néanmoins, les traitements biologiques sont les plus utilisés. La toxicité des colorants pose, habituellement, le problème de la croissance des microorganismes, limitant ainsi l'efficacité de la décoloration [2,7]. Les méthodes physicochimiques ne peuvent dans la plupart des cas suffire pour éliminer complètement la charge organique contenue dans ces effluents (DCO dure) [2,7]. Elles sont généralement basées sur l'adsorption, la coagulation/floculation, la précipitation,...etc. Pour faire face à ces problèmes, de nouvelles techniques ont été alors développées dont le but est d'oxyder les matières organiques non biodégradables. Parmi les techniques novatrices, les procédés d'oxydation avancés basés sur la production et l'utilisation d'un oxydant très réactif et non sélectif (le radical hydroxyle HO[•]) permettent de minéraliser partiellement ou complètement les polluants organiques [7-9].

Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les colorants, les procédés de traitement des effluents chargés en matières colorées et les procédés d'oxydation avancés.

I.1. Généralités sur les colorants

I.1.1. Définition

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [10-12]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [12]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau I.1) [2]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,... etc.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [2].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.2. Classification

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

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

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, ...etc; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

Tableau I.3: Classification tinctoriale des colorants [2,12,13].

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

I.1.3. Rhodamine B

La Rhodamine B, le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [14].

La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [15,16]. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux [16]. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène [17,18]. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis [16]. Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductives et tumoraux [16]. La structure moléculaire de la Rhodamine B est présentée sur la Figure I.1. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le Tableau I.4.

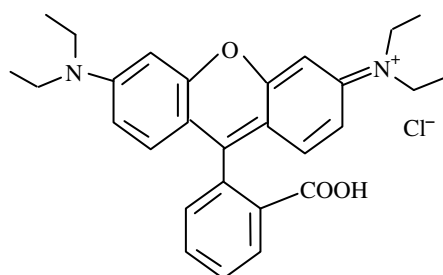


Figure I.1: Structure moléculaire de la Rhodamine B.

Tableau I.4: Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B [16,19].

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	Aspect	Solide vert
Abréviation	RhB	Couleur	Rouge
Autre nom (IUPAC)	N-[(CARBOXYPHENYL)-	Odeur	Inodore
	6-(DIETHYLAMINO)-3H-	Solubilité dans l'eau	34 g/L à 20°C
	XANTHÈNE-3-YLIDE]	Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
	DIETHYLAMMONIUM	Densité	0,79 g/cm ³ à 20°C
	CHLORIDE	pKa	3,7
Numéro CAS	81-88-9	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	1,15 × 10 ⁵ à pH 7
Masse moléculaire	479,02 g/mole	λ_{\max} (nm)	551-555

I.2. Nécessité de traitement des effluents colorés

De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de 7 × 10⁵ tonnes [8]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [8]. Or, ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés

de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation aérobie [7]. Les colorants peuvent également engendrer des effets très néfastes dans les eaux lorsqu'ils subissent une dégradation anaérobie dans les sédiments du fait de la formation d'amines très toxiques issues de leur dégradation incomplète par les bactéries [7,20]. En outre, le déversement direct des effluents chargés en colorants dans les cours municipales d'eaux usées et/ou dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, colorations anormales et formation de sous-produits de décomposition cancérigènes [2]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [2]. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants pour limiter leurs rejets dans le milieu aquatique.

I.3. Méthodes de traitement des effluents colorés

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter les effluents colorés [1,3]:

- La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un pré-traitement primaire spécifique (traitement physicochimique qui permet d'éliminer la pollution particulaire et/ou dissoute afin d'abattre le maximum de pollution) et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique qui va assurer la dépollution chimique [1]. L'effluent pré-traité est alors envoyé vers le traitement biologique qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles [1].
- La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées [1,21]. Parmi ces techniques, les procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [1,21].

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

I.4.1. Définition et principes de base

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont définis comme des techniques ayant lieu à température et pression ambiantes et produisant des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) [1,22,23]. Les POA sont des alternatives intéressantes pour la dégradation des polluants organiques toxiques et non biodégradables car ils permettent une minéralisation partielle ou complète des polluants dans

des conditions de température et de pression ambiantes [7,8]. Ils sont basés sur la génération *in situ* d'entités très réactives et non sélectives, particulièrement les radicaux hydroxyles HO[•], ayant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques (Tableau I.5) [2,8,20,22].

Tableau I.5: Potentiel standard de réduction de quelques oxydants en milieu acide [22,23].

Oxydant	E ⁰ (V)
Fluor (F ₂ /HF)	3,03
Radical hydroxyle (HO [•])	2,80
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganate (MnO ₄ ⁻ /MnO ₂)	1,67
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,5
Chlore gazeux (Cl ₂)	1,36
Dibrome (Br ₂)	1,09

Grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 V, les radicaux hydroxyles sont capables d'oxyder la majorité des composés organiques (Tableaux I.6 et I.7) en dioxyde de carbone et en eau, mais aussi sous forme d'espèces simples facilement biodégradables telles que les acides formique, acétique, maléique, oxalique,... etc. [8,22].

Tableau I.6: Exemples de composés oxydés par les radicaux hydroxyles [22,23].

Composés	
Acides	Formique, gluconique, lactique, malique,...
Alcools	Ethanol, <i>tert</i> -butanol, éthylène glycol, glycérol, isopropanol, méthanol, ...
Aldéhydes	Acétaldehyde, benzaldehyde, formaldéhyde, isobutyraldehyde, trichloroacétaldehyde,...
Aromatiques	Benzène, chlorobenzène, chlorophénol, dichlorophénol, hydroquinone, p-nitrophénol, phénol, toluène, trichlorophénol, xylène, trinitrotoluène,...
Amines	Aniline, amines cycliques, diéthylamine, diméthylformamide, EDTA, propanediamine, n-propylamine,...
Colorants	Anthraquinone, diazo, monoazo,...
Ethers	Tetrahydrofurane.
Cétones	Dihydroxyacétone,...

Tableau I.7: Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieux aqueux avec quelques composés organiques [22,23].

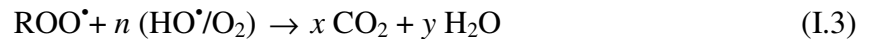
Composés	$K_{HO} (M^{-1} s^{-1})$
Alcanes chlorés	10^9 à 10^{11}
Phénols	10^9 à 10^{10}
Aromatiques	10^8 à 10^{10}
Cétones	10^9 à 10^{10}
Alcools	10^8 à 10^9
Alcanes	10^6 à 10^9

Les radicaux hydroxyles peuvent réagir avec la plupart des matières organiques par trois mécanismes [22,24]:

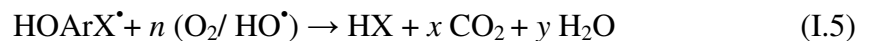
a. Abstraction d'un atome d'hydrogène



Le radical libre R^{\bullet} réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy ROO^{\bullet} , initiant une séquence de réactions de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation complète du polluant:



b. Addition électrophyle sur la double liaison



c. Transfert d'électron



Dans les procédés d'oxydation avancés, on caractérise souvent la charge organique de l'effluent en mesurant la DCO. Habituellement, les effluents aqueux dont la DCO est inférieure à 10 g/L peuvent être traités par des procédés d'oxydation avancés [2]. Si la DCO de l'effluent à traiter est élevée, il est généralement nécessaire d'augmenter la concentration en réactif, ce qui accroît considérablement le coût du procédé. Par conséquent, pour des DCO trop importantes (> 10 g/L), il est préférable d'utiliser le procédé d'oxydation par voie humide alors qu'au-delà de 200 g/L, l'incinération est le procédé préféré car les réactifs utilisés dans les POA sont

coûteux: H_2O_2 , O_3 . De même que les procédés physiques pour les produire: UV, ultrasons et plasmas [2,24,25].

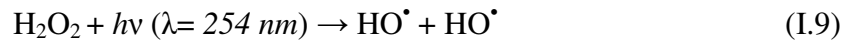
I.4.2. Classification des procédés d'oxydation avancés

Le nombre important de procédés d'oxydation avancés vient du fait qu'il existe beaucoup de méthodes pour créer des radicaux hydroxyles. Généralement, ces procédés peuvent être classés comme suit [2,3,22,23]:

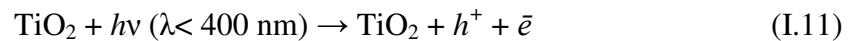
a. Procédés d'oxydation en phase homogène: Les radicaux HO^\bullet sont générés par la réaction de Fenton, l'ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Le plus connu est la réaction de Fenton basée sur la décomposition catalytique de H_2O_2 par le fer ferreux [18]:



b. Photolyse homogène: Dans ces procédés, les radicaux HO^\bullet sont générés par la photolyse UV de H_2O_2 (Réaction I.9), de O_3 (Réaction I.10) ou de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ en solution homogène [26,27].



c. Photocatalyse hétérogène: Une source lumineuse ($\lambda < 400 \text{ nm}$) induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 [26]:



Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électron (molécules d'eau ou ions HO^- adsorbés à la surface du semi-conducteur) pour produire des radicaux HO^\bullet :



Les électrons excités " \bar{e} " réagissent avec les accepteurs d'électrons (oxygène dissous, H_2O_2 , O_3 , ...) pour produire des radicaux superoxydes O_2^\bullet .



d. Radiolyse: Les radicaux HO^\bullet sont générés par l'ionisation et/ou l'excitation des molécules d'eau sous l'influence d'une irradiation de forte énergie (rayon γ) [28]:





- e. Procédés électrochimiques d'oxydation:** Les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir des solvants aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- f. Sonochimie:** La propagation des ondes ultrasonores dans un solvant conduit, pour des fréquences comprises entre 20 kHz et 1 MHz, à l'apparition de bulles de gaz qui contiennent les gaz dissous dans le solvant ou la vapeur même du solvant. La pulsation induite par la fréquence sur la bulle conduit à sa croissance (pendant la phase de dépression) puis à son effondrement (pendant la phase de compression). Un point chaud "hot spot" se forme, les conditions de température et de pression engendrées lors de l'implosion ($T \sim 5000 \text{ K}$ et $P > 1000 \text{ bars}$ [28]) sont propices à la formation des radicaux HO^\bullet par sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle durant son effondrement [28]:



Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, surtout dans l'industrie du textile. Il a été estimé qu'environ 15 à 20 % des colorants sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés dans le milieu aquatique. La non-biodégradabilité et la toxicité de ces effluents sont principalement dues à la présence des colorants synthétiques. Ces derniers sont difficiles à éliminer par des procédés classiques d'épuration.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent se substituer à l'utilisation des techniques d'épuration car ils conduisent à une minéralisation partielle ou complète des polluants organiques. Ce sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) dont le pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants conventionnels.

Parmi ces procédés, on a choisi la sonochimie comme technique adaptée aux traitements des composés organiques récalcitrants. C'est un procédé très récent basé sur le phénomène de cavitation généré lors du passage d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide. L'implosion des cavités formées va fournir l'énergie nécessaire pour induire des transformations chimiques et physiques du milieu.

Références bibliographiques

- [1] G. Crini, P.M. Bado, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [2] 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.
- [3] M.A. Tarr, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [4] G.M. Walker, L.R. Weatherley, COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, *Chemical Engineering Journal* 84 (2001) 125-131.
- [5] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth, Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (2001) 81-87.
- [6] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179-196.
- [7] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [8] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455-461.
- [9] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl₄, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 253-258.
- [10] H.L. Needles, *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [11] D. Sen, *Reference book on chemical engineering*, New Age International (P) Ltd, Publishers, New Delhi, 2005.
- [12] MSN encarta, [2http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html](http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html).
- [13] J.J. Donzé, *Colorants textiles*, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.
- [14] S.D. Richardson, C.S. Wilson, K.A. Rusch, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system, *Ground Water* 42 (2004) 678-688.
- [15] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B, *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.

- [16] Fiche de sécurité de la Rhodamine B selon 1907/CE, article 21, <http://www.alfa.com/content/msds/french/A13572>.
- [17] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [18] Evaluation de la toxicologie d'un certain nombre de colorants illégalement présents dans l'alimentation au sein de l'UE, *The EFSA Journal* (2005) 263 (http://www.efsa.europa.eu/cs/BlobServer/Scientific_Opinion/afc_op_ej263_illegaldyes_summary_fr1.pdf?ssbinary=true).
- [19] X. Xuea, K. Hannab, N. Denga, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 407-414.
- [20] 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.
- [21] A. Gaid, *Traitement des eaux usées résiduaires, Techniques de l'Ingénieur, C 5 220v2*, 2008.
- [22] W.Z. Tang, *Physicochemical treatment of hazardous wastes*, CRC Press, New York, 2005.
- [23] M. Rodríguez, *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*, Thèse de doctorat, Université de Barcelone, 2003.
- [24] S.H. Vihunen, M.E.T. Sillanpaa, Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2008) 1530-1534.
- [25] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
- [26] 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.
- [27] J.J. Wu, J.S. Yang, M. Muruganandham, C.C. Wu, The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 39-46.
- [28] Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681-4715.

CHAPITRE II

ULTRASONS ET SONOCHIMIE

Introduction

Les premières applications chimiques intensives des ultrasons sont apparues il y a une cinquantaine d'années dans la mise en œuvre de procédés de traitement de surfaces et la chimie des polymères. En fait, la toute première application chimique fût rapportée en 1927 par Richards et Loomis [1-3]. Cependant, la disponibilité et la limitation des appareillages sources d'ultrasons ont limité le développement de cette technique [2]. L'utilisation des ultrasons en chimie, dénommée sonochimie, a connu un renouveau dans les années 1970-1980 de part leur emploi en synthèse organique [1,2]. Longtemps réservés au domaine de la métallurgie pour le traitement des surfaces [1,3], les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique, en chimie des polymères, ou en catalyse [1,4,5]. De nombreuses études ont également été réalisées sur la dégradation ou la destruction de composés organiques lorsque ceux-ci sont soumis à un champ ultrasonore. La dégradation de nombreux produits organiques (benzène, toluène, phénol,...) [6,7], notamment des composés chlorés (CCl_4 , chlorobenzène, dichlorobenzène, 2-,3- et 4-chlorophénols, pentachlorophénol,...) [8-12] ou nitrés (4-nitrophénol, 2,4-dinitrophenol,...) [13,14] a ainsi été étudiée. Ces dernières années, de part l'emploi de techniques analytiques performantes (CPG, échange isotopique couplé à une analyse par spectroscopie de masse et par CPG,...), ont également vu la reprise d'études fondamentales pour tenter de comprendre les mécanismes élémentaires intervenant en sonochimie.

Les sonochimistes s'intéressent essentiellement aux ultrasons dits de puissance. Cette catégorie d'ultrasons constitue une source d'énergie distincte de celles plus couramment employées telles que la chaleur, la lumière et la pression, capable de modifier les réactivités chimiques. Les effets des ultrasons de puissance sont le résultat d'un phénomène physique désigné sous le terme de cavitation [1-11]. En effet, il a été estimé que des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères et des températures de quelques milliers de kelvins sont générées lors de l'implosion des microbulles de cavitation [6-14].

Le présent chapitre constitue donc une synthèse bibliographique sur les ultrasons et les effets qu'ils induisent en solution aqueuse à travers le phénomène de cavitation.

II.1. Généralités sur les ultrasons

Les ultrasons sont des ondes inaudibles pour l'être humain, de fréquence comprise entre 16 kHz, limite supérieure de sensibilité de l'oreille humaine, et 10 MHz (Figure II.1) [1,3,14-19]. Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence [1,15].

Les ultrasons peuvent se classer en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence [3,15,16] et de leur puissance [15] (Figure II.1). Ainsi, les ultrasons de basse fréquence se situent entre 20 et 100 kHz, les ultrasons de haute fréquence entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très haute fréquence entre 1 et 10 MHz. Il est également possible de distinguer entre les ultrasons de faible puissance et les ultrasons de puissance.

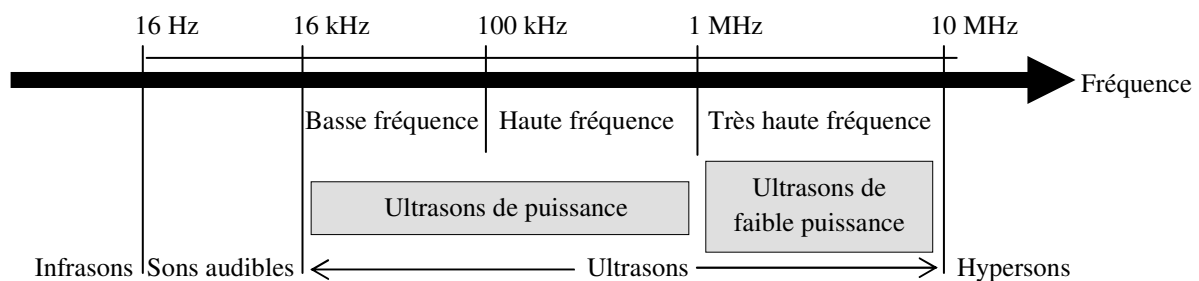


Figure II.1: Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance [3,15,16].

Dans la gamme des ultrasons de puissance, l'effet recherché est une modification du milieu principalement grâce à la cavitation: cette modification peut être physique (décapage, dégazage, émulsification) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres,...) [1,16]. Cette dernière application est nommée sonochimie. C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés, l'exemple le plus connu et le plus utilisé est le nettoyage par ultrasons fonctionnant à des fréquences inférieures à 50 kHz [16]. Cependant, il n'est pas rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au méga-hertz [20].

Contrairement au cas précédent, les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance (ultrasons de diagnostic) ne génèrent pas de modifications physicochimiques des milieux qu'ils traversent. Le but est d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore (absorption par le milieu, réflexion, transmission,...). Ils sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics et dans les contrôles non destructifs [15-17]. Cette catégorie des ultrasons est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions [16].

II.2. Cavitation ultrasonore

Le phénomène physique à travers lequel les ultrasons interagissent avec le milieu est connu depuis le début du siècle: il s'agit de *la cavitation*, c'est-à-dire la formation dans le milieu de cavités résonnantes. L'implosion de ces cavités va fournir l'énergie nécessaire pour induire les transformations chimiques et physiques du milieu [3,20,21].

Lorsqu'une onde ultrasonore se propage dans un milieu liquide, elle transmet aux molécules constitutives du milieu un mouvement vibratoire. Les molécules vont osciller de part et d'autre de leur position d'équilibre; elles vont alternativement se rapprocher puis s'éloigner les unes des autres (Figure II.2). Lors des phases de compression, la distance moyenne entre les molécules diminue, en revanche, lors des phases de dilatation, cette distance moyenne augmente. Lors de ces phases de dilatation, si la pression acoustique négative (qui vient s'ajouter à celle régnant déjà dans le milieu [17]), qui accompagne le passage de l'onde, est suffisamment élevée pour que la distance moyenne entre les molécules constitutives du milieu devienne supérieure à la distance moléculaire critique nécessaire à maintenir la cohésion du liquide, cette dernière est rompue et des vides ou des cavités sont créés: *les bulles de cavitation se forment* [1-3]. Cette description du phénomène de cavitation n'a de valeur que dans des phases liquides parfaitement pures. La saturation de l'atmosphère et du milieu par barbotage d'un gaz induit la préexistence dans le milieu de bulles microscopiques qui vont favoriser l'apparition du phénomène de cavitation [15]. Des poussières de taille microscopique présentes dans le milieu favorisent également la formation des bulles de cavitation [16].

Les bulles de cavitation ne sont généralement pas vides, mais renferment soit des gaz dissous dans le liquide soit de la vapeur en équilibre avec le liquide, voire un mélange des deux. Un équilibre dynamique s'établit entre les gaz emprisonnés dans une cavité et le liquide qui l'entoure. A l'issue du premier cycle de compression, une fois les bulles de cavitation formées, certaines cavités vont alors disparaître complètement par coalescence, d'autres devenir suffisamment petites pour se dissoudre dans le milieu. Ces dernières vont osciller dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée à travers l'interface gaz-liquide (Figure II.2) [3].

Comme les vitesses de transfert de matière à travers l'interface ne sont pas égales, la bulle atteint une taille dite critique et *implose* sous la pression du liquide (forces de cohésion) libérant ainsi toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance (Figure II.2) [15,16].

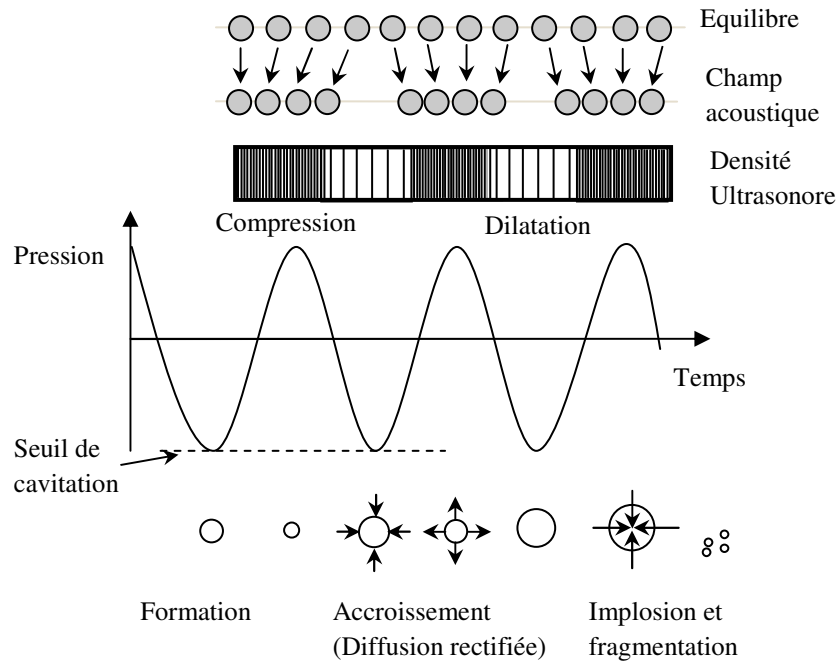


Figure II.2: Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique [15-18].

II.2.1. Diffusion rectifiée

Lors des phases de dilatation, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que le flux sortant (surface d'échange disponible pour le transfert est plus grande pendant la phase de dilatation que pendant la phase de compression), donc la quantité de matière contenue dans la bulle (et donc sa taille) augmente avec le temps (Figure II.3). Ce phénomène est appelé *diffusion rectifiée* [3,15-17].

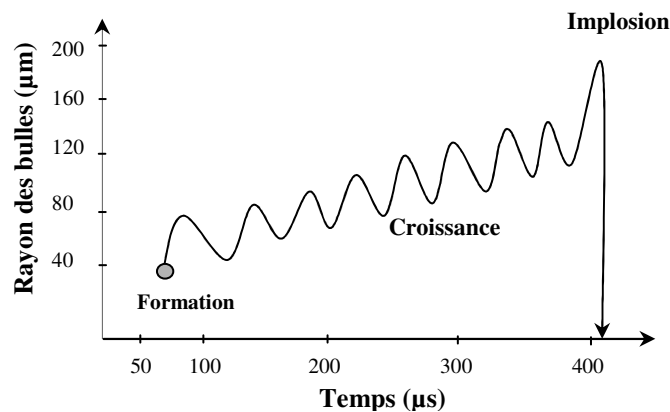


Figure II.3: Evolution de la taille d'une bulle de cavitation [8,22].

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

II.2.2. Cavités stables

Pendant longtemps, ce type de cavitation n'était pas supposé être significatif au niveau des effets sonochimiques [1]. Les bulles de cavitation stables contiennent essentiellement du gaz et/ou de la vapeur. Elles sont produites pour des intensités ultrasonores relativement faibles ($1 \text{ à } 3 \text{ W/cm}^2$) [1,16]. Ces bulles oscillent, généralement de façon non linéaire, autour d'une taille moyenne sur une durée couvrant plusieurs cycles acoustiques [23]. Leur durée de vie est suffisamment longue pour autoriser des transferts de matière par diffusion de gaz à travers l'interface bulle/liquide, ainsi que des transferts thermiques conduisant à l'évaporation et la condensation de vapeur [1,3,24]. Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine d'effets sonochimiques notables à long terme. La bulle va croître en taille par diffusion rectifiée jusqu'à atteindre une taille critique et implose sous la pression du liquide (Figure II.3). 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 [1,3,24]. Une onde de choc est aussi générée dans ce cas. Par ailleurs, certaines bulles continuent à grossir durant les cycles suivants jusqu'à atteindre une taille suffisante pour qu'elles montent à la surface du liquide et soient évacuées: c'est le processus de dégazage ultrasonore [1].

II.2.3. Cavités transitoires

Les bulles de cavitation transitoires sont vides ou remplies de vapeur. Il est admis qu'elles sont créées pour des intensités ultrasonores supérieures à 10 W/cm^2 [1]. Ces bulles ont une durée de vie égale à la durée d'un ou au plus quelques cycles acoustiques [1,3]. Leur rayon croît jusqu'à une valeur égale au moins deux fois celle de la taille initiale avant d'imploser violemment lors du cycle de compression (Figure II.4) [1]. Souvent, ces bulles se désintègrent en bulles de plus petite taille pouvant agir comme nuclei pour donner naissance à d'autres bulles ou bien, si le rayon est suffisamment petit, elles vont simplement se dissoudre dans le milieu sous l'effet des forces dues à la tension de surface [1]. La durée de vie des bulles de cavitation transitoire est supposée insuffisante pour autoriser des transferts de matière par diffusion de gaz à travers l'interface aussi bien du milieu extérieur vers la bulle qu'inversement [1,3]. En revanche, le liquide est supposé s'évaporer ou se condenser librement. Si la bulle ne renferme pas de gaz pour prévenir ou amortir l'implosion, cette dernière sera extrêmement violente [1,24].

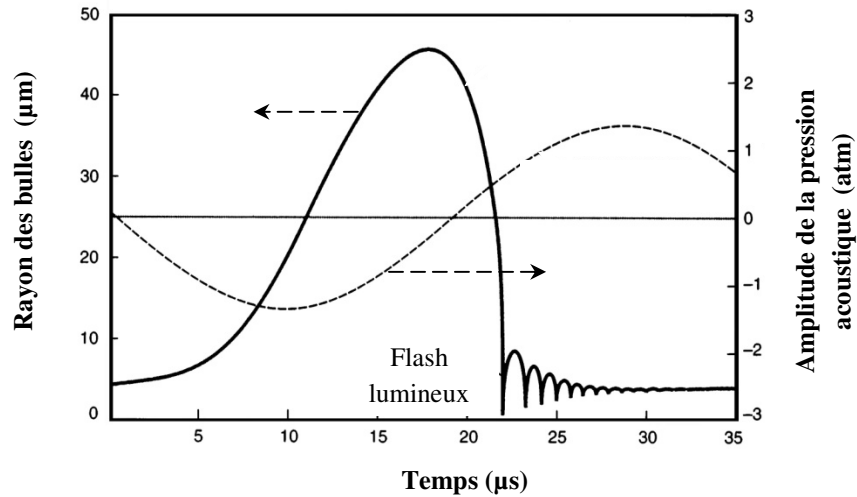


Figure II.4: Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire [18,22].

Des considérations théoriques, reposant sur une implosion parfaitement adiabatique des bulles de cavitation (modèle du point chaud), ont permis de calculer les températures et les pressions maximales, respectivement, T_{Max} et P_{Max} , développées à l'intérieur de la bulle au moment de l'implosion [1,3,25]:

$$T_{\text{Max}} = T_0 \left\{ \frac{P_m(K-1)}{P} \right\} \quad (\text{II.1})$$

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

Avec: T_0 : température de l'expérience,

K : 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.

A l'aide des équations précédentes, les températures et les pressions développées lors de la phase finale de l'implosion peuvent être évaluées. Par exemple, pour une bulle renfermant de l'azote N_2 ($K = 1,33$) dans l'eau à une température $T_0 = 20$ °C et à la pression atmosphérique $P_m = 1$ atm, il vient $T_{\text{Max}} = 4200$ K et $P_{\text{Max}} = 975$ atm. L'existence de ces températures incroyablement élevées au sein de la bulle sont à l'origine de la formation des radicaux, des ondes de choc et du phénomène de sonoluminescence [1].

II.3. Seuil de cavitation

La pression acoustique ou l'intensité minimale indispensable pour provoquer le phénomène de cavitation est désignée sous le terme de *seuil de cavitation* [1-3,16,25]. Dans l'eau, il a été estimé à une valeur voisine de 1500 atm [1]. En pratique, la cavitation se produit pour des pressions acoustiques beaucoup plus faibles (inférieures à 20 atm). Ceci est indubitablement dû à l'existence au sein du liquide de " *points faibles* " qui diminuent les forces de cohésion du liquide [1]. Ces points faibles peuvent être liés à la présence de molécules de gaz dissoutes dans le liquide. En effet, il a été constaté que le dégazage des solutions augmentait la valeur du seuil de cavitation [15]. De même, la présence de particules solides, de poussières, et plus précisément de microbulles de gaz ou de vapeurs piégés dans les micro-crevasses à la surface de ces particules solides et poussières, abaissent également la valeur du seuil de cavitation et favorisent le phénomène [1]. Lors de la phase de dilatation de l'onde acoustique, lorsque la pression régnant au sein du liquide diminue, l'interface gaz-liquide devient progressivement plus convexe, l'angle de contact avec le solide diminue jusqu'à ce que, pour une pression suffisamment basse, une bulle se détache de la surface du solide (Figure II.5) [1].

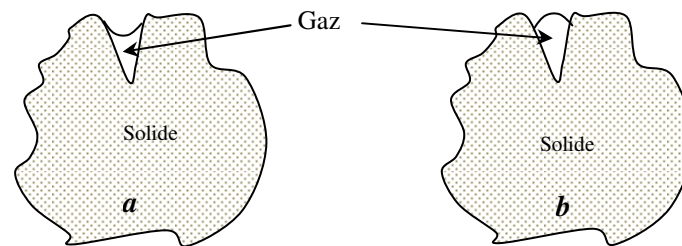


Figure II.5: Micro-crevasses à la surface d'une particule solide [1].

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

En revanche, plus un liquide sera visqueux, c'est-à-dire plus les forces de cohésion du liquide seront importantes, plus la valeur du seuil de cavitation sera élevée. De même, lorsque la fréquence de l'onde sonore augmente, la production des bulles de cavitation devient plus difficile à induire et des intensités d'autant plus élevées seront nécessaires pour provoquer le phénomène [1,3,25]. Conjointement, ce seuil de cavitation varie en fonction de la nature du gaz saturant la solution [1].

Le seuil de cavitation est également sensible à la température. En général, la limite du seuil augmente lorsque la température décroît [1,3]. Ceci peut résulter soit d'une augmentation de la tension de surface du liquide ou d'une augmentation de la viscosité du liquide lorsque la température diminue, soit d'une diminution de la tension de vapeur du liquide [1,3]. Dans de

nombreux cas, la tension de surface d'un liquide varie de façon inversement proportionnelle à la température. Parallèlement, la tension de vapeur augmente rapidement avec l'élévation de la température. Par conséquent, des intensités d'autant plus faibles suffiront à réaliser la cavitation dans les liquides à pression de vapeur élevée ou à faible tension de surface [1,17,18].

II.4. Zones de réactivité sonochimique

L'interaction des ultrasons avec la matière à travers le phénomène de cavitation permet d'accéder à des énergies non disponibles par les méthodes usuelles (chauffage, modifications de pression, interaction photon-matière,...). Le solvant ou les autres espèces présentes dans la bulle vont se dissocier pour donner d'autres espèces très réactives, généralement des radicaux, qui induisent un certains nombres de réactions chimiques. D'après la *théorie du point chaud*, il apparaît lors de l'implosion, trois zones de réactivité chimique distinctes (Figure II.6) [1-7]:

- a. L'intérieur de la bulle renfermant les gaz et les vapeurs. Dans cette zone règnent des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 500 bars (voire 1000 bars [23]) suite à l'implosion des bulles [3]. Il en résulte la formation de radicaux et d'atomes et une chimie radicalaire en phase gazeuse.
- b. Une zone à l'interface gaz/liquide où l'implosion génère des températures de l'ordre de 2000 K [26] et une onde de choc. Il s'y déroule une chimie radicalaire en solution ainsi que des réactions de décompositions thermiques.
- c. Le volume de la solution qui n'est pratiquement pas affecté. Seule une élévation de température de quelques degrés traduisant la dispersion de la majeure partie de l'énergie sous forme de chaleur s'y produit. Ce phénomène est utilisé pour quantifier l'intensité ultrasonore transmise à la solution.

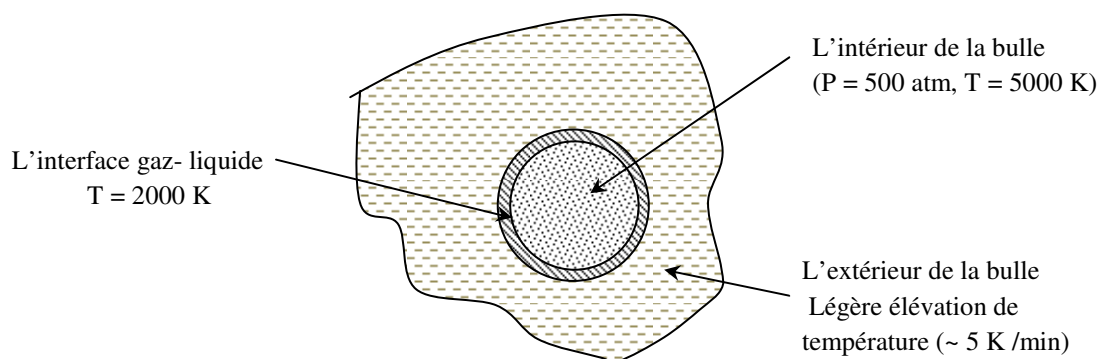


Figure II.6: Zones de réactivité sonochimique [21-23].

Les conditions extrêmes de température et de pression générées lors de l'implosion des bulles de cavitation créent un environnement chimique exceptionnel qui favorise des réactions chimiques inhabituelles à température et pression ambiantes [1].

En conclusion, il faut noter que le phénomène de cavitation qui conduit à l'implosion des bulles est la cause d'un effet chimique. Toutefois, il faut souligner qu'un effet de cavitation maximum ne conduira pas forcément à un effet chimique maximum. En effet, la réaction chimique primordiale concerne la quantité de matière dans l'environnement de la bulle, à l'intérieur ou à l'interface [1]. Ensuite, ce sont les produits issus de cette réaction primordiale qui donneront lieu à la sonochimie.

II.5. Influence de différents paramètres sur le phénomène de cavitation

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

II.5.1. Fréquence

La fréquence de l'onde ultrasonore possède un effet significatif sur le processus de cavitation parce qu'elle détermine la taille critique des bulles de cavitation [1,3,17]. En règle générale, plus la fréquence de l'onde est élevée, plus les cycles de compression et de détente sont courts [1,3,23]. A haute fréquence, la durée du cycle de détente devient trop courte pour permettre à la bulle de croître suffisamment et donner naissance au phénomène de cavitation de façon intense [3,23]. Même si une bulle apparaît pendant le cycle de détente, le temps nécessaire à l'implosion de cette bulle serait plus long que celui disponible sur un demi-cycle de compression. L'effet de cavitation résultant du passage d'une onde ultrasonore est par conséquent plus faible aux hautes fréquences [1,3].

En résumé, il faut retenir que lorsque la fréquence des ultrasons augmente, le phénomène de cavitation se produit plus difficilement dans les liquides et devient nettement moins intense [3,17,23].

II.5.2. Intensité

En général, l'amplitude de vibration augmente avec l'intensité du champ acoustique ce qui contribue à accroître les effets de la cavitation [1,23]. Par exemple, les bulles de cavitation créées difficilement à haute fréquence peuvent apparaître si l'intensité est augmentée [1]. Or, la durée de l'implosion, le rayon maximal de la bulle [23], la température et la pression générées dépendent

de l'intensité, et les implosions seront d'autant plus violentes, c'est-à-dire que les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation seront d'autant plus élevées, que l'intensité sera élevée [1,23,27]. Toutefois, l'intensité ne peut pas augmenter indéfiniment puisque la taille maximale des bulles dépend de l'amplitude de la pression, donc indirectement de l'intensité. Avec l'augmentation de l'amplitude de la pression, la bulle peut atteindre une très grande taille tel que le temps disponible pour l'implosion est insuffisant [1].

II.5.3. Nature du liquide

La formation de cavités vides ou remplies de vapeur, dans un liquide, implique que la pression négative apparaissant lors du cycle de détente s'oppose aux forces de cohésion agissant au sein du liquide. Il s'en suit que le phénomène de cavitation se produira plus difficilement dans les liquides à faible tension de vapeur, visqueux ou à forte tension superficielle, pour lesquels ces forces de cohésion et le seuil de cavitation sont plus importantes [3,17,23]. Des ondes acoustiques de plus grande amplitude et donc d'intensité plus élevée seront nécessaires pour que la cavitation apparaisse.

II.5.4. Température

En conséquence directe, d'une part, de la diminution de la viscosité du milieu, et d'autre part, de l'accroissement de la tension de vapeur du liquide lié à l'échauffement du milieu, le phénomène de cavitation nécessite des ondes sonores de plus faibles intensités lorsque la température du milieu soumis aux ultrasons augmente [1]. 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 [3,23].

II.5.5. Présence de gaz

La présence de molécules gazeuses dissoutes dans le milieu constitue un site de nucléation des bulles de cavitation [1]. En effet, ces molécules gazeuses vont osciller en phase avec l'onde ultrasonore et évoluer par diffusion rectifiée. Les bulles de cavitation apparaissent donc plus facilement que dans un liquide parfaitement dégazé [17].

De plus, la nature du gaz présent en solution conditionne la température développée lors de l'implosion des bulles de cavitation [3]. En effet, conformément à la théorie du point chaud, la température développée lors de l'implosion des bulles de cavitation est reliée au rapport polytropique du gaz dissous (C_p/C_v) (Paragraphe II.2.3), à la solubilité et à la conductivité thermique des gaz [23]. De ce fait, la nature du gaz dissous en solution influe sur les effets sonochimiques observés (Paragraphe II.6.1).

II.5.6. Pression extérieure

Une augmentation de la pression extérieure s'exerçant sur le liquide se traduira par une élévation du seuil de cavitation et de l'énergie libérée lors de l'implosion des bulles [1,3]. Globalement, il n'existera plus de phase de pression négative due à l'onde sonore, si bien que, théoriquement, les bulles de cavitation ne pourront pas apparaître [1]. En fait, même avec de fortes surpressions, un accroissement suffisamment important de l'intensité du champ ultrasonore appliqué permet de réaliser la cavitation [1]. Dans ce cas, la durée de vie de la bulle est plus courte et l'implosion de la bulle est plus violente, c'est-à-dire que les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation sont plus élevées.

II.6. Influence de différents paramètres sur l'effet sonochimique

La traduction quantitative en termes chimiques du phénomène de cavitation fait actuellement l'objet de nombreuses études souvent contradictoires. Il est toutefois possible de dégager au moins quelques paramètres pour lesquels les travaux sont mieux acceptés chez les sonochimistes [1].

II.6.1. Nature des gaz dissous

Les effets sonochimiques sont d'autant plus marqués que le gaz emprisonné présente un rapport de chaleurs massiques (C_p/C_v) élevé [3,23,28]. C'est pourquoi les gaz monoatomiques (He, Ar, Ne) sont utilisés préférentiellement aux gaz diatomiques (N_2 , O_2 , air) [3,10,29]. Les effets sonochimiques dépendent également de la conductivité thermique des gaz. Plus la conductivité thermique du gaz est élevée, plus la quantité de chaleur, formée dans les bulles suite à l'implosion, est dissipée facilement dans le liquide environnant, diminuant ainsi la température T_{max} disponible [1,3,23]. Cependant, aucune corrélation stricte entre la conductivité thermique des gaz et leurs effets sonochimiques n'a encore été établie. De plus, l'augmentation la quantité de gaz dissous dans les liquides permet d'abaisser le seuil de cavitation, mais parallèlement, cela diminue l'intensité de l'onde de choc libérée lors de l'implosion des bulles. Il est fort probable que l'utilisation de gaz de solubilité élevée contribuera également à diminuer à la fois le seuil et l'intensité de cavitation [3,23]. Plus le gaz est soluble dans le milieu, plus la quantité qui pénètre dans les cavités est importante et moins l'onde de choc créée par implosion est intense. Par ailleurs, plus le gaz est soluble, plus il va se dissoudre dans le milieu au cours de la phase de compression du cycle acoustique, influant ainsi l'intensité de l'implosion [1].

Enfin, certains gaz, notamment les gaz polyatomiques (N_2 , O_2 ,...), peuvent d'une part réagir directement avec les radicaux créés dans le milieu [30] et, d'autre part, être partiellement

dissociés dans les bulles de cavitation au moment de l'implosion pour donner naissance à d'autres espèces réactives [31]: ils sont alors chimiquement actifs.

II.6.2. Fréquence

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

Toutefois, des études récentes tendent à mettre en évidence un effet de fréquence sur quelques réactions sonochimiques. Ainsi, Entezari et Kruus [32] ont montré que la vitesse d'oxydation des ions iodure en iode est environ deux fois plus élevée à 900 kHz qu'à 20 kHz. Entezari et al. [33] ont montré que les rendements d'oxydation du phénol et les rendements de formation de H_2O_2 dans l'eau sont nettement plus élevés pour une fréquence de 500 kHz que pour une fréquence de 20 kHz. Pétrier et al. [7] ont montré que la vitesse de dégradation du phénol dans l'eau est 6 à 7 fois plus élevée à 487 kHz qu'à 20 kHz. De même, pour des fréquences de 20, 200, 500 et 800 kHz, la vitesse de formation de H_2O_2 ainsi que la dégradation du phénol dans l'eau sont maximales pour une fréquence de 200 kHz [34]. Récemment, Kidak et Ince [35] ont montré que, pour des fréquences de 20, 300 et 520 kHz, la dégradation du phénol est maximale à 300 kHz.

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

II.7. Rendement énergétique des réacteurs sonochimiques

Si jusqu'alors la sonochimie a pu progresser grâce au développement technologique d'appareillages à l'échelle du laboratoire, en revanche, la littérature mentionne peu de description d'appareillages industriels. Par ailleurs, il faut noter qu'aucun bilan énergétique n'a été proposé pour caractériser le rendement de fonctionnement des sonoréacteurs. Les différents éléments de l'appareillage susceptibles de contribuer à une déperdition de l'énergie fournie sont représentés sur la Figure II.7 [1,3]. Les pertes énergétiques au niveau de l'ensemble générateur-convertisseur ne sont pas connues. Au niveau du réacteur, les pertes d'énergie par effet thermique sont mesurables. Elles sont mises à profit pour déterminer la puissance acoustique par la méthode calorimétrique.

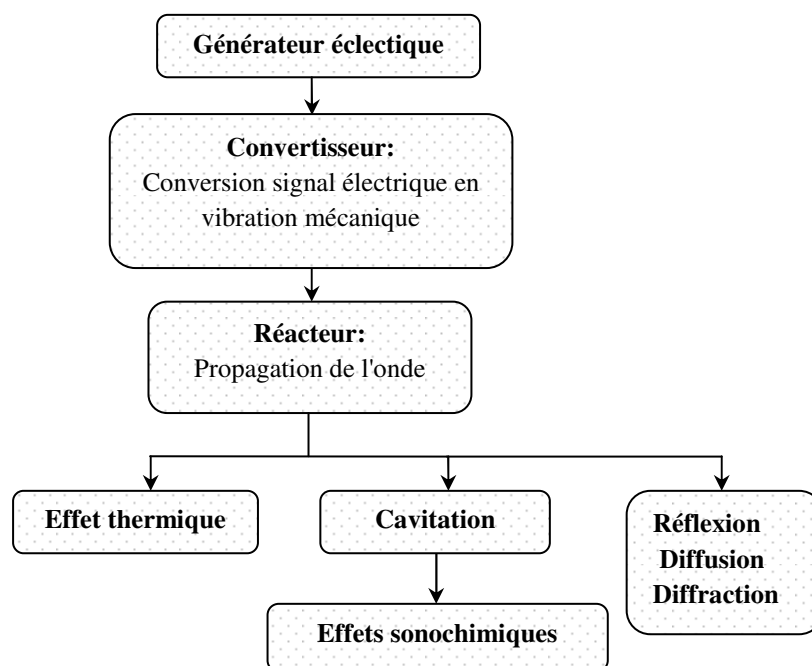


Figure II.7: Différents éléments d'un appareillage ultrasonore et pertes d'énergie associées [25].

II.8. Effets chimiques des ultrasons en solution

Dans l'eau, qui est le milieu le plus étudié en sonochimie, la transmission d'une onde ultrasonore induit la formation d'espèces radicalaires telles que HO^\bullet et H^\bullet et des espèces moléculaires comme H_2O_2 , H_2 et O_2 [8,36,37]. Lorsque des solutés sont présents en solution aqueuse, soit le soluté peut réagir directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse), soit il peut réagir avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO^\bullet par exemple), soit avec les produits de recombinaison de ces radicaux (H_2O_2 par exemple).

II.8.1. Sonolyse de l'eau

L'effet des ultrasons sur l'eau est très largement décrit dans la littérature [1,3,22-24,34-36]. Ainsi, sous atmosphère d'oxygène, il est connu [23,25,26,36,37] que la transmission d'une onde ultrasonore dans l'eau conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , d'hydrogène moléculaire (H_2) et de faibles quantités d'oxygène moléculaire (O_2).

Le mécanisme généralement admis pour rendre compte de la formation de ces produits comporte une première étape de décomposition homolytique des molécules d'eau et d'oxygène dans les bulles de cavitation sous l'effet des hautes températures développées. Les radicaux HO^\bullet , H^\bullet et HOO^\bullet ainsi que les atomes d'oxygène (O) sont alors formés (Réactions II.3 à II.6) [1,3]:





La capture des radicaux H^\bullet par les atomes et les molécules d'oxygène dans la bulle et à la surface mène à une augmentation de la concentration des radicaux HO^\bullet et HOO^\bullet (Réactions II.7 à II.9) [36]:



La majorité de ces radicaux va se combiner en phase gazeuse, c'est-à-dire à l'intérieur de la bulle, pour reformer l'eau, l'oxygène et les atomes d'oxygène (Réactions II.10 à II.13) [26,37]:



Il a été estimé qu'environ 90% des radicaux générés initialement vont se combiner à l'interface de la bulle de cavitation [20]. Les radicaux se trouvent alors refroidis et forment par combinaison les produits finaux: H_2 et H_2O_2 (Réactions II.14 à II.17). La fraction restante des radicaux formés peut diffuser vers la solution [26].



Lorsque de l'eau est irradiée en présence d'air, il se forme, en plus de H_2 , H_2O_2 et O_2 , de l'acide nitrique HNO_3 et de l'acide nitreux HNO_2 [25,26,30,35,37]. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces produits comporte une première étape d'oxydation de l'azote moléculaire N_2 par les radicaux HO^\bullet et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions II.18 à II.21) [37]:



L'oxydation du NO par les radicaux HO[•] et les atomes d'oxygène (O) conduit à la formation de l'acide nitreux HNO₂ (Réaction II.22) qui à son tour va être oxydé par le H₂O₂ pour produire de l'acide nitrique (Réaction II.23) [26,30,35]:



II.8.2. Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté

Les radicaux présents majoritairement à l'intérieur de la bulle de cavitation sont très réactifs, présentent des durées de vie très brèves et vont conduire principalement à toute une chimie radicalaire à l'intérieur et à la surface de la bulle durant son implosion. Il est admis donc, qu'en présence de solutés des réactions chimiques peuvent se dérouler dans la bulle de cavitation ou dans son voisinage très proche [3,4]. Il faudra donc considérer deux cas [3,25,26]:

- Les solutés qui ne sont pas volatils et qui ne peuvent pas entrer dans la bulle de cavitation. Dans ce cas, ces composés sont oxydés à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution par l'intermédiaire des radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO[•], H[•]) ainsi que l'oxydation par les atomes d'oxygène provenant de la dissociation du dioxygène.
- Les solutés qui sont volatils et pénètrent dans la bulle de cavitation. Dans ces conditions, les composés vaporisés dans la bulle sont pyrolysés par la haute température générée lors de l'implosion.

II.9. Travaux antérieurs sur l'oxydation sonochimique de quelques colorants synthétiques

La dégradation sonochimique des colorants synthétiques est largement décrite dans la littérature [38-48]. Ainsi, Wang et al. [38] ont étudié la dégradation sonochimique d'un colorant azoïque, le "reactive brilliant red", à 20 kHz et 150 W. Ils ont trouvé que la vitesse de décoloration dépend fortement de la concentration initiale du colorant, de la température et du pH du milieu. Ils ont aussi mentionné que l'amélioration de la dégradation par l'ajout de Fe(II) ou Fe(II)/H₂O₂ à pH acide est principalement due à la réaction de Fenton qui produit un excès de radicaux HO[•] dans la solution. En combinant US/H₂O₂ et US/Fe(II), Ghodbane et Hamdaoui [20] ont souligné l'existence de doses optimales de réactifs (H₂O₂ et Fe(II)) pour lesquelles les vitesses initiales de dégradation de l'"Acid Blue 25" deviennent 2,4 et 2,1 fois plus grandes par l'addition de 386 mg/L de H₂O₂ et 10 mg/L de Fe(II) respectivement. Ils ont également montré que la dégradation dans une eau naturelle est plus rapide que celle dans une eau distillée. Ils ont constaté que les sels poussent les molécules du colorant de la solution à la surface de la bulle où

la concentration des radicaux HO^\bullet est élevée. Utilisant le couplage ultrasons (40 kHz, 50 W), Fe(II) (1,4 mg/L) et H_2O_2 (270 mg/L), Sun et al. [39] ont pu montrer que 99% de l'Acid Black 1 sont éliminés après 30 minutes de sonolyse. Sous atmosphère d'Argon, Vajnhandl et Marechal [40] ont montré, pour des fréquences de 20, 279 et 817 kHz, que la dégradation du Reactive black 5 est maximale à 817 kHz. Dans ces conditions, 50% de la DCO ont été éliminés pendant une irradiation prolongée de 6 heures. Sous atmosphère d'air, Minero et al. [41] ont étudié l'effet de Fe(III) et Fe(III)/ H_2O_2 sur la dégradation sonolytique (354,5 kHz, 35 W) du bleu de méthylène. Ils ont montré que la vitesse de dégradation augmente 1,6 fois en présence de 5,6 mg/L de Fe(III) et 3,7 fois si 34 mg/L de H_2O_2 sont ajoutés au système précédent (US/Fe(III)).

La décoloration de six colorants réactifs a été examinée par Voncina et Marechal [42]. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité du traitement par ultrasons (20 kHz, 80 W) est significativement améliorée par l'addition de 395 mg/L d' H_2O_2 . Behnajady et al. [43,44] ont indiqué que l'intensité ultrasonore joue un rôle important dans la dégradation du vert de malachite et de la Rhodamine B dans un bain ultrasonore (35 kHz, 170 W), et que 67% de la Rhodamine B ont été oxydés pendant 3 heures d'irradiation. Singla et al. [45] ont signalé que la présence d'intermédiaires d'hydroxylation, durant la sonolyse de l'Acid orange 24, indique que l'attaque par les radicaux HO^\bullet joue un rôle primordiale dans le mécanisme de dégradation de ce colorant. Récemment, Ghodbane et Hamdaoui [46] ont montré qu'une amélioration significative de la vitesse de dégradation de l'Acid blue 25 est observée en présence de 399 mg/L de CCl_4 . La vitesse augmente 87 fois à 22,5 kHz et 106 fois à 1700 kHz. Ils ont expliqué cet accroissement par la formation d'espèces très actives (HClO , Cl_2 , Cl^\bullet , CCl_3^\bullet et $:\text{CCl}_2$) via la pyrolyse du CCl_4 à l'intérieur de la bulle de cavitation. Des résultats similaires ont été rapportés par Wang et al. [47] et Gultekin et al. [48].

L'effet des anions inorganiques contenus naturellement dans l'eau sur l'oxydation ultrasonore (354,5 kHz, 30 W) des solutions aqueuses de l'Acid blue 40 (10 μM) a été examiné par Minero et al. [49]. Ils ont trouvé que la présence des ions hydrogénocarbonates, carbonates, nitrites, bromures et iodures à des concentrations typiques à celles des eaux naturelles ou de certains types d'effluents, accélère notablement la vitesse de dégradation, et l'effet inhibant de ces anions n'apparaît qu'à hautes concentrations (6,1 g/L pour le HCO_3^- et 6 g/L pour le CO_3^{2-}). Ils ont constaté que la présence de ces anions à l'interface bulle/solution consomme les radicaux hydroxyles sans toutefois affecter significativement la réaction des molécules du colorant avec les radicaux HO^\bullet . La capture des radicaux HO^\bullet par ces anions inorganiques forme des espèces radicalaires telles que $\text{CO}_3^{\bullet-}$, NO_2^\bullet , $\text{Br}_2^{\bullet-}$ et $\text{I}_2^{\bullet-}$ qui participent activement à la dégradation du colorant.

La combinaison des ultrasons avec d'autres systèmes hétérogènes tels que la photocatalyse a prouvé aussi son efficacité. Ainsi, Selli [50] a trouvé un effet synergique lors du traitement de l'Acid orange 8 par le système US/UV/TiO₂. Abassi et Asl [51] ont étudié l'oxydation d'une solution aqueuse de Basic Blue 41 par ultrasons (20 kHz, 160 W) en présence de 0,1 g/L de nano-TiO₂. Le rendement de traitement a été trouvé 2,3 fois plus grand que celui observé en présence des ultrasons seuls.

Conclusion

Les ultrasons via le phénomène de cavitation peuvent induire en solution aqueuse toute une chimie radicalaire. L'implosion des bulles de cavitation conduit à des températures et des pressions incroyablement élevées. Ces conditions extrêmes sont à l'origine des effets chimiques. La maîtrise du phénomène de cavitation est donc indispensable pour contrôler les effets chimiques bien qu'aucune corrélation quantitative directe entre les deux effets ne soit établie.

Sous l'effet des hautes températures et pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation, des molécules d'eau sont rompues en radicaux HO[•] et H[•]. Ces radicaux soit se combinent pour former des espèces moléculaires (H₂O₂, H₂), soit réagissent directement avec les solutés après diffusion en solution. Ce bilan bibliographique montre bien la potentialité de l'utilisation des ondes ultrasonores pour induire des réactions chimiques en solution.

Références bibliographiques

- [1] T.J. Mason, J.P Lorimer, Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing, Wiley VCH Herlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [2] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, Scientific American February 1989.
- [3] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, Industrial & Engineering chemistry Research 38 (1999) 1215-1249.
- [4] K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, Sonochemical synthesis of iron colloids, Journal of the American Chemical Society 118 (1996) 11960-11961.
- [5] G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, Formation of peroxyxynitrite by sonication of aerated water, Journal of the American Chemical Society 122 (2000) 3781-3782.
- [6] 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.
- [7] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 10514-10520.
- [8] 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.
- [9] I. Hua, M. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl₄: intermediates and byproducts, Environmental Science & Technology 30 (1996) 864-871.
- [10] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, Ultrasonics Sonochemistry 7 (2000) 115-120.
- [11] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatil chlorinated aromatics in aqueous solutions, Ultrasonics Sonochemistry 9 (2002) 317-323.
- [12] W. Z. Tang, Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press, New York, 2005.
- [13] 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.
- [14] Z. Guoa, R. Feng, J.Li , Z. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 164-169.
- [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

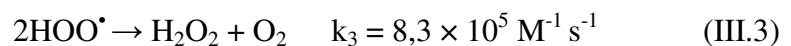
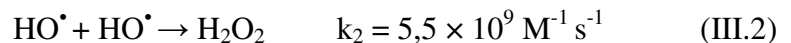
- d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [16] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [17] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial Applications, Marcel Dekker, New York , 2003.
- [18] F.R. Young: Sonoluminescence, CRC Press LLC, New York, 2005.
- [19] T.G. Leighton, What is ultrasound?, Progress in Biophysics and Molecular Biology 93 (2007) 3-83.
- [20] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 593-598.
- [21] N.H. Ince, G. Tezcanli, R.K. Belen, P.G. Apikyan, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 167-176.
- [22] K.S. Suslick, Sonoluminescence and Sonochemistry, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Ed, Academic Press, Inc.: San Diego, 2001.
- [23] 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.
- [24] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et sonochimie, Techniques de l'ingénieur, AF 6 310, 2008.
- [25] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001) 4681-4715.
- [26] O. Hamdaoui. E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) 981-987.
- [27] O. Hamdaoui, Desorption of metal ions from activated carbon in the presence of ultrasound, Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 4737-4744.
- [28] M. Dükkancı, G. Gündüz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions, Ultrasonics Sonochemistry 13 (2006) 517-522.
- [29] M.H. Lim S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khim, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, Ultrasonics Sonochemistry 14 (2007) 93-98.
- [30] I. Gultekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A: the operating parameters, Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) 524-529.

- [31] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 546-551.
- [32] M.H. Entezari, P. Kruus, Effect of frequency on sonochemical reactions II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19-24.
- [33] M.H. Entezari, C. Pétrier, P. Devidal, Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 103-108.
- [34] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [35] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1453-1457.
- [36] 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.
- [37] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [38] 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.
- [39] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [40] S. Vajnhandl, A.M.L. Marechal, Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 329-335.
- [41] C. Minero, M. Licchiarri, D. Vione, V. Maurino, Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of Methylene Blue in aqueous solution, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 8936-8942.
- [42] D.B. Voncina, A.M.L. Marechal, Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂, *Dyes and Pigments* 59 (2003) 173-179.
- [43] 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.

- [44] 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.
- [45] R. Singla, F. Grieser, M. Ashokkumar, Sonochemical degradation of martius yellow dye in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 28-34.
- [46] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455-461.
- [47] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl_4 , *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 253-258.
- [48] I. Gültekin, G.T. Güyer, N.H. Ince, Sonochemical decay of C.I. Acid Orange 8: effects of CCl_4 and t-butyl alcohol, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 577-581.
- [49] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 308-316.
- [50] E. Selli, Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 6123-6128.
- [51] M. Abassi, N.R. Asl, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanTiO_2 and H_2O_2 , *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 942-947.

CHAPITRE III**CARACTERISATION DU SONOREACTEUR****Introduction**

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



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

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

Les dosimétries chimiques permettent de quantifier directement l'efficacité de production des espèces oxydantes [7, 8]. Elles sont basées sur des réactions chimiques telles que l'oxydation de l'ion iodure en iode, l'oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺, l'oxydation de l'acide téréphtalique en

milieu basique et l'estimation de la production de l'acide nitrique, de l'acide nitreux ou de H_2O_2 dans l'eau. [9-11].

Dans ce chapitre, la méthode calorimétrique et trois méthodes dosimétriques (oxydation de KI, dosimétrie de Fricke et production de H_2O_2) ont été utilisées pour évaluer l'efficacité sonochimique d'un réacteur ultrasonore opérant à une fréquence de 300 kHz. L'influence des différents paramètres opératoires (puissance acoustique, volume de la solution, température,...) sur les trois dosimétries ainsi que l'effet de CCl_4 sur les dosimétries KI et de Fricke ont été examinés.

III.1. Matériel et méthodes

III.1.1. Réactifs

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

- Iodure de potassium (pureté 99%; formule moléculaire: KI; poids moléculaire: 166 g/mole): produit de Riedel de Haën.
- Chlorure de sodium (pureté 99,5%; formule moléculaire: NaCl; poids moléculaire: 58,44 g/mole): produit de Biochem Chemopharma.
- Sel de Mohr (pureté 99%; formule moléculaire: $Fe(NH_4)_2(SO_4).6H_2O$; poids moléculaire: 392,14 g /mole): produit de Panreac.
- Ammonium heptamolybdate tétrahydraté (pureté 99%; formule moléculaire: $(NH_4)_6Mo_7.4H_2O$; poids moléculaire: 1235,86 g/mole): produit d'Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté 96-98%; formule moléculaire: H_2SO_4 ; poids moléculaire: 98,08 g/mole): produit de Biochem Chemopharma.
- Hydroxyde de sodium (pureté 99%; formule moléculaire: NaOH; poids moléculaire: 40 g/mole): produit de Biochem Chemopharma.

III.1.2. Appareillages

L'appareillage utilisé dans cette étude a été développé par l'équipe du Professeur C. Pétrier au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France. Il s'agit d'un réacteur à double enveloppe en verre de 500 mL de volume. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution à travers une plaque circulaire en Pyrex ($\phi = 5$ cm) sur laquelle est collée une céramique piézo-électrique ($\phi = 4$ cm) opérant à une fréquence de 300 kHz. La céramique est alimentée par un générateur électrique permettant de travailler à différentes puissances électriques. La température

dans le réacteur a été maintenue constante par circulation d'eau dans la double enveloppe. Les puissances acoustiques dissipées dans le réacteur ont été déterminées par la méthode calorimétrique. La Figure III.1 présente un schéma simplifié du réacteur employé.

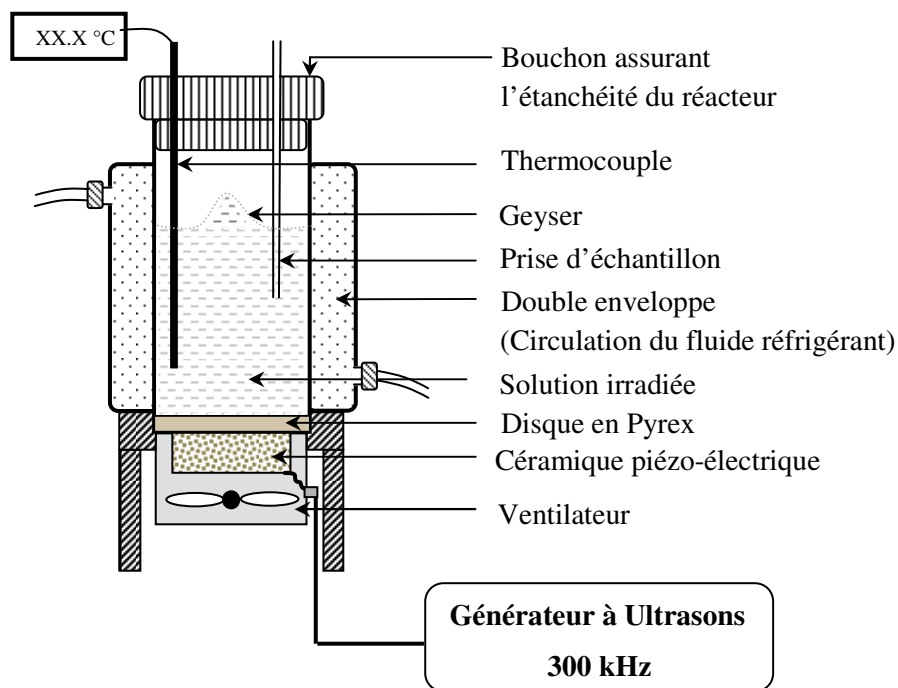


Figure III.1: Schéma du sonoréacteur opérant à 300 kHz.

Les prises d'échantillons pour l'analyse des produits en solution ont été réalisées par pipetage d'une aliquote de solution pendant des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration des espèces au cours de la sonolyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY 6405). La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées.

III.1.3. Méthodes

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

Pour la dosimétrie KI, les solutions ont été préparées par dissolution de KI dans l'eau distillée à la concentration choisie et agitées jusqu'à dissolution complète. L'application des ultrasons à une solution de KI conduit à la formation de I_3^- . L'absorbance des ions I_3^- formés au cours de la sonolyse a été mesurée à 353 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L/mole cm}$) [7,10,11].

La solution de Fricke a été préparée par dissolution de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mM), H_2SO_4 (0,4 M) et NaCl (1 mM) dans l'eau distillée [7]. La solution obtenue a été irradiée par ultrasons et l'absorbance de Fe^{3+} formé dans la solution a été mesurée à 303 nm ($\epsilon = 2197 \text{ L/mole cm}$) [7,10,11].

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau a été déterminée par la méthode iodométrique [1,10-12]. L'ion I^- réagit avec le H_2O_2 pour former l'ion I_3^- qui absorbe fortement à 353 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L/mole cm}$). L'analyse de H_2O_2 produit a été réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200 μL d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [10,11]. Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance [10,11].

L'efficacité sonochimique (ES), définie comme étant le rapport entre le nombre de molécules ayant réagies et l'énergie ultrasonore, est calculée par la relation:

$$ES = \frac{C \times V}{P \times t} \quad (\text{II.4})$$

où C (μM) est la concentration de I_3^- , Fe^{3+} ou H_2O_2 formé, V (L) est le volume de la solution, P (W) est la puissance acoustique dissipée dans le réacteur déterminée par la méthode calorimétrique et t (s) est la durée de sonolyse.

La puissance volumique (PV) est calculée par la relation: $PV = P/V$

où P (W) est la puissance acoustique dissipée dans le réacteur et V (L) est le volume de la solution.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Méthode calorimétrique

Dans le chapitre II, il a été mentionné que lors de la propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide, une fraction de l'énergie fournie au système est dissipée dans le milieu sous forme de chaleur. Il en résulte une élévation de la température du milieu de quelques dizaines de degrés sur une durée de quelques minutes si aucune disposition n'est prise pour thermostatier la solution. Ce phénomène est classiquement utilisé pour quantifier la puissance acoustique transmise au milieu [1-13]. En effet, si l'élévation de la température est enregistrée en fonction du temps, la puissance acoustique transmise au système peut être calculée par l'expression suivante [3,14]:

$$P_{ac} = m C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (\text{II.5})$$

où m (kg) est la masse du liquide soumise aux ultrasons (en général, l'eau est utilisée pour mesurer la puissance acoustique), C_p (en $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) est la capacité calorifique du liquide et $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ est la pente de la courbe donnant la variation de la température du milieu en fonction du temps.

Pour chaque puissance électrique délivrée par le générateur d'ultrasons, l'évolution de la température en fonction du temps enregistrée pendant 5 minutes (Figure III.2) a été répétée quatre fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Pour chaque mesure, le positionnement de la sonde de température dans le réacteur a été conservé. Enfin, pour minimiser les pertes de chaleur, la double enveloppe du réacteur a été vidée du liquide réfrigérant [3,14].

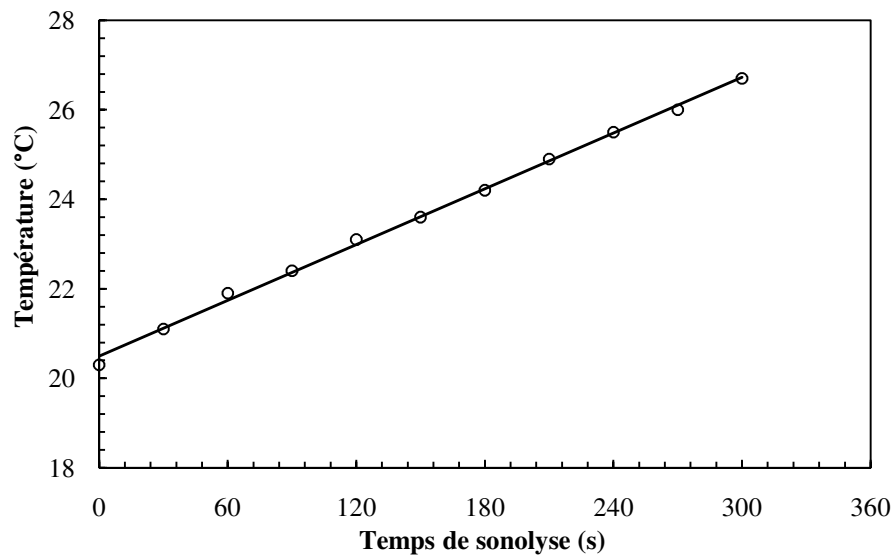


Figure III.2: Exemple de variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau (conditions: $V = 300\ mL$; $f = 300\ kHz$; $P_{elec} = 60\ W$).

En mesurant l'élévation de la température pour quelques puissances électriques imposées, il est alors possible de déterminer la puissance acoustique fournie au système (Figure III.3). Il ressort de la figure III.3 que la puissance acoustique délivrée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur. Des résultats similaires ont été trouvés par Kimura et al. [15].



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

Afin de comparer les résultats obtenus pour différents volumes d'eau, il a été décidé de vérifier la proportionnalité entre la puissance et le volume d'eau irradiée. La Figure III.4 présente les résultats obtenus pour des volumes variant de 100 à 400 mL d'eau et pour différentes puissances électriques.



Figure III.4: Variation de la puissance acoustique délivrée au système en fonction du volume d'eau pour différentes puissances électriques (condition: $f = 300 \text{ kHz}$).

L'examen de la Figure III.4 montre que la puissance acoustique est proportionnelle au volume irradié dans l'intervalle 100-300 mL. Au-delà de 300 mL, le volume d'eau irradié a une

influence négative sur la puissance acoustique dissipée dans le réacteur. Des résultats similaires ont été rapportés par Asakura et al. [16] pour des fréquences de 45, 129 et 231 kHz.

En conclusion, il a été décidé de réaliser toutes les expériences en utilisant un volume de 300 mL du fait que la puissance acoustique délivrée au système est maximale pour ce volume.

III.2.2. Dosimétrie KI

Dans cette dosimétrie, les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) réagissent avec les ions iodure (I^-) pour former I_2 . Comme les ions iodure sont en excès dans la solution, I_2 réagit avec l'excès d'ions iodure pour donner les ions triiodure (I_3^-) qui absorbe à une longueur d'onde de 353 nm [7]. La formation des ions I_3^- au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivante [7]:



Toutes les expériences réalisées dans cette partie ont montré que la concentration de I_3^- évolue de manière linéaire avec le temps durant 30 minutes de sonolyse. Dans cette étude, seules les vitesses de production de I_3^- sont utilisées pour exprimer les résultats obtenus par les différentes expériences.

III.2.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la dosimétrie KI

a. Effet de la concentration initiale de KI

L'effet de la concentration initiale de KI sur la vitesse de formation de I_3^- durant la sonolyse à 300 kHz et 60 W est présenté sur la Figure III.5. Les résultats de cette figure montrent que la vitesse de formation de I_3^- augmente graduellement avec la concentration initiale de KI jusqu'à un palier (5,56 $\mu\text{M}/\text{min}$) au-delà de 1 M.

L'augmentation des vitesses de production de I_3^- observée pour des concentrations élevées en KI peut être attribuée aux changements des conditions d'implosion dus aux variations des propriétés physiques de la solution [17]. En effet, l'augmentation de la concentration initiale de KI entraîne une augmentation de la tension superficielle et de la force ionique de la solution et une diminution de la tension de vapeur du liquide [10,17,18]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse d'oxydation

des ions I^- pour former les ions I_3^- .

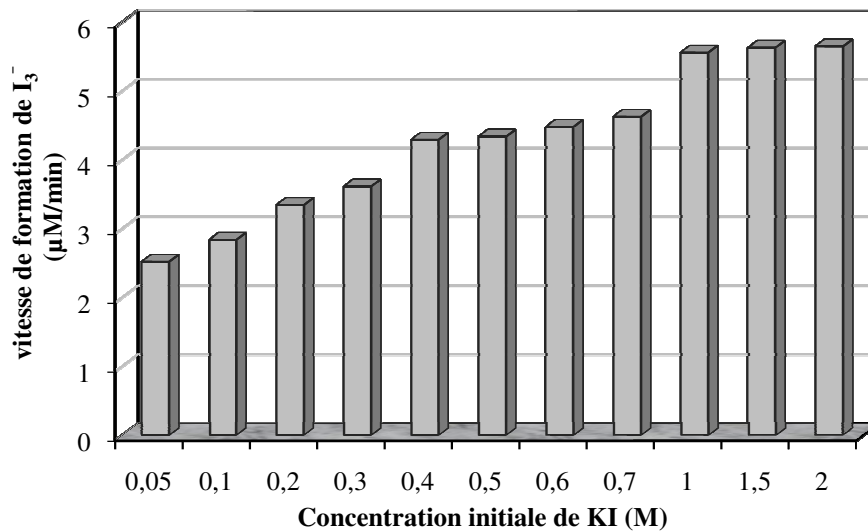


Figure III.5: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la concentration initiale de KI (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Les vitesses de production de I_3^- sont de 2,84, 3,61, 4,63 et 5,56 $\mu\text{M}/\text{min}$ pour des concentrations initiales en KI de 0,1, 0,3, 0,7 et 1 M respectivement (Figure III.5). Sur cette figure, il apparaît également que la vitesse de production augmente par un facteur de 2 lorsque la concentration initiale de KI augmente par un facteur de 10. À 640 kHz, Seymour et al. [19] ont indiqué que la vitesse de production de triiodure augmente par un facteur de 2 lorsque la concentration initiale de KI augmente par un facteur de 8.

b. Effet du volume

L'oxydation sonolytique de I^- (0,1 M) à 25 °C a été examinée pour différents volumes de solution de KI (100-400 mL). La Figure III.6 illustre l'effet du volume sur la vitesse de production de I_3^- . Sur cette figure est présentée également la variation de la puissance volumique en fonction du volume.

L'examen de la Figure III.6 montre que pour une même puissance électrique délivrée au système, une augmentation du volume engendre une diminution de la vitesse de formation de I_3^- . En effet, lorsque le volume diminue la puissance volumique augmente (Figure III.6), ceci permet de transmettre une grande énergie acoustique à la solution ce qui se traduit par des vitesses de production de I_3^- plus élevées [17].

La représentation graphique de l'efficacité sonochimique (ES) en fonction du volume (Figure III.7) montre que jusqu'à 400 mL, l'efficacité sonochimique est indépendante du

volume. Ces résultats sont en accord avec ceux de Koda et al. [8] qui ont indiqué que jusqu'à 200 mL, le volume de la solution n'a pas d'effet sur l'efficacité sonochimique.

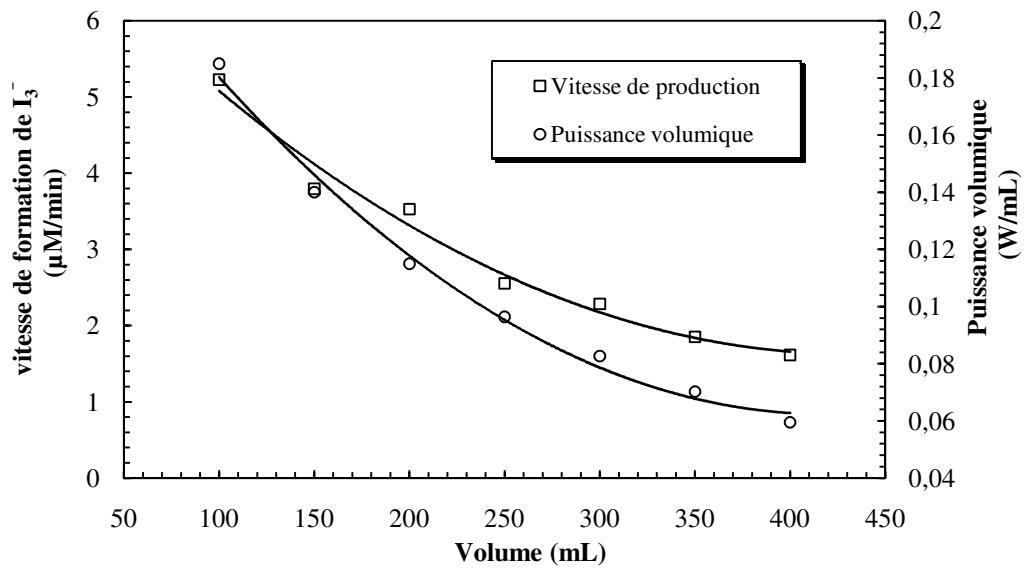


Figure III.6: Variation de la vitesse de formation de I_3^- et de la puissance volumique en fonction du volume (conditions: $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

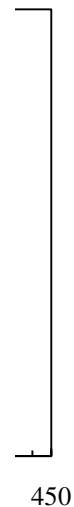


Figure III.7: Variation de l'efficacité sonochimique de production de I_3^- en fonction du volume (conditions: $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

c. Effet de la puissance acoustique

Les vitesses de formation de I_3^- obtenues lors de la sonolyse d'une solution aqueuse de KI (0,1 M) à 300 kHz pour différentes puissances acoustiques sont présentées sur la Figure III.8. Conformément aux résultats de la littérature [20-22], la vitesse de production de I_3^- augmente

avec la puissance acoustique dissipée dans le réacteur. La Figure III.8 montre que cette vitesse augmente par un facteur de 1,6 lorsque la puissance acoustique passe de 13,6 à 25,5 W.

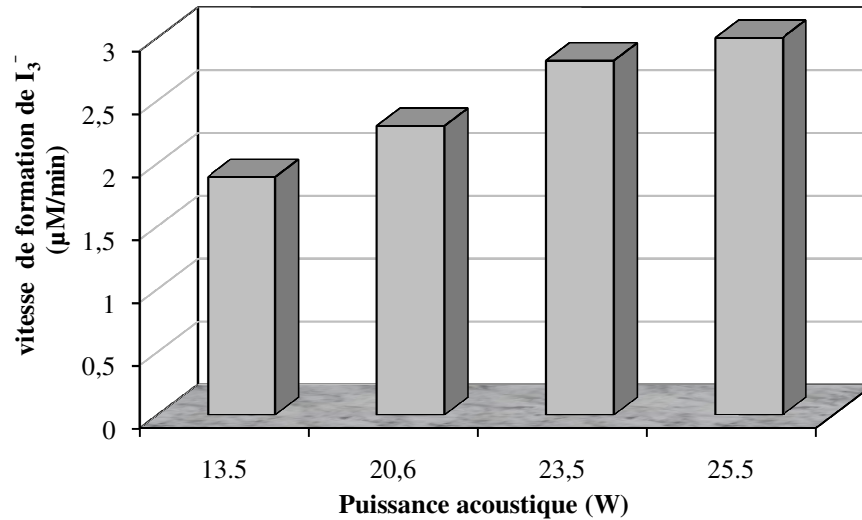


Figure III.8: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $[KI] = 0,1 \text{ M}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,3$; $f = 300 \text{ kHz}$).

L'augmentation de la vitesse de formation de I_3^- avec la puissance acoustique peut être expliquée par l'augmentation du nombre de bulles de cavitation [23]. Lorsque la puissance acoustique augmente, l'énergie acoustique transmise au réacteur augmente [24]. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles de cavitation s'effectuent rapidement [24,25], le nombre des bulles de cavitation augmente et, par conséquent, une concentration élevée des radicaux HO^\bullet est engendrée dans la solution de KI permettant ainsi l'amélioration de la vitesse d'oxydation des ions I^- pour former les ions I_3^- [24,25].

A 900 kHz, Entezari et Kruus [20] ont rapporté que la formation de triiodure croît linéairement avec la puissance acoustique dans l'intervalle de 8 à 76 W. Weissler et al. [22] ont montré à 1 MHz que la production de I_3^- augmente avec la puissance ultrasonore jusqu'à 600 W. Gutierrez et Henglein [26] ont indiqué que la vitesse d'oxydation de I^- est proportionnelle à la puissance acoustique.

d. Effet de la température

La Figure III.9 présente la variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la température. Cette figure montre une légère diminution de la vitesse de production de I_3^- lorsque la température de la solution passe de 25 à 55 °C. Les vitesses de production sont de 3,15, 2,75, 2,57 et 2,35 $\mu\text{M}/\text{min}$ pour des températures de 25, 35, 45 et 55 °C respectivement.

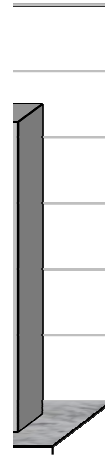


Figure III.9: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la température (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $[KI] = 0,1 \text{ M}$; $pH = 6,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

En général, la température de la solution affecte la viscosité, la solubilité des gaz, la tension superficielle et la tension de vapeur. Par exemple, lorsque la température augmente, la tension de vapeur du liquide augmente et la concentration en gaz dissous diminue. Dans ces conditions, la proportion de vapeur diffusant dans la bulle augmente et conduit à un amortissement de l'implosion des bulles de cavitation [7,20] et une diminution des températures et des pressions engendrées lors de l'implosion des bulles [27,28]. Par conséquent, l'oxydation de I^- pour former I_3^- est moins efficace. D'autre part, une augmentation de la température de la solution permet d'abaisser la viscosité et/ou la tension superficielle, ce qui diminue le seuil de cavitation qui se traduit par une augmentation du nombre de bulles de cavitation [29].

L'ensemble des considérations exposées ci-dessus met en évidence un effet complexe de la température sur la vitesse de la réaction sonochimique. Dans ce travail, compte tenu de la faible diminution de la vitesse de production de I_3^- avec l'élévation de la température (une réduction d'environ 25 % pour un écart de 30 °C, de 25 à 55 °C), il semble que la température n'affecte pas significativement la vitesse de production de I_3^- .

Entezari et Kruus [21] ont indiqué que la vitesse de production de I_3^- diminue avec l'élévation de la température de 20 à 50 °C à 900 kHz et une puissance élevée.

e. Effet du pH

L'oxydation sonolytique d'une solution aqueuse de KI (0,1 M) à 300 kHz et 60 W a été effectuée pour des pH compris entre 1 et 13. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.10. Cette figure montre clairement que le pH affecte sensiblement la vitesse de

production de I_3^- . Les vitesses de production sont plus élevées en milieu acide (pH 1-3), particulièrement à pH 1, et diminuent de pH 1 à 7. Une légère diminution de la vitesse de formation de I_3^- est obtenue dans l'intervalle de pH 7-11. La plus faible vitesse de production de I_3^- est observée à pH 13. Des résultats similaires ont été rapportés par Iida et al. [7].



Figure III.10: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction du pH (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $[KI] = 0,1 \text{ M}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

L'augmentation des vitesses de formation de I_3^- en milieu acide est due à l'oxydation des ions I^- par l'oxygène dissous (Réaction III.10) [7]. Un autre processus supplémentaire d'oxydation des ions I^- faisant intervenir le radical H_2^{*+} (Réactions III.11 et III.12) a été également rapporté [30]. En revanche, la diminution graduelle de la vitesse de production en milieu basique résulte de la réaction chimique entre les produits formés sonochimiquement (H_2O_2 et I_3^-) (Réaction III.13) [7].



III.2.2.2. Effet de l'addition de CCl_4

L'effet de l'addition de 50, 100 et 200 mg/L de CCl_4 sur la vitesse de formation de I_3^- a été examiné pour différentes puissances acoustiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.11. Cette figure montre qu'un accroissement significatif de la production de I_3^- est

observé par l'ajout de CCl_4 . Pour une puissance acoustique imposée, plus la concentration de CCl_4 est élevée plus la vitesse de formation de I_3^- est rapide. A 25,5 W, la vitesse de formation de I_3^- en l'absence de CCl_4 est de $3 \mu\text{M}/\text{min}$ alors qu'en présence de 50, 100 et 200 mg/L de CCl_4 , les vitesses de formation sont de 3,77, 5,6 et $8,66 \mu\text{M}/\text{min}$ respectivement. Les vitesses de formation de I_3^- deviennent 1,8 et 2,9 fois plus grandes par l'addition de 100 et 200 mg/L de CCl_4 respectivement.

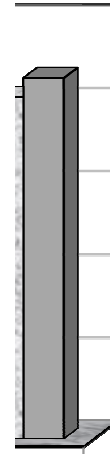
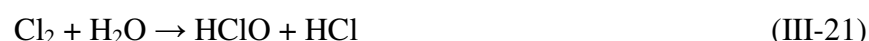


Figure III.11: Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la concentration de CCl_4 pour différentes puissances acoustiques (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $[\text{KI}] = 0,1 \text{ M}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$).

Le CCl_4 est un composé très volatil ($P_v = 84,7 \text{ mmHg}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [28]), il diffuse facilement à l'intérieur de la bulle de cavitation où il est pyrolysé par la haute température engendrée lors de l'implosion. La pyrolyse de CCl_4 à l'intérieur de la bulle (Réactions III-14 à III-21 [11]) mène à la libération de divers oxydants tels que $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CCl}_3$, $\cdot\text{CCl}_2$, Cl_2 et HClO qui peuvent réagir avec les ions I^- et augmentent ainsi la vitesse de formation de I_3^- .

En présence de CCl_4 , l'oxydation par les radicaux et les espèces chlorées ($\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CCl}_3$, $\cdot\text{CCl}_2$, Cl_2 et HClO) constitue la source principale de production de I_3^- tandis que l'oxydation par les radicaux $\text{HO}\cdot$ n'a qu'un rôle secondaire [31]. En effet, Rajan et al. [31] ont pu estimer que la quantité des radicaux et des espèces chlorées ($\cdot\text{Cl}$, Cl_2 et HClO) produite dans les bulles en présence de 5% (v/v) de CCl_4 après 1 minute d'irradiation d'une solution aqueuse de KI (0,1 M) à 25 kHz est 20 fois plus grande que celle des radicaux $\text{HO}\cdot$ formés dans les bulles en l'absence de CCl_4 . Dans les mêmes conditions, ils ont mentionné que la vitesse de formation de I_3^- est approximativement 11 fois plus grande que celle observée en l'absence de CCl_4 . La dégradation

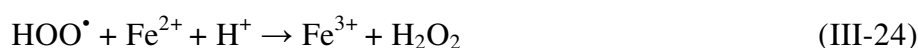
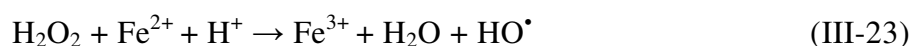
sonochimique de CCl_4 a été étudiée par plusieurs groupes de recherche. Dans l'ensemble les réactions peuvent être écrites comme suit:



Récemment, Ghodbane et Hamdaoui [11] ont montré à 1700 kHz que la vitesse de production de I_3^- en présence de 399 mg/L de CCl_4 est approximativement 35 fois plus grande que celle obtenue en l'absence de CCl_4 . Des résultats similaires ont été rapportés par Luo et al. [32] et Gültekin et al. [33].

III.2.3. Dosimétrie de Fricke

Dans la dosimétrie de Fricke, l'oxydation des ions Fe^{2+} par les radicaux $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$ et par le H_2O_2 conduit à la formation des ions Fe^{3+} (Réactions III.22 à III.24) [7]. L'ion Fe^{3+} en solution absorbe à une longueur d'onde de 303 nm ($\epsilon = 2197 \text{ L/mole cm}$) [7].



Les expériences menées dans cette partie ont montré que, dans tous les cas, la concentration de Fe^{3+} dans la solution évolue de manière linéaire avec le temps pendant 30 minutes d'irradiation. Dans cette étude, les résultats obtenus sont présentés sous forme de vitesse de formation de Fe^{3+} .

III.2.3.1. Influence des paramètres opératoires sur la dosimétrie de Fricke

a. Effet de la puissance acoustique

Les vitesses de production de Fe^{3+} déterminées pour différentes puissances acoustiques (13,6-25,5 W) sont présentées sur la Figure III.12. Cette figure montre un accroissement de la vitesse de formation de Fe^{3+} avec la puissance acoustique délivrée au système.

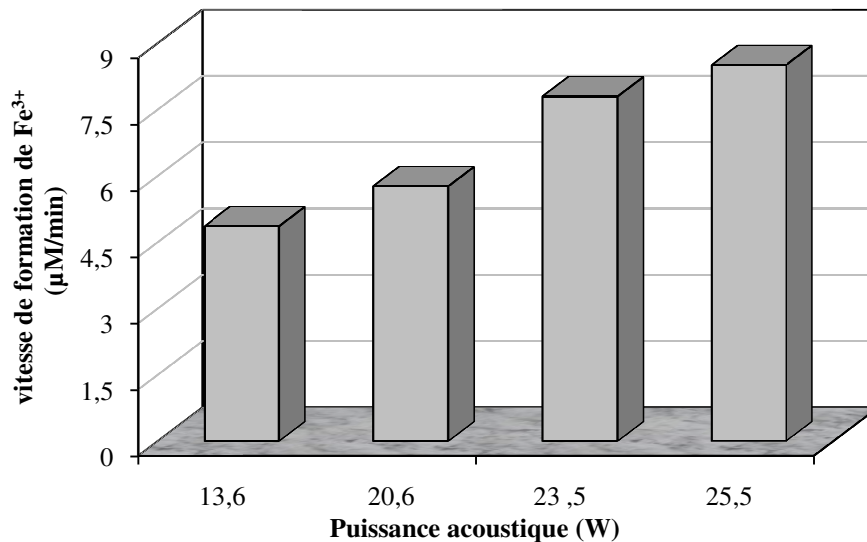


Figure III.12: Vitesse de formation de Fe³⁺ en fonction de la puissance acoustique (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$).

En général, l'accroissement de la puissance acoustique permet d'augmenter la population des bulles et la pression cumulative de pulsation [23]. De plus, l'augmentation de la puissance acoustique mène à une augmentation de l'amplitude. Aussi, la durée de l'implosion, la température et la pression générées augmentent avec l'amplitude, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée [27,34]. Il en résulte qu'un très grand nombre de radicaux HO[•] sont éjectés vers la solution d'où l'accélération de la cinétique de formation de Fe³⁺.

Sostaric et Riese [35] ont indiqué à 354 kHz que le rendement de production de Fe³⁺ croît avec la puissance acoustique jusqu'à une valeur limite.

b. Effet du volume

L'impact du volume sur la vitesse de production sonolytique de Fe³⁺ est présenté sur la Figure III.13. Sur cette figure est présentée également la variation de la puissance volumique en fonction du volume.

Les résultats de la Figure III.13 montrent que la vitesse de production de Fe³⁺ augmente lorsque le volume de la solution diminue. En effet, Renaudin et al. [36] ont montré, grâce à des expériences de chimiluminescence du luminol, que le phénomène de cavitation pour des ondes ultrasonores de haute fréquence est maximal lorsque la hauteur de la solution s'approche de la surface vibrante, et que l'intensité lumineuse diminue lorsque le niveau du liquide dans le réacteur augmente. De plus, lorsque le volume diminue la puissance volumique augmente

(Figure III.13). Ceci permet de transférer une grande énergie calorimétrique à la solution. Il en résulte que la vitesse de formation de Fe^{3+} augmente lorsque le volume diminue.

La représentation de l'efficacité sonochimique (ES) en fonction du volume (Figure III.14) montre que la formation de Fe^{3+} (exprimée en mole/J) est indépendante du volume.

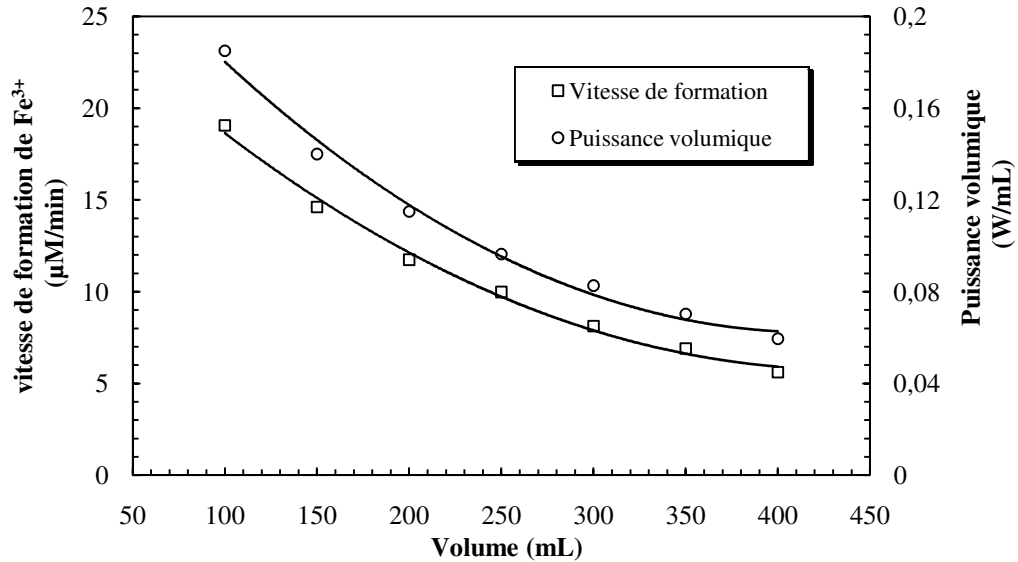


Figure III.13: Variation de la vitesse de formation de Fe^{3+} et de la puissance volumique en fonction du volume (conditions: $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

450

Figure III.14: Variation de l'efficacité sonochimique de production de Fe^{3+} en fonction du volume (conditions: $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

d. Effet de la température

L'effet de la température sur la vitesse de formation de Fe^{3+} est présenté sur la Figure III.15. Contrairement à ce qui a été observée dans la dosimétrie KI, la vitesse de

formation de Fe^{3+} croît avec la température. La vitesse de production augmente 1,85 fois lorsque la température s'élève de 25 à 55°C.

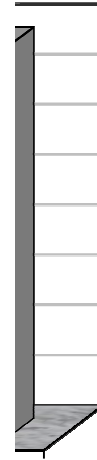


Figure III.15: Variation de la vitesse de formation de Fe^{3+} en fonction de la température (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

L'élévation de la température augmente l'intensité de la cavitation et ainsi la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet via l'abaissement du seuil de cavitation résultant de l'élévation de la tension de vapeur associée à l'échauffement du liquide [29]. De plus, l'élévation de la température facilite le transfert de matière des différentes espèces dans la solution, ce qui améliore la réaction des ions Fe^{2+} avec les espèces oxydantes (HO^\bullet , $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ et H_2O_2) [10].

III.2.3.2. Effet de l'addition de CCl_4

Les vitesses de formation de Fe^{3+} en l'absence et en présence de 50 à 200 mg/L de CCl_4 et pour différentes puissances acoustiques sont présentées sur la Figure III.16. L'examen de cette figure montre qu'une amélioration significative de la vitesse de formation de Fe^{3+} est observée en présence de CCl_4 . A 25,5 W, la vitesse de formation de Fe^{3+} en présence de 200 mg/L de CCl_4 est 1,64 fois plus grande que celle obtenue en l'absence de CCl_4 . Ceci met bien en évidence le rôle joué par le CCl_4 dans le mécanisme de formation de Fe^{3+} . En effet, comme il a été souligné dans le paragraphe III.2.2.2, la décomposition pyrolytique de CCl_4 à l'intérieur des bulles de cavitation par les hautes températures développées lors de l'implosion conduit à la formation d'espèces très réactives telles que HClO , Cl_2 et également des radicaux chlorés (Cl^\bullet , :CCl_3 , :CCl_2) qui contribuent efficacement à l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} [33].

A 1700 kHz, Ghodbane et Hamdaoui [11] ont indiqué que la vitesse de formation de Fe^{3+} en présence de 399 mg/L de CCl_4 est 19 fois plus grande que celle déterminée en l'absence de CCl_4 .

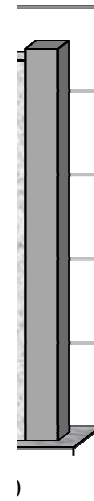


Figure III.16: Variation de la vitesse de formation de Fe^{3+} en fonction de la concentration de CCl_4 pour différentes puissances acoustiques (conditions: $V = 300$ mL; $T = 25 \pm 2$ °C; $f = 300$ kHz)

III.2.4. Production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La sonolyse de l'eau effectuée à une fréquence de 300 kHz conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène. Les quantités de peroxyde d'hydrogène formé sont déterminées par la méthode iodométrique [3]. L'oxydation des ions iodure par le H_2O_2 conduit à la formation de l'iode (Réaction III.25). En présence d'un excès de I^- , I_2 réagit avec I^- pour former I_3^- (Réaction III.26) [10]. L'anion I_3^- en solution aqueuse présente une bande d'absorption à une longueur d'onde de 353 nm ($\epsilon = 26300$ L/mol cm) [7]. La présence d'hepta-molybdate d'ammonium catalyse la réaction de décomposition de H_2O_2 .



Toutes les expériences réalisées dans cette partie ont montré que l'accumulation de H_2O_2 dans la solution suit une loi cinétique d'ordre zéro, à l'exception de l'essai qui a été réalisé à pH 2. Dans ce travail, les résultats obtenus sont exprimés sous forme de vitesse de formation de H_2O_2 .

III.2.4.1. Influence des paramètres opératoires sur la production de H₂O₂

a. Effet de la puissance acoustique

La Figure III.17 présente l'effet de la puissance acoustique sur la vitesse de formation de H₂O₂.

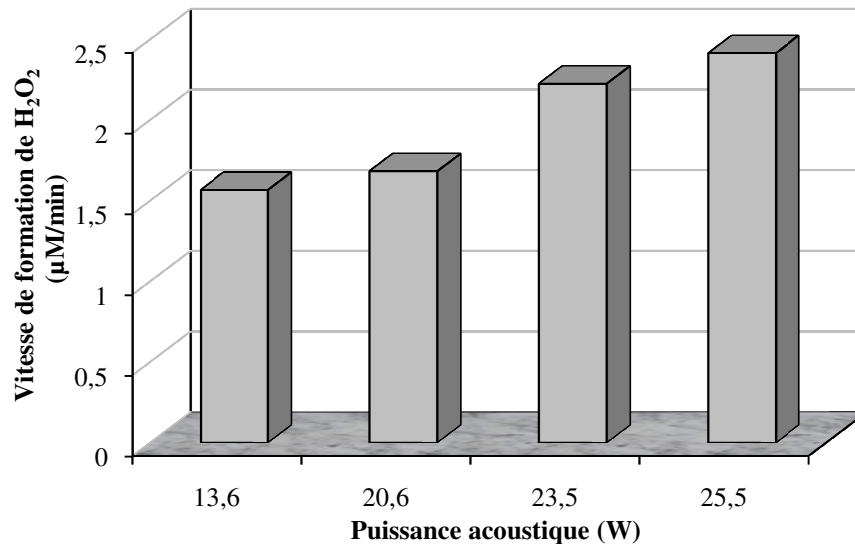


Figure III.17: Variation de la vitesse de formation de H₂O₂ en fonction de la puissance acoustique (conditions: V= 300 mL; T = 25±2 °C; f = 300 kHz).

A partir de la Figure III.17, il est observé que la vitesse de production de H₂O₂ augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre de bulles actives [37]. 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 lors des cycles de compression. Lors de l'implosion, cette énergie potentielle est convertie en réactions chimiques [38]. 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 [25]. Il en résulte ainsi une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion ce qui accélère la vitesse de production de H₂O₂ dans la solution.

Une grande énergie calorimétrique est transmise à la solution lorsque la puissance augmente [24]. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles de cavitation s'effectuent rapidement, le nombre de bulles de cavitation augmente et, par conséquent, une concentration élevée de H₂O₂ est produite dans la solution [25].

Yazıcı et al. [39] ont mentionné que la vitesse de formation de H₂O₂ dans l'eau à 20 kHz augmente de manière logarithmique avec l'augmentation de la puissance acoustique dans la

gamme de 47,7 à 604,2 W. Torres et al. [34] ont montré à 300 kHz que la vitesse de production de H_2O_2 croît avec la puissance ultrasonore jusqu'à 80 W. D'autres résultats similaires ont été rapportés par Hu et al. [40] et Kanthal et al. [41].

b. Effet du volume

La Figure III.18 illustre l'effet du volume sur la vitesse de formation de H_2O_2 . Il apparaît également sur cette figure, la variation de la puissance volumique en fonction du volume.

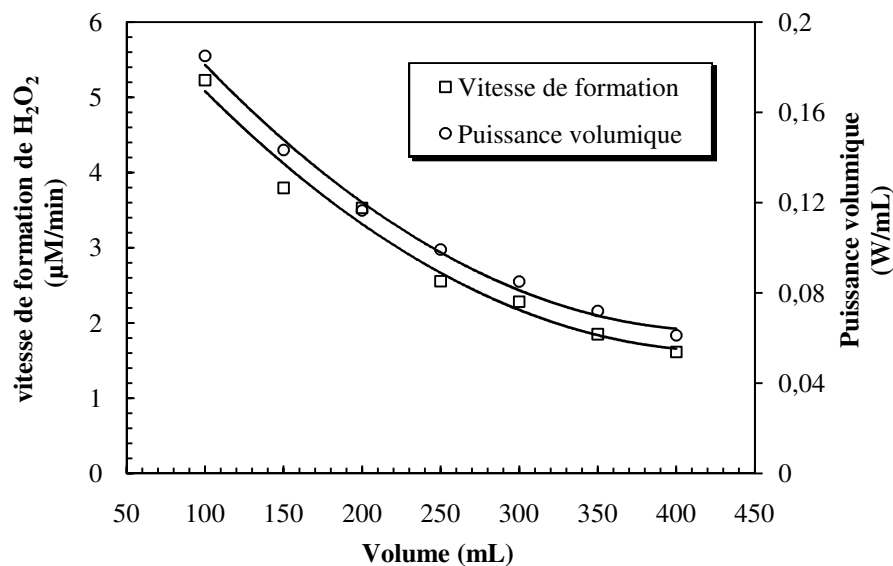


Figure III.18: Variation de la vitesse de formation de H_2O_2 et de la puissance volumique en fonction du volume (conditions: $T = 25 \pm 2$ °C; $f = 300$ kHz, $P_{elec} = 60$ W).

La vitesse de formation de H_2O_2 diminue lorsque le volume augmente (Figure III.18). Ienetti [42] a rapporté que le seuil de cavitation augmente avec le volume jusqu'à 1000 mL. De même, Kojima et al. [43] et Renaudin et al. [36] ont indiqué que les effets sonochimiques diminuent lorsque le volume augmente. D'autre part, une grande énergie volumique est transmise à la solution lorsque le volume diminue (Figure III.18). Ceci permet d'améliorer l'activité sonochimique et ainsi la vitesse de production de H_2O_2 dans la solution.

Le tracé de l'efficacité sonochimique (ES) en fonction du volume (Figure III.19) montre que le volume n'a pas d'effet sur la formation de H_2O_2 (exprimé en mole/J).

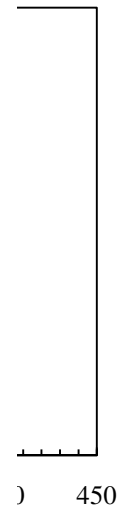


Figure III.19: Variation de l'efficacité sonochimique de production de H_2O_2 en fonction du volume (conditions: $T = 25 \pm 2^\circ C$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

c. Effet de la température

Les vitesses de formation de H_2O_2 déterminées pour différentes températures (25-55 °C) sont présentées sur la Figure III.20.



Figure III.20: Variation de la vitesse de formation de H_2O_2 en fonction de la température (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

La Figure III.20 montre que la vitesse de formation de H_2O_2 augmente avec l'élévation de la température. Ceci peut être expliqué par la possibilité de formation des radicaux HOO^\bullet et HO^\bullet à des concentrations élevées dans les bulles de cavitation du fait de la haute tension de

vapeur engendrée par les hautes températures expérimentales [34]. Ces espèces se combinent entre elles pour former du H_2O_2 à des concentrations élevées dans la solution.

A 500 kHz, Jiang et al. [34] ont indiqué que la vitesse de formation de H_2O_2 augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à $40^\circ C$ puis diminue pour des températures plus élevées.

d. Effet du pH

Des expériences de sonolyse ont permis de constater que la production de H_2O_2 est sensible au pH du milieu sous lequel est effectuée l'irradiation ultrasonore (Figure III.21). La Figure III.21 montre que les quantités de H_2O_2 produites à des pH compris entre 4 et 12 évoluent linéairement avec le temps pendant une heure d'irradiation. La production de H_2O_2 à pH 2 est rapide durant les 20 premières minutes puis tend à une valeur constante. Il est également possible de noter que les meilleures vitesses de production de H_2O_2 sont obtenues pour des pH compris entre 4 et 9. Les quantités de H_2O_2 formées pendant une irradiation de 60 minutes sont de 61, 171 et 2,34 μM pour des pH de 2, 7 et 12 respectivement.

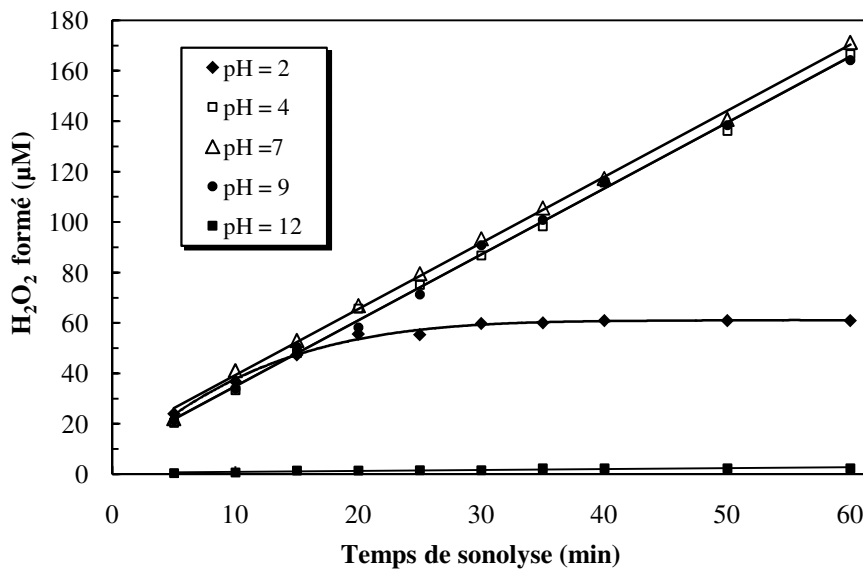
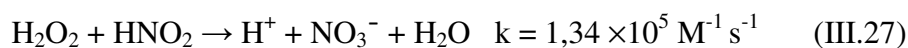


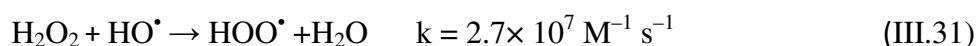
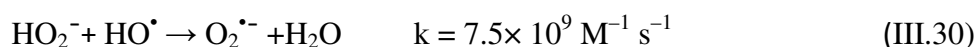
Figure III.21: Cinétique de formation de H_2O_2 en fonction du pH (conditions: $V = 300$ mL; $T = 25 \pm 2$ °C, $f = 300$ kHz; $P_{elec} = 60$ W).

À pH 2, il est possible que la réduction *in situ* de H_2O_2 par le HNO_2 produit par la sonolyse de l'eau en présence d'air (Réaction III.27) [3] contribue à la perte de la linéarisation pour des durées de sonolyse supérieures à 20 minutes. D'autre part, il est connu [30] que les ions nitrate peuvent agir comme piègeurs des radicaux HO^\bullet (Réaction III.28). Bien que la constante de

vitesse de recombinaison des radicaux HO[•] (Réaction III.2) soit nettement plus élevée que la constante de vitesse de réaction des radicaux HO[•] avec les ions nitrate, il y a une possible compétition partielle entre la capture des radicaux HO[•] par les ions nitrate et la recombinaison des radicaux HO[•], d'où une diminution du rendement de formation de H₂O₂.



La faible production de H₂O₂ en milieu basique peut être expliquée par l'ionisation du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂/HO₂⁻, pKa= 11,75 [44]). En l'absence d'autres réactifs, l'anion perhydroxyde (HO₂⁻) réagit spontanément avec une autre molécule de H₂O₂ pour donner de l'eau et de l'oxygène gazeux (Réaction III.29) [44-46]. De plus, la désactivation des radicaux hydroxyles est plus importante lorsque le pH de la solution est élevé. La réaction des radicaux HO[•] avec les anions HO₂⁻ (Réaction III. 30) est approximativement 277 fois plus rapide que leur réaction avec le H₂O₂ (Réaction III. 31) [46]. L'auto-décomposition de l'H₂O₂ en milieu basique (Réaction III.32) est un autre facteur qui réduit la quantité de H₂O₂ formé dans la solution [47].



Yazici et al. [39] ont indiqué que la vitesse de production de H₂O₂ décroît graduellement avec le pH dans l'intervalle de pH 4-10,5.

Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode calorimétrique et trois méthodes dosimétriques ont été utilisées pour caractériser le sonoréacteur opérant à une fréquence de 300 kHz. L'influence des paramètres opératoires sur les trois dosimétries sonochimique a été étudiée. L'effet de l'addition de CCl₄ sur la dosimétrie KI et celle de Fricke a également été examiné. Les résultats obtenus indiquent que:

- Pour des volumes d'eau compris entre 100 et 400 mL, les puissances acoustiques déterminées par la méthode calorimétrique sont proportionnelles aux puissances électriques délivrées par le générateur. La proportionnalité entre le volume et la puissance acoustique n'est correcte que pour des volumes d'eau de 100 à 300 mL. Au-delà de

300 mL, le volume de la solution irradiée a une influence négative sur la puissance acoustique fournie au réacteur.

- La concentration initiale de KI, la puissance acoustique et le pH sont les principaux paramètres qui jouent un rôle important dans la dosimétrie de KI. La vitesse de production de I_3^- augmente graduellement avec la concentration initiale de KI jusqu'à un palier au-delà de 1 M. L'efficacité sonochimique de production de I_3^- est indépendante du volume. L'accroissement de la puissance acoustique augmente l'activité sonochimique. Les vitesses de production sont plus élevées en milieu acide (pH 1-3), particulièrement à pH 1, et diminuent de pH 1 à 7. Une légère diminution de la vitesse de formation de I_3^- est obtenue dans l'intervalle de pH 7-11. La plus faible vitesse de production est observée à pH 13. La température du liquide n'affecte pas significativement la vitesse de production de I_3^- . L'ajout de CCl_4 accélère notablement la vitesse de formation des ions triiodure.
- La température de la solution et la puissance acoustique sont les paramètres les plus importants qui affectent la dosimétrie de Fricke. L'efficacité sonochimique de la réaction de Fricke est indépendante du volume. La vitesse de production de Fe^{3+} augmente avec la puissance acoustique et la température. L'ajout de CCl_4 accélère la vitesse de formation de Fe^{3+} .
- La puissance acoustique, la température et le pH sont les paramètres opératoires qui affectent la production de H_2O_2 . L'accumulation de H_2O_2 dans la solution augmente avec la puissance acoustique et la température. Les vitesses de formation de H_2O_2 sont presque les mêmes pour des pH compris entre 4 et 9. Les plus faibles vitesses de formation de H_2O_2 ont été observées en milieu très acide (pH 2) et en milieu basique (pH 12).

Références bibliographiques

- [1] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Fracony, A. Benahcene, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
- [2] C. Pétrier, A. Fracony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [3] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [4] C. Pétrier, Y. Jiang, M.F. Lamy, Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 1316-1318.
- [5] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Industrial & Engineering chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.
- [6] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S163-S172.
- [7] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical journal* 80 (2005) 159-164.
- [8] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 (2003) 149-156.
- [9] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Y. Zhao, Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) S91-S95.
- [10] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598.
- [11] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455-461.
- [12] Y. Jiang, C. Pétrier, T.D. Waite, Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 163-168.

- [13] C. Pétrier, B. David, S. Laguian, Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of Atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: preliminary results, *Chemosphere* 32 (1996) 1709-1718.
- [14] 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.
- [15] T. Kimura, T. Sakamoto, J.M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Tkeda, T. Ando, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S157-S161.
- [16] Y. Asakura, T. Nishida, T. Matsuoka, S. Koda, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 244-250.
- [17] 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.
- [18] J.D. Seymour, R.B. Gupta, Oxidation of aqueous pollutants using ultrasounds: salt-induced enhancement, *Industrial & Engineering chemistry Research* 36 (1997) 3453-3457.
- [19] J.D. Seymour, H.C. Wallace, R.B. Gupta, Sonochemical reactions at 640 kHz using an efficient reactor. Oxidation of potassium iodide, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 289-293.
- [20] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) S75-S79.
- [21] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 19-24.
- [22] 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.
- [23] S. Findik, G. Günduz, E. Günduz, Direct sonication of acetic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 203-207.
- [24] O. Hamdaoui. E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [25] M. Dükkanci, G. Günduz, Direct sonication of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.

- [26] M. Gutierrez, A.J. Henglein, Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 3625-3628.
- [27] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. III: dissociation of carbon disulfide, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 49-54.
- [28] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681-4715.
- [29] Y. Jiang, C. Petrier, 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.
- [30] L. Venault, De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'Uranium (U(III)/U(IV)) et de Plutonium (Pu(VI)/Pu(VI)) en solution aqueuse nitrique, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 1997.
- [31] R. Rajan, R. Kumar, K.S. Gandhi, Modelling of sonochemical oxidation of water-KI-CCl₄ system, *Chemical Engineering Science* 53 (1998) 255-271.
- [32] L. Luo, Z. Chen, L. Zhuo, F. Chen, L. Wang, H. Tang, A sensitive spectrophotometric method for determination of carbon tetrachloride with the aid of ultrasonic decolorization of methyl orange, *Analytica Chimica Acta* 588 (2007) 117-122.
- [33] I. Gültekin, G.T. Güyer, N.H. Ince, Sonochemical decay of C.I. Acid Orange 8: effects of CCl₄ and t-butyl alcohol, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 577-581.
- [34] 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.
- [35] J.Z. Sostaric, P. Riesz, Adsorption of surfactants at the gas/solution interface of cavitation bubbles: an ultrasound intensity-independent frequency effect in sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 12537-12548.
- [36] V. Renaudin, N. Gondrexon, P. Boldo, C. Pétrier, A. Bernis, Y. Gonthier, Method for determining the chemically active zones in high-frequency ultrasonic reactor, *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) S81-S85.
- [37] M.H. Lim, S.H. Kim, Y.U. kim, J. Khime, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [38] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, Weinheim, 2002.
- [39] E.Y. Yazici, H. deveci, I. Alp, T. Uslu, Generation of hydrogen peroxide and removal of cyanide from solutions using ultrasonic waves, *Desalination* 216 (2007) 209-221.

- [40] Y. Hu, Z. Zhang, C. Yang, Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solutions by a novel chemiluminescence method, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 665-672.
- [41] P. Kanthale, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonoluminescence, sonochemistry (H_2O_2 yield) and bubble dynamics: frequency and power effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 143-150.
- [42] G. Ienetti, Cavitation threshold dependence on volume, *Acoustica* 24 (1971) 191-196.
- [43] Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Effects of simple volume and frequency on ultrasonic power in solution on sonication, *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998) 2992-2995.
- [44] M.M. Murillo, Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue: application à la réduction de la production de boue, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2004.
- [45] 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.
- [46] W. Z. Tang, *Physicochemical treatment of hazardous wastes*, CRC Press, New York, 2005.
- [47] 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 IV

DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE LA RHODAMINE B EN PHASE AQUEUSE

Introduction

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, du cosmétique, de l'agroalimentaire et notamment dans le textile [1]. Les effluents des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment sont fortement colorés et caractérisés par de grandes variations de pH, des demandes chimiques en oxygène (DCO) élevées et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [2]. De nos jours, il existe plus de 100000 colorants appartenant à diverses classes chimiques avec une production annuelle de 7×10^5 tonnes [1]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales de ces colorants sont perdus durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [1]. Ces effluents doivent donc être traités avant leur décharge finale pour des raisons environnementales et légales.

Les méthodes usuellement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux polluées industrielles sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [2]. Ces méthodes ne peuvent dans la plupart des cas suffire pour éliminer complètement la charge organique contenue dans ces effluents (DCO dure) [2]. De nouvelles techniques ont été alors développées dont le but est d'oxyder les matières organiques non biodégradables. Parmi ces techniques novatrices, les procédés d'oxydation avancés sont particulièrement intéressants.

La sonochimie, une des techniques récentes d'oxydation avancées, basée sur le phénomène de cavitation acoustique a connu un essor considérable dans le traitement des eaux [3]. L'implosion des cavités formées lors du passage d'une onde ultrasonore dans un milieu liquide engendre des conditions extrêmes de température et de pression (une température de 5000 K et une pression de 300 bars [4,5]). Dans ces conditions, les polluants organiques réagissent selon leurs propriétés physiques et chimiques [6]. Les molécules hydrophiles et non volatiles peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles à proximité de la surface de la bulle [6]. Il semble que cette réaction est effectuée au sein de la solution pour une faible concentration en substrat tandis qu'à haute concentration, la réaction est effectuée principalement à la surface de la bulle [3]. Les

composés hydrophobes et plus volatils peuvent entrer dans les bulles de cavitation pour se décomposer [6].

L'objectif principal de ce chapitre est l'étude de la dégradation sonochimique d'un colorant cationique, la Rhodamine B, en solution aqueuse par des ultrasons de haute fréquence (300 kHz). La Rhodamine B a été choisie comme composé modèle, parce qu'elle est très utilisée dans l'industrie du textile. De plus, elle est toxique et non biodégradable (voir chapitre I, paragraphe I.1.3) [7,8]. Les investigations ont porté en premier temps sur l'effet des principaux paramètres expérimentaux à savoir la concentration initiale du colorant, la puissance acoustique, la température, le pH et l'ajout de sels sur la dégradation sonolytique de la Rhodamine B. Dans la deuxième partie, l'influence de l'addition de Fe^0 , Fe(II) , Fe(III) et H_2O_2 sur la dégradation sonochimique de la Rhodamine B a été étudiée. L'influence de la présence de matières organiques dissoutes comme le saccharose, le glucose, le CCl_4 et le tert-butanol sur l'efficacité du traitement sonochimique a aussi été examinée. Enfin, l'abattement de la matière organique de la solution aqueuse de Rhodamine B a été évalué par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

IV.1. Matériel et méthodes

IV.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.

- Rhodamine B (abréviation: RhB; C.I. Basic Violet 10; formule moléculaire: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$; poids moléculaire: 479,02 g/mole): produit de Acros Organics. Les propriétés physiques et chimiques de la Rhodamine B ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le Chapitre I (paragraphe I.1.3).
- Saccharose (grade analytique; formule moléculaire: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; poids moléculaire: 342,3 g/mole): produit de Fluka Biochemika.
- Glucose (grade analytique; formule moléculaire: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; poids moléculaire: 198,17 g/mole): produit de Riedel de Haën.
- Tétrachlorure de carbone (pureté: 99,9 %; formule moléculaire: CCl_4 ; poids moléculaire: 153,82 g/mole): produit de Sigma-Aldrich.
- 2-méthyl-2-propanol (pureté: 99,5%; formule moléculaire: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$; poids moléculaire: 88 g/mole): produit de Sigma-Aldrich.
- Sulfate de sodium (pureté: 99 %; formule moléculaire: Na_2SO_4 ; poids moléculaire: 142,02 g/mole): produit de Riedel de Haën

- Sulfate ferreux (pureté: 99 %; formule moléculaire: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; poids moléculaire: 278,01 g/mole): 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.
- Peroxyde d'hydrogène (pureté: 50 %; formule moléculaire: H_2O_2 ; poids moléculaire: 34 g/mole): produit de Merck.
- Dichromate de potassium (pureté: 99,5 %; formule moléculaire: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; poids moléculaire: 294,18 g/mole): produit de Fluka.
- Sulfate de Mercure (pureté: 99,5 %; formule moléculaire: HgSO_4 ; poids moléculaire: 296,68 g/mole): produit de Merck.
- Sulfate d'Argent (pureté: 99,5 %; formule moléculaire: Ag_2SO_4 ; poids moléculaire: 311,08 g/mole): produit de Sigma.
- Acide sulfurique (pureté 96-98 %; formule moléculaire: H_2SO_4 ; poids moléculaire: 98,08 g/mol): produit de Biochem Chemopharma.
- Sodium hydroxyde (pureté 99%; Formule moléculaire: NaOH ; poids moléculaire: 40 g/mol): produit de Biochem Chemopharma.

IV.1.2. Appareillages

Toutes les expériences de la dégradation sonochimique ont été réalisées dans le réacteur ultrasonore opérant à 300 kHz caractérisé dans le chapitre III. Les puissances acoustiques dissipées dans la solution ont été évaluées par la méthode calorimétrique.

Un bloc chauffant à 150 °C, de 12 postes, a été utilisé pour effectuer les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO).

IV.1.3. Méthodes

Les solutions de Rhodamine B ont été préparées par dissolution du colorant dans de l'eau distillée à la concentration choisie.

Pour déterminer la variation de la longueur d'onde maximale d'absorption de la Rhodamine B en fonction du pH, des balayages spectraux ont été réalisés dans le domaine visible (400-800 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405) sur des solutions de RhB (5 mg/L) de différents pH (1-13). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.1.a.

La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration de la RhB en fonction de l'absorbance (Figure IV.1.b) a été déterminée à pH naturel (~5,3) pour des concentrations en

RhB comprises entre 1 et 10 mg/L. Pour des concentrations supérieures, des dilutions appropriées ont été faites pour déterminer la concentration du colorant au cours de la sonolyse.

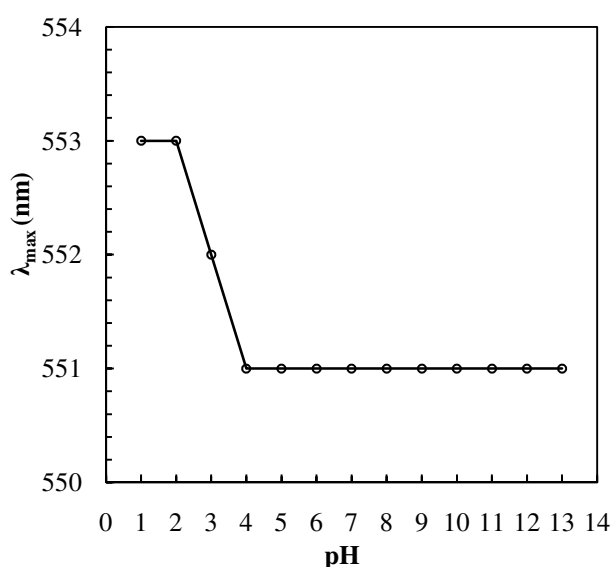


Figure IV.1.a: Variation de λ_{max} de la RhB en fonction du pH.

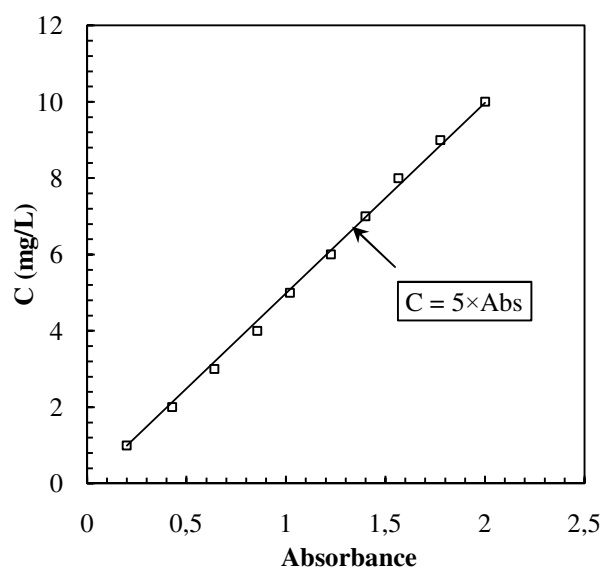


Figure IV.1.b: Courbe d'étalonnage de la RhB en phase aqueuse.

Les expériences de la dégradation sonolytique de la RhB ont été réalisées en utilisant un volume de 300 mL. La température de la solution a été maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe. La concentration de la RhB au cours de la sonolyse a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405). Le pH des solutions de RhB a été ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide sulfurique (H_2SO_4).

La demande chimique en oxygène (DCO) a été déterminée selon la méthode, présentée par Thomas et Mazas [9], utilisant le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) comme oxydant dans un milieu fortement acide (H_2SO_4). L'opération a été effectuée en présence d'un catalyseur d'oxydation (Ag_2SO_4) et en présence d'un complexant des ions Cl^- (l'ion Hg^{2+}). 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.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du traitement ultrasonore, des solutions de RhB à différentes concentrations (0,5-80 mg/L) ont été irradiées à pH 5,3. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure IV.2.a. D'après cette figure, l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration initiale de RhB augmente, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [4,10-12]. Pour une concentration initiale de 0,5 mg/L, l'élimination complète du colorant est achevée après 80 minutes d'irradiation alors que des rendements d'élimination de 98, 93,7, 91,3, 84,5, 76 et 57,5 % sont atteints pour des concentrations initiales en RhB de 1, 5, 10, 20, 40 et 80 mg/L respectivement.

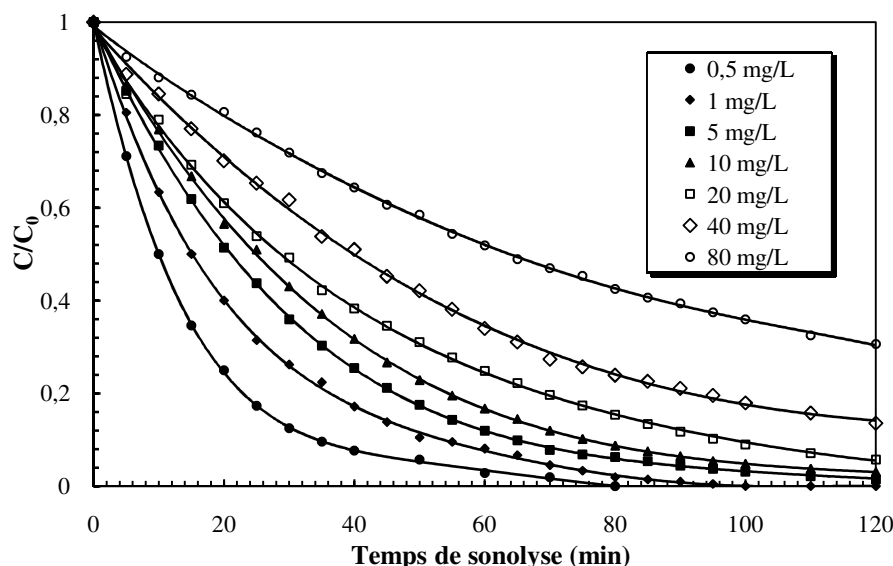


Figure IV.2.a: Effet de la concentration initiale de RhB sur la cinétique de dégradation (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5\text{-}80 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Sous l'action d'un champ acoustique, la Rhodamine B, qui présente une solubilité très élevée dans l'eau (34 g/L), montre le comportement caractéristique d'une molécule non volatile. Du fait de sa non volatilité, la RhB n'entre pas dans la bulle de cavitation. La molécule est dégradée à surface de la bulle et au sein de la solution par les radicaux HO^\bullet éjectés de la bulle de cavitation [10].

La diminution graduelle des taux de dégradation avec la concentration initiale de RhB peut être expliquée par des réactions de compétition entre les molécules du colorant et celles des intermédiaires formés durant le processus de la sonolyse [13]. Les molécules du colorant ainsi que les produits intermédiaires formés vont entrer en compétition pour réagir avec les radicaux

HO^\bullet à l'interface des bulles de cavitation et au sein de la solution. La quantité de produits intermédiaires de dégradation formés est proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Ainsi, la diminution de l'efficacité de dégradation est probablement la conséquence directe de l'augmentation de cet effet compétitif avec la concentration initiale de RhB [13].

La variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale de RhB est présentée sur la Figure IV.2.b. D'après cette figure, il apparaît clairement que la dégradation ne suit pas une cinétique de pseudo-premier ordre comme il est généralement rapporté dans la littérature. Il est également possible de noter que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale jusqu'à un palier (1,57 mg/L min) au-delà de 300 mg/L de RhB.

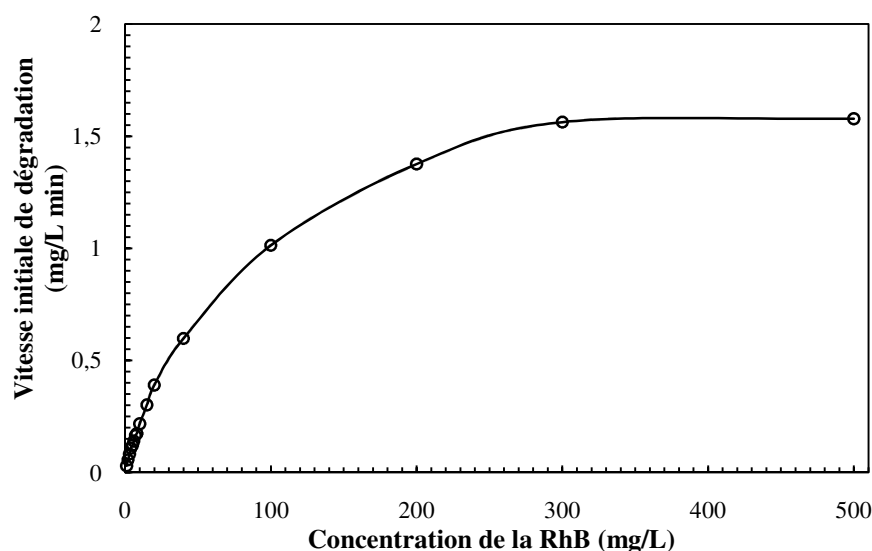


Figure IV.2.b: Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale de RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5\text{-}500 \text{ mg/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}: 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Pour des conditions ultrasonores identiques, la vitesse initiale de dégradation est fortement sensible à deux principaux paramètres: la quantité de radicaux HO^\bullet générés et la concentration des molécules du colorant à la surface de la bulle de cavitation [14,15].

A la surface de la bulle, la concentration des radicaux hydroxyles est maximale [16,17]. Pour des faibles concentrations en colorant, une partie considérable de ces radicaux se combinent pour former le H_2O_2 et la dégradation de la RhB est effectuée loin de la surface de la bulle où la concentration des radicaux HO^\bullet est plus faible car seulement environ 10 % des radicaux HO^\bullet générés dans la bulle peuvent diffuser dans la solution [18]. Ceci conduit à une faible probabilité d'attaque des molécules de RhB par les radicaux HO^\bullet , ce qui se traduit ainsi par de faibles

vitesse initiale de dégradation [18,19]. En augmentant la concentration initiale de RhB, la proportion des radicaux HO^\bullet piégés par les molécules de RhB augmente et la concentration de H_2O_2 généré dans la solution diminue. La dégradation de la RhB est effectuée dans ce cas à l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. Lorsque la concentration de la RhB atteint une valeur telle qu'il y a saturation de la surface de la bulle par les molécules de RhB (il semble ici que cette valeur est de 300 mg/L), l'efficacité de la réaction des radicaux HO^\bullet avec les molécules de RhB devient constante et tout accroissement ultérieur de la concentration initiale du colorant est alors sans effet sur la vitesse initiale de dégradation.

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Pétrier et al. [3] 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. [14] 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. [15] qui ont étudié la dégradation du bisphénol A à 300 kHz et 80 W.

V.2.2. Effet de la puissance acoustique

L'oxydation sonolytique de la RhB (5 mg/L) en solution aqueuse a été effectuée à différentes puissances acoustiques (13,6-25,5). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.3.

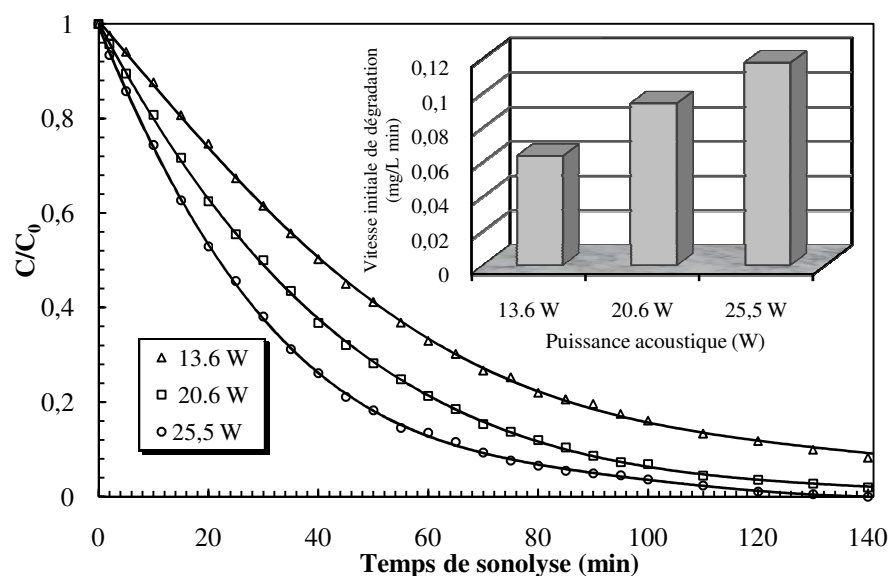


Figure IV.3: Effet de la puissance acoustique sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$).

L'examen de la Figure IV.3 montre que la destruction ultrasonore de la RhB augmente avec la puissance acoustique. À 13,6 W, l'élimination complète du colorant nécessite

280 minutes alors qu'à 20,6 et 25,5 W, elle ne nécessite que 170 et 140 minutes respectivement. On peut également voir sur la Figure IV.3 que la vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de 1,9 lorsque la puissance acoustique passe de 13,6 à 25,5 W.

L'accélération de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la puissance acoustique peut s'expliquer par l'intensité ultrasonore. L'intensité ultrasonore est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante [20]. Lorsque la puissance augmente, l'intensité augmente aussi. L'augmentation de l'intensité permet d'augmenter l'amplitude acoustique [20]. La durée de l'implosion, la température et la pression générées augmentent avec l'amplitude, et les implosions seront d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée [20]. Il en résulte une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion lorsque l'intensité augmente [20]. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées.

Une grande énergie calorimétrique est transmise à la solution lorsque la puissance augmente [21]. 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 [20,22]. Ces radicaux vont réagir avec les molécules de RhB, et la vitesse de cette réaction se trouve accélérée lorsque la puissance acoustique augmente.

L'abaissement du seuil de cavitation avec l'augmentation de la puissance acoustique est un autre facteur qui facilite la cavitation et améliore la qualité d'effondrement des bulles de cavitation [20].

A 516 kHz, Hamdaoui et Naffrechoux [21] ont montré que la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol croît avec la puissance acoustique jusqu'à 38,3 W. Torres et al. [15] ont indiqué à 300 kHz que la vitesse initiale de dégradation du bisphenol A est proportionnelle à la puissance ultrasonore dans l'intervalle 20 à 80 W. Des résultats similaires ont été obtenus par Dükkanci et Gündüz [20].

V.2.3. Effet du pH

La dégradation ultrasonore de la RhB (5 mg/L) à 25 °C et à une puissance ultrasonore de 60 W a été examinée à différents pH (1-13). La Figure IV.4 illustre l'effet du pH sur la vitesse initiale de dégradation. Les résultats de cette figure indiquent que les vitesses de dégradation sont plus élevées en milieu acide (pH 1-3) que pour des pH compris entre 4 et 10. Les vitesses de dégradation diminuent de pH 1 à 4, et il n'y a presque aucun changement de vitesse dans la gamme de pH de 6 à 8. La plus faible vitesse de dégradation est observée à pH 10. Des vitesses

de dégradation élevées sont obtenues en milieu fortement basique (pH 11-13). Un profil similaire de vitesse initiale de dégradation en fonction du pH a été obtenu par Ghodbane et Hamdaoui [18] lors du traitement de l'Acid Blue 25 par des ultrasons de très haute fréquence (1700 kHz et 14 W).

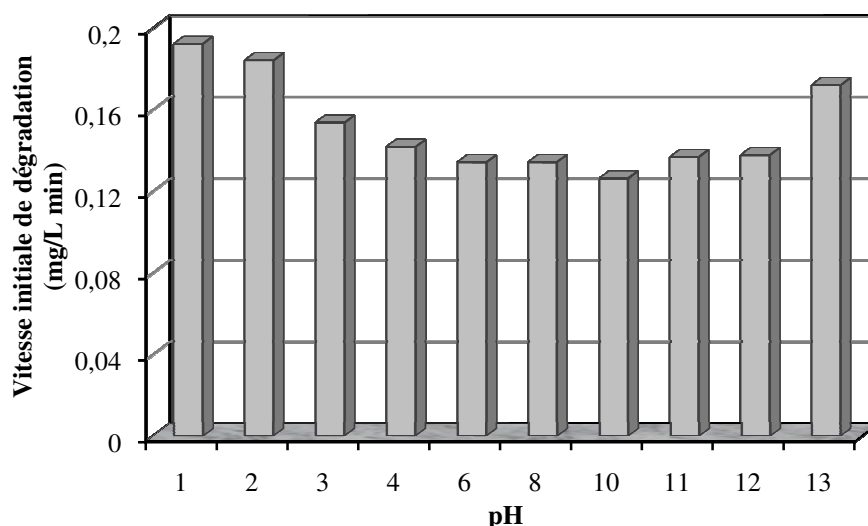


Figure IV.4: Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction du pH (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 1-13; $f = 300 \text{ kHz}$, $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Dans le domaine du traitement des eaux, le pH apporte une modification dans le degré d'ionisation de la molécule organique qui se présente sous différentes formes en fonction de ses fonctions ionisables. La RhB porte une fonction acide carboxylique ayant un $pK_a = 3,7$. Si le milieu se caractérise par un pH inférieur à cette valeur, la forme cationique de la RhB (RhB^+) est prédominante alors que sa forme zwitterionique (RhB^\pm) est majoritaire pour des pH supérieurs à 3,7 (Figure IV.5) [23].

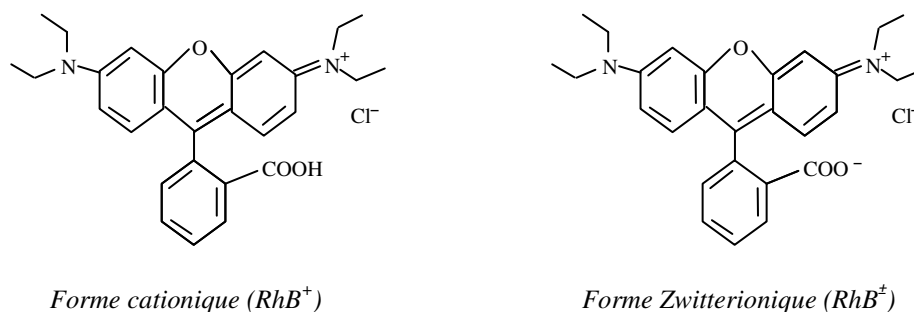


Figure IV.5: Formes de la RhB en solution aqueuse ($pK_a = 3,7$) [23].

L'accélération des vitesses de dégradation en milieu acide (pH 1-3) est probablement due à la protonation du site fonctionnel $-\text{COOH}$, ce qui améliore l'hydrophobicité des molécules de

RhB et facilite par la suite leur accumulation à la surface de la bulle de cavitation où la concentration des radicaux hydroxyles est maximale [10,16]. Lorsque le pH augmente (4-10), la forme zwitterionique de la RhB (RhB^{\pm}) est majoritaire dans la solution ($\text{pH} > \text{pKa}$). Cette forme zwitterionique de la RhB est plus hydrophile que sa forme cationique et elle n'a pas une tendance à s'accumuler à la surface de la bulle. Il en résulte que la dégradation de la RhB aura lieu loin de l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est plus faible car seulement 10% des radicaux HO^{\bullet} générés dans la bulle peuvent être éjectés dans la solution [18]. Par conséquent, la vitesse de dégradation de la RhB est faible dans l'intervalle de pH 4-10. De plus, la décroissance de la destruction sonochimique de la RhB pour des pH compris entre 4 et 10 coïncide exactement avec des vitesses maximales de production de H_2O_2 dans l'eau (voir le Chapitre III, paragraphe III.2.4.1.d), ce qui confirme qu'un très grand nombre de radicaux HO^{\bullet} se combinent à la surface de la bulle dans cette région de pH.

En milieu acide, les vitesses initiales de dégradation sont aux environs de 15% de celles de la production de H_2O_2 dans l'eau pure alors que pour des pH compris entre 4 et 10, le rendement est aux environs de 10 % seulement. Ces résultats montrent que l'efficacité de la capture des radicaux HO^{\bullet} par les molécules de RhB est plus importante en milieu acide, ce qui se traduit par des vitesses de dégradation plus élevées.

L'accélération des vitesses de dégradation en milieu fortement basique (pH 11-13) est due au changement des propriétés hydrophiles de la RhB dans cette zone de pH.

Ince et al. [16] ont montré à 300 kHz que les vitesses de dégradation de deux colorants aryl-azo-naphthol sont inversement proportionnelles au pH dans l'intervalle 3 à 9,5. Guo et al. [24] ont souligné que l'efficacité de dégradation du 2,4-dinitrophenol diminue avec le pH. Wang et al. [4] 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.

V.2.4. Effet de la température

La dégradation sonolytique de la RhB (5 mg/L) à 300 kHz et 60 W a été réalisée pour des températures allant de 25 à 55 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.6. Cette figure montre clairement que l'enlèvement sonochimique de la RhB croît avec l'élévation de la température. Au bout de 30 minutes d'irradiation, un taux de dégradation de 90% est atteint pour une température de 55 °C soit 1,5 fois plus grand que la valeur du taux atteinte pour une température de 25 °C. La Figure IV.6 montre également que la vitesse initiale de dégradation augmente par un facteur de 1,8 lorsque la température s'élève de 25 à 55 °C.

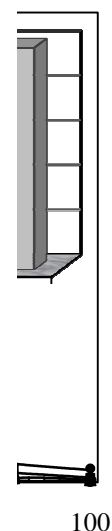


Figure IV.6: Effet de la température sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25\text{-}55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}: 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

En général, la température de la solution affecte la viscosité, la solubilité des gaz, la tension superficielle et la tension de vapeur. Par exemple, lorsque la température augmente, la tension de vapeur du liquide augmente et la concentration en gaz dissous diminue, la proportion de vapeur diffusant dans la bulle augmente et conduit à un amortissement de l'implosion des bulles de cavitation, donc l'efficacité des ultrasons diminue [25]. D'autre part, l'augmentation de la température de la solution permet d'abaisser la viscosité et/ou la tension de surface engendrant une diminution du seuil de cavitation, ce qui se traduit par une augmentation du nombre de bulles de cavitation et donc de la vitesse de production des radicaux hydroxyles [26].

L'ensemble des considérations exposées ci-dessus met en évidence un effet complexe de la température sur l'efficacité des réactions sonochimiques. Dans ce travail, il ressort de la Figure IV.6 que l'élévation de la température augmente le nombre de bulles de cavitation et ainsi la vitesse de production des radicaux HO^\bullet via l'abaissement du seuil de cavitation. De plus, l'élévation de la température facilite le transfert des différentes espèces dans solution, ce qui accélère la vitesse de diffusion des molécules de RhB de la solution vers la surface de la bulle où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée. En conclusion, la vitesse de dégradation augmente avec l'élévation de la température dans l'intervalle 25 à 55 °C.

Behnajady et al. [27] ont indiqué à 35 kHz que la vitesse de dégradation du vert de Malachite est proportionnelle à la température dans l'intervalle 21 à 34 °C. A 500 kHz, Jiang et al. [14] ont montré que la vitesse initiale de dégradation du 4-chlorophénol augmente graduellement avec la température jusqu'à un maximum à 40 °C. Récemment, Ghodbane et

Hamdaoui [18] ont trouvé que la vitesse initiale de dégradation de l'Acid Blue 25" augmente avec l'élévation de la température jusqu'à 55 °C.

V.2.5. Effet de l'addition de sels

Comme les rejets industriels peuvent contenir une quantité importante en sels, il est important d'étudier l'impact de la présence de ces sels sur l'efficacité du traitement ultrasonore. Dans notre étude, l'influence de l'addition de Na_2SO_4 (0,05-5 g/L) sur la dégradation sonolytique de la RhB (5 mg/L) en solution aqueuse a été examinée. La Figure IV.7.a présente l'effet de l'addition de Na_2SO_4 sur la vitesse initiale de dégradation de la RhB.

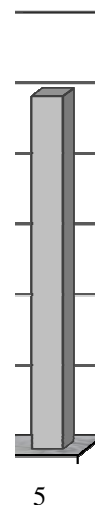


Figure IV.7.a: Effet de Na_2SO_4 sur dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}: 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Les résultats de la Figure IV.7.a montrent que la vitesse de dégradation augmente légèrement avec la concentration du sel jusqu'à un maximum à 2 g/L. Toute addition ultérieure de Na_2SO_4 fait diminuer la destruction ultrasonore du colorant, mais la vitesse de dégradation reste toujours supérieure à celle obtenue en l'absence de sel. Il existe donc un optimum de concentration en Na_2SO_4 pour améliorer la vitesse de dégradation. L'addition de sel à la solution pousse les molécules de RhB de la solution vers l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux HO^\bullet est élevée [18,28]. La présence de sel permet d'augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la solution et diminue la tension de vapeur du liquide [20]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse de production des radicaux hydroxyles. Un excès de Na_2SO_4 dans la solution peut interférer avec l'introduction des ultrasons dans la solution ce qui diminue la vitesse de dégradation [20].

L'étude menée sur l'influence de l'ajout de sel sur l'élimination du colorant a été complétée par des expériences de dégradation en utilisant des matrices naturelles complexes. L'oxydation sonochimique de la RhB (5 mg/L) a été étudiée dans une eau de source et dans l'eau de mer. Les principales caractéristiques de l'eau de source sont: pH 7,5, $\text{Ca}^{2+} = 103 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 34 \text{ mg/L}$, $\text{Na}^+ = 26 \text{ mg/L}$, $\text{K}^+ = 1,5 \text{ mg/L}$, $\text{Cl}^- = 80 \text{ mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 75 \text{ mg/L}$, $\text{HCO}_3^- = 290 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^- < 50 \text{ mg/L}$. Les résultats obtenus (Figure IV.7.b) ne montrent aucune différence significative entre la dégradation de la RhB dans les eaux naturelles et celle observée dans l'eau distillée, ce qui montre une sélectivité du traitement ultrasonore vis-à-vis des molécules de RhB mêmes en présence de matrices naturelles complexes.

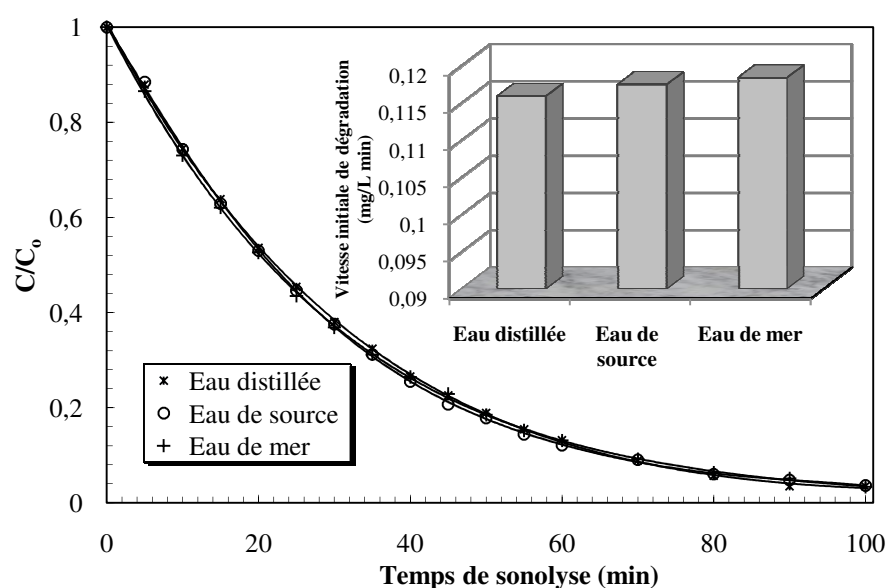


Figure IV.7.b: Dégradation de la RhB à pH 8 dans l'eau distillée et l'eau de mer et à pH 7,5 dans l'eau de source (conditions: $V = 300 \text{ mg/L}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

V.2.6. Effet de l'addition du fer

Comme les radicaux hydroxyles générés par irradiation ultrasonore sont les espèces responsables de la dégradation des polluants non volatils, il est possible que l'utilisation de quelques catalyseurs tels que le fer élémentaire, le fer bivalent et le fer trivalent en milieu acide peut produire un excès de radicaux HO^\bullet via leur action catalytique avec le H_2O_2 généré par ultrasons. L'ajout de fer pourrait donc accélérer la dégradation sonolytique de la RhB. Afin de vérifier cette hypothèse, l'effet de l'addition de 1 à 10 mg/L de Fe^0 , Fe(II) et Fe(III) sur la dégradation sonochimique de la RhB a été examiné. Toutes ces expériences ont été réalisées à pH 3 pour éviter la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes. Les vitesses initiales de dégradation en fonction des concentrations de Fe^0 , Fe(II) et Fe(III) sont présentées sur la Figure IV.8. Effectivement, et en accord avec les résultats de la littérature [29-32], l'addition du fer

améliore la vitesse de destruction de la RhB (Figure IV.8). L'effet accélérant du fer sur la vitesse de dégradation suit l'ordre: Fe(II) > Fe(III) > Fe⁰.

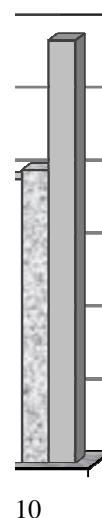
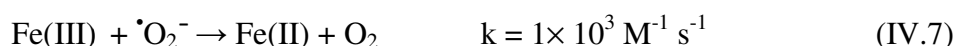
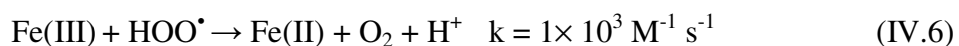
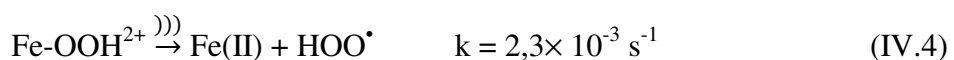


Figure IV.8: Effet de l'addition du fer (Fe⁰, Fe(II) et Fe(III)) sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: V = 300 mL; C₀ = 5 mg/L; T = 25 ± 2 °C; pH: 3; f = 300 kHz; P_{elec} = 60 W).

L'accélération de la dégradation par l'addition de Fe(II) et Fe(III) est due à la décomposition catalytique de H₂O₂ qui génère des radicaux hydroxyles par les procédés Fenton (Fe(II)/H₂O₂) et Fenton-like (Fe(III)/H₂O₂) (Réactions IV.1 à IV.7) [29, 30,33,34].



L'amélioration de la vitesse de dégradation par l'addition de Fe⁰ peut être attribuée à l'effet du fer solide sur la cavitation, à son effet catalytique sur le H₂O₂ et à l'adsorption de la RhB sur les particules solides de Fe⁰ [31,32,35]. L'effet du fer solide est basé sur le fait que la présence des microparticules solides de Fe⁰ dans la solution fournit des nucléi additionnels nécessaire à la formation des cavités, ce qui accroît les effets de la cavitation et accélère par la suite la vitesse de production des radicaux hydroxyles [31,32]. Le Fe⁰ peut s'oxyder en milieu acide en Fe²⁺

(Réactions IV.8 et IV.9) [31,32], et ce dernier va réagir avec le H_2O_2 selon la réaction de Fenton (Réaction IV.1) [32]. De plus, le Fe^0 est capable de réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} (Réaction IV.10) [32], ce qui améliore la production de HO^\bullet .



L'adsorption des molécules de RhB sur les particules solides de Fe^0 est un autre processus d'élimination qui peut être amélioré en présence des irradiations ultrasonores via l'amélioration du transfert de matière induit par les effets hydrodynamiques des ultrasons [31]. De plus, les microjets et les ondes de choc produits par la cavitation acoustique peuvent perturber ou modifier la structure des particules solides de Fe^0 , ce qui mène à une capacité d'adsorption plus élevée [31].

En présence de Fe(II), la vitesse de dégradation augmente avec la concentration de Fe(II) jusqu'à un maximum à 5 mg/L. Aucune autre amélioration de la destruction sonolytique est observée pour des concentrations en Fe(II) supérieures à 5 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 IV.2) [18].

En présence de Fe(III), une vitesse maximale de dégradation est observée pour une concentration en Fe(III) de 7 mg/L. Pour des concentrations plus élevées en Fe(III), le Fe(II) formé par décomposition sono-induite du complexe Fe-OOH^{2+} (Réaction IV.4) et également par les réactions IV. 6 et IV. 7 peut devenir en excès dans la solution par rapport à l' H_2O_2 , ce qui diminue, d'une part, la production des radicaux hydroxyles à partir de la réaction de Fenton (Réaction IV.1) et, d'autre part, inhibe la décomposition ultrasonore du colorant en piégeant les radicaux HO^\bullet (Réaction IV.2).

IV.2.7. Effet de l'addition de H_2O_2

Afin d'étudier l'influence de l'addition de H_2O_2 sur la dégradation sonolytique de la RhB (5 mg/L), une série d'expériences a été effectuée à pH 3 pour des concentrations en H_2O_2 comprises entre 0,05 et 1 g/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.9.

D'autre part, pour évaluer l'effet de H_2O_2 seul sur la destruction de la RhB, des expériences de dégradation réalisées dans les mêmes conditions qu'en présence d'ultrasons ont montré que l'addition de H_2O_2 jusqu'à 1 g/L n'a pratiquement aucun effet sur la dégradation de la RhB en l'absence d'ultrasons.

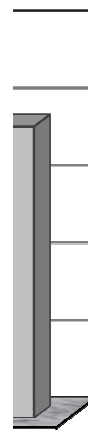
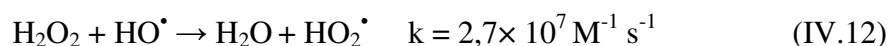


Figure IV.9: Effet de l'ajout de H_2O_2 sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH 3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

La Figure IV.9 montre une amélioration significative de la vitesse de dégradation en présence de H_2O_2 , particulièrement lorsque il est ajouté à faibles concentrations (0,05 à 0,2 g/L). Cette amélioration de la dégradation du colorant est due à la décomposition des molécules de H_2O_2 par ultrasons (Réaction IV.11) produisant un excès de radicaux HO^\bullet [18,36].



Le fait que l'addition de H_2O_2 améliore la vitesse de dégradation du colorant via la production d'un excès de radicaux HO^\bullet , il est possible de conclure que l'attaque par les radicaux libres est le mécanisme qui contrôle la dégradation sonochimique de la RhB en solution aqueuse. Les vitesses initiales de dégradation augmentent 1,33, 1,42, 1,26 et 1,2 fois par l'ajout de 0,05, 0,1, 0,5 et 1 g/L de H_2O_2 respectivement. Une élévation de la concentration de H_2O_2 de 0,1 à 1 g/L entraîne une diminution de la vitesse de destruction de la RhB. Ceci est dû au fait qu'un excès de peroxyde d'hydrogène peut se comporter comme un piègeur des radicaux HO^\bullet (Réaction IV.12) et provoque un ralentissement de la dégradation sonolytique du colorant [10].



Guo et al. [24] ont montré à 20 kHz que la vitesse de dégradation du 2,4-dinitrophenol augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 jusqu'à 800 mg/L. Drijvers et al. [37] ont observé une augmentation de l'efficacité de dégradation du 2-chlorophénol en présence de H_2O_2 . Chemat et al. [38] et Ghodbane et Hamdaoui [18] ont souligné la présence d'une dose optimale de H_2O_2 au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène devient lui-même un piègeur des radicaux hydroxyles et provoque une diminution de l'efficacité du traitement ultrasonore.

IV.2.8. Effet de l'addition de saccharose et de glucose

La dégradation sonolytique de la RhB en solution aqueuse a été examinée en présence de quelques compétiteurs organiques tels que le saccharose (solubilité dans l'eau : $2,1 \times 10^3$ g/L, K_{OW} : 2×10^{-4} , Constante d'Henry : $4,4 \times 10^{-22}$ atm m³/mole) et le glucose (solubilité dans l'eau : $0,661 \times 10^3$ g/L, K_{OW} : $1,5 \times 10^{-3}$, Constante d'Henry : $4,28 \times 10^{-20}$ atm m³/mole). L'effet de l'ajout de 0,05 à 5 g/L de saccharose et de glucose sur la vitesse initiale de dégradation de la RhB (5 mg/L) est présenté sur la Figure IV. 10.

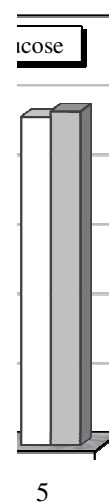


Figure IV.10: Effet de l'ajout de saccharose et de glucose sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300$ mL; $C_0 = 5$ mg/L; $T = 25 \pm 2$ °C; pH 5,3; $f = 300$ kHz; $P_{elec} = 60$ W).

La Figure IV.10 montre une légère diminution de la vitesse de dégradation en présence de saccharose et de glucose. La présence d'une forte concentration (5 g/L) de saccharose ou de glucose dans la solution n'amène qu'à une faible réduction de la vitesse initiale de dégradation (18%). La faible diminution dans le degré d'élimination de la RhB avec l'augmentation de la dose de saccharose et de glucose dans la solution indique clairement que la RhB se dégrade principalement à l'interface bulle/solution par les radicaux hydroxyles.

IV.1.9. Effet de l'addition de CCl₄

La dégradation sonochimique de la RhB (5 mg/L) en solution aqueuse a été étudiée en présence de différentes concentrations de CCl₄ (50-200 mg/L). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.11. Cette figure montre qu'une amélioration significative de la dégradation est observée en présence de CCl₄. En l'absence de CCl₄, l'enlèvement total du colorant nécessite 140 minutes, alors qu'en présence de 50, 100 et 200 mg/L de CCl₄, la décoloration complète de la solution ne nécessite que 90, 40 et 5 minutes respectivement. On

peut également voir sur la Figure IV.11 que la vitesse de destruction augmente avec la concentration de CCl_4 . Les vitesses initiales de dégradation deviennent 2,4, 4,6 et 21 fois plus grandes par l'addition de 50, 100 et 200 mg/L de CCl_4 respectivement.

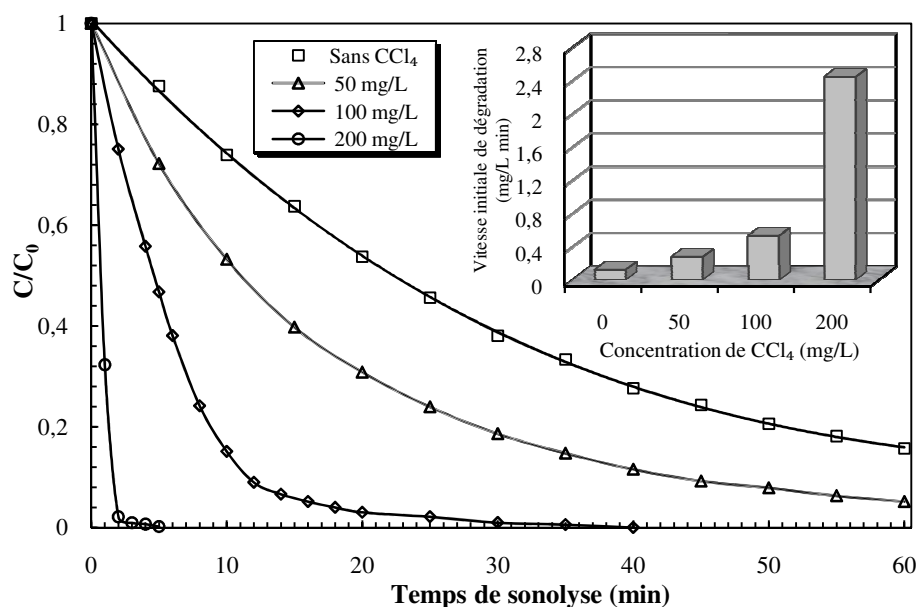
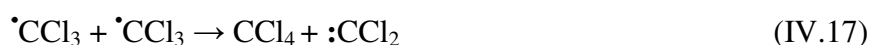


Figure IV.11: Effet de l'ajout de CCl_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300$ mL; $C_0 = 5$ mg/L; $T = 25 \pm 2$ °C; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300$ kHz; $P_{\text{elec}} = 60$ W).

L'amélioration de la destruction sonochimique de la RhB par l'addition de CCl_4 est due à la dégradation pyrolytique de ce dernier dans les bulles de cavitation, ce qui mène à la production de divers oxydants tels que $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CCl}_3$, $:\text{CCl}_2$, Cl_2 et HClO (Réactions IV.13.à IV.21) qui peuvent réagir avec les molécules du colorant et accélèrent la vitesse de dégradation [1,39].

La réaction des atomes d'hydrogène $\text{H}\cdot$ avec le CCl_4 (Réaction IV.16, $k = 3,8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dans la bulle de cavitation est un autre facteur qui permet de réduire la probabilité de leur combinaison avec les radicaux $\text{HO}\cdot$ ($k_{\text{H-OH}} = 4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [39], ce qui entraîne une augmentation de la concentration des radicaux $\text{HO}\cdot$ à l'interface bulle/solution où se passe la dégradation de la RhB. La chimie de CCl_4 sous irradiation ultrasonore est très compliquée, mais elle peut être simplifiée dans la série de réactions suivantes [6]:





Il est important de rappeler que l'effet intensifiant de CCl_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB a été confirmé par les dosimétries KI et de Fricke (Chapitre III, paragraphes III.2.2.2 et III.3.2.3).

Wang et al. [40] ont étudié la dégradation sonochimique du méthyle orange à 20 kHz. Ils ont souligné qu'une intensification de la vitesse de décoloration est observée en présence de CCl_4 . Ghodbane et Hamdaoui [1] ont rapporté que la vitesse de dégradation de l'Acid Blue 25 en présence de 399 mg/L de CCl_4 est 106 fois plus grande que celle obtenue en absence de CCl_4 . Gültaken et al. [39] ont mentionné que la vitesse de dégradation de l'Acid orange 8 croît avec la concentration de CCl_4 jusqu'à 123,2 mg/L.

IV.2.10. Effet d'une saturation en air

Pour évaluer l'effet de la saturation en air sur la dégradation sonochimique de la RhB, 300 mL d'une solution aqueuse de RhB (5 mg/L) ont été saturés en air pendant 20 minutes avant de les exposer à l'irradiation ultrasonore (300 kHz, 60 W). Les résultats obtenus (Figure IV.12) permettent de montrer que la dégradation de la RhB est améliorée lorsque la solution du colorant est saturée en air. La Figure IV.12 montre également que la vitesse initiale de dégradation de la RhB augmente par un facteur de 1,25 lorsque la solution du colorant est pré-saturée en air.

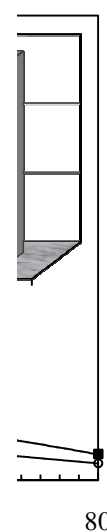
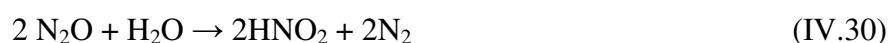


Figure IV.12: Effet d'une saturation en air sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Outre le fait qu'il est bien connu que la saturation du mélange réactionnel par barbotage d'un gaz induit la préexistence dans le milieu de bulles microscopiques qui vont favoriser la formation rapide des bulles de cavitation [41], une pré-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^\bullet , O) qui participent activement à l'oxydation du colorant [42]. De plus, la réaction de l'oxygène avec l'azote permet de générer en plus de l'acide nitrique, des espèces radicalaires actives tels que HO^\bullet , $\text{}^\bullet\text{NO}_2$ et $\text{}^\bullet\text{NO}_3$ qui peuvent également accélérer le processus d'oxydation sonochimique [25,32]. L'ensemble des réactions généralement admises pour rendre compte de la formation de ces espèces réactives sont présentées ci-dessous [25,42]:



IV.2.11. Effet de l'addition de tert-butanol

Afin de confirmer que le mécanisme de dégradation de la RhB est dû à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles générés par l'irradiation ultrasonore, la dégradation sonolytique de la RhB en présence de tert-butanol, connu comme étant un piègeur efficace des radicaux hydroxyles (Réaction IV.35) [21,43], a été examinée. Le tert-butanol est capable de piéger les radicaux hydroxyles dans la bulle et les empêche d'être accumulés à la surface de la bulle de cavitation [43]. La dégradation de la RhB en présence de différentes concentrations en tert-butanol est illustrée sur la Figure IV.13.

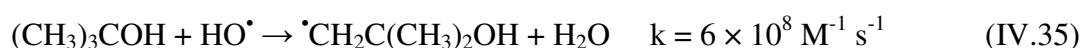




Figure IV.13: Effet de l'ajout de tert-butanol sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH } 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Contrairement à ce qu'on attendait, la présence de tert-butanol à faibles concentrations (7 et 20 mg/L) accélère la vitesse de dégradation (Figure IV.13). Ceci peut être attribué, d'une part, à la faible dose d'alcool pour laquelle la compétition aux radicaux hydroxyles est improbable et, d'autre part, à la décomposition rapide de l'additif pour produire les radicaux méthyles ($\cdot\text{CH}_3$) qui sont les principaux produits de la décomposition pyrolytique du tert-butanol dans la bulle de cavitation [43]. Ces radicaux méthyles, réactifs vis-à-vis de la matière organique, peuvent contribuer à la dégradation des molécules de RhB. De plus, le tert-butanol, un surfactant, peut réduire la tension de surface du liquide et ainsi le seuil de cavitation, ce qui facilite la génération des bulles de cavitation et donc facilite la production des radicaux HO^\bullet [44]. La dégradation de la RhB est efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol à fortes concentrations (250-2500 mg/L). L'efficacité de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration de tert-butanol dans la solution traduisant ainsi une forte compétition entre les molécules du colorant et le tert-butanol à la surface de la cavité.

Un autre facteur qui affecte la vitesse de dégradation de la RhB est la formation de sous-produits volatils de la dégradation du tert-butanol [44]. De tels sous produits s'accumulent à l'intérieur de la bulle de cavitation et consomment l'énergie accumulée dans la bulle durant sa phase de croissance en diminuant ainsi la température de l'implosion [21]. Une faible température d'effondrement génère une faible quantité de radicaux HO^\bullet d'où la faible vitesse de dégradation.

Les résultats de ce travail confirment que le mécanisme de destruction sonochimique de la RhB est une oxydation par les radicaux hydroxyles.

Hamdaoui et al. [45] ont indiqué que la dégradation du 4-chlorophénol à 800 et 1660 kHz est presque totalement inhibée en présence de 10 % de tert-butanol. De même, Hamdaoui et Naffrechoux [21] ont montré que la dégradation du 4-chlorophénol à 516 kHz est efficacement inhibée, mais pas complètement, en présence de tert-butanol. Nagata et al. [46] ont mentionné que le degré d'inhibition du tert-butanol sur la dégradation du 3-chlorophénol croît avec la concentration de l'alcool dans la solution. D'autres résultats similaires ont été rapportés par Gültekin et Ince [47] qui ont étudié la dégradation ultrasonore du bisphénol A à 300 kHz.

IV.2.12. Abattement de la DCO

Pour pouvoir vérifier s'il y a oxydation complète de la molécule de départ (la Rhodamine B), 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. L'évolution de la concentration du composé initial ainsi que la DCO d'une solution aqueuse de RhB (5 mg/L) au cours du traitement sonochimique sont présentées sur la Figure IV.14.

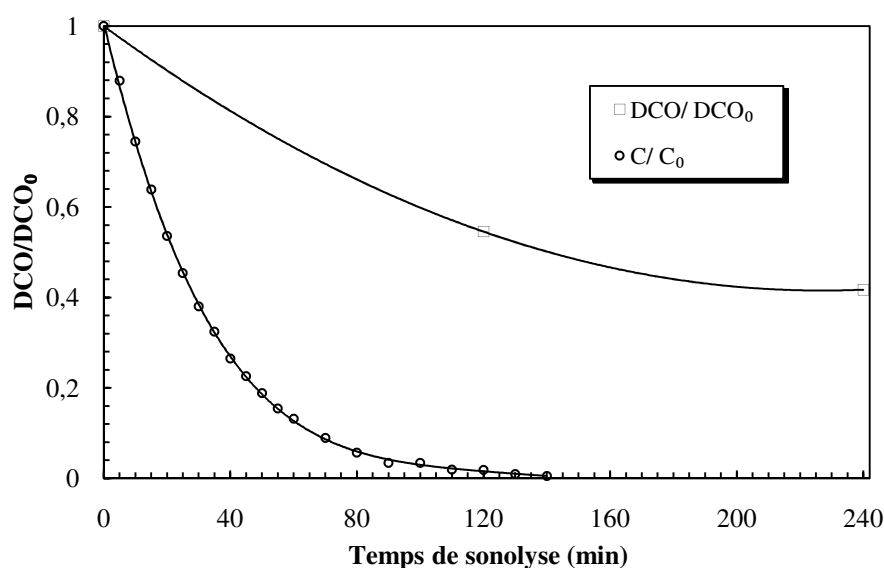


Figure IV.14: Dégradation et évolution de la DCO d'une solution de RhB sous irradiation ultrasonore (condition: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Les résultats de la Figure IV.14 montrent clairement que l'action des ultrasons, si elle élimine complètement la RhB après 140 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). Des rendements d'oxydation relativement faibles de l'ordre de 45 et 58 % sont atteints après 120 et 240 minutes de sonolyse respectivement. Ces résultats soulignent

le fait que les produits de dégradation de la RhB sont récalcitrants aux traitements sonochimiques. La possibilité de la formation d'intermédiaires hydroxylés [10,48] de caractère plus hydrophile que la RhB 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 HO[•] par un composé organique est contrôlée par l'hydrophobicité de ce composé dans la solution [36,49]. Ainsi, la faible élimination de la DCO lors du traitement ultrasonore de la RhB peut être expliquée par la formation de produits hydrophiles qui séjournent dans la phase aqueuse et ne s'accumulent pas à la surface de la bulle.

Les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec ceux de Behnajady et al. [10] qui ont rapporté dans leur étude sur la dégradation ultrasonore (35 kHz et 170 W) de la RhB (5 mg/L) qu'une longue durée d'irradiation ne permet pas d'éliminer complètement la charge organique de la solution (la DCO).

Conclusion

Ce travail démontre l'efficacité des ultrasons à 300 kHz vis-à-vis du traitement des eaux contaminées par la Rhodamine B (RhB). Cette étude montre que la dégradation sonolytique de la RhB est due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles. Il a été constaté que la vitesse initiale de dégradation augmente graduellement avec la concentration initiale du colorant jusqu'à un palier au-delà de 300 mg/L. La vitesse de dégradation est sensiblement affectée par la puissance acoustique, la température et le pH. Il existe un optimum de concentration en Na₂SO₄ pour améliorer le degré d'élimination du colorant. Les expériences menées dans les eaux naturelles ne montrent aucune différence significative entre la dégradation dans l'eau de source et l'eau de mer et celle obtenue dans de l'eau distillée. L'addition de fer améliore la dégradation de la RhB. L'effet accélérateur du fer sur la dégradation sonolytique de la RhB suit l'ordre: Fe(II) > Fe(III) > Fe⁰. L'amélioration de la dégradation par l'addition de Fe(II) et Fe(III) est due à la décomposition de H₂O₂ et la production des radicaux HO[•] par les procédés Fenton et Fenton-like respectivement. L'amélioration de la dégradation sonochimique en présence de Fe⁰ peut être attribuée à l'effet du fer solide, à son effet catalytique sur le H₂O₂ généré in situ dans le mélange réactionnel et à l'adsorption de la RhB sur les particules solides du fer. La vitesse de dégradation augmente avec la concentration de H₂O₂ jusqu'à un maximum à 100 mg/L. Toute addition supplémentaire de H₂O₂ au-delà de 100 mg/L engendre une diminution de l'efficacité du traitement par ultrasons. La dégradation sonolytique est fortement intensifiée par l'addition de CCl₄ via la formation de HClO, Cl₂ et d'autres radicaux chlorés (•Cl, •CCl₃ et :CCl₂) ayant de

fortes propriétés oxydantes. La pré-saturation du milieu réactionnel avec de l'air fait augmenter l'efficacité du traitement ultrasonore. Contre toute attente, la présence de tert-butanol en faibles concentrations accélère le processus de la dégradation sonochimique. A hautes concentrations en tert-butanol, la dégradation de la RhB est efficacement inhibée, mais pas complètement. La dégradation sonolytique de la RhB diminue en présence de saccharose et de glucose. La faible diminution de l'élimination du colorant en présence de saccharose et de glucose à des concentrations élevées indique clairement que le traitement ultrasonore est une technique prometteuse qui permet d'éliminer la RhB à partir des liquides alimentaires contenant du saccharose et du glucose. 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).

Références bibliographiques

- [1] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455-461.
- [2] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [3] C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David, Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparaison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
- [4] 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.
- [5] M.R. Hoffmann, I. Hua, R. Höchemar, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics sonochemistry* 3 (1996) S163-S172.
- [6] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequency: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1997) S77-S82.
- [7] J. Rochat, P. Demenge, J.C. Rerat, Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B, *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.
- [8] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
- [9] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis* 14 (1986) 300-302.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] A.D. Visscher, H.V. Langenhove, P.V. Eeno, Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 145-151.

- [13] Q. Hu, C. Zhang, Z. Wang, Y. Chen, K. Mao, X. Zhang, Y. Xiong, M. Zhu, Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/ H₂O₂ and UV/TiO₂, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 795-803.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] N.H. Ince, G. Tezcanli-Güyer, Impact of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes, *Ultrasonics* 42 (2004) 591-596.
- [17] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1453-1457.
- [18] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598.
- [19] 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.
- [20] M. Dükkanci, G. Günduz, Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [21] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [22] S. Findik, G. Günduz, E. Günduz, Direct sonication of acetic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 203-207.
- [23] H.M.H. Gad, A.A. El-Sayed, Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine B from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1070-1081.
- [24] 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.
- [25] M.H. Lim, S.H. Kim, Y.U. Kim, J. Khime, Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 93-98.
- [26] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 1215-1249.

- [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] 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.
- [31] Y. Dai, F. Li, F. Ge, F. Zhu, L. Wu, X. Yang, Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1424-1429.
- [32] R. Chand, N.H. Ince, P. R. Gogate, D. H. Bremner, Phenol degradation using 20, 300, and 500 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals, *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 103-109.
- [33] 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.
- [34] Z. Mangombo, The electrogeneration of hydroxyl radicals for water disinfection, *Memoire de Master*, Université de Western Cape, 2006.
- [35] M.N. Amin, S. Kaneco, T. Kato, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Removal of thiobencarb in aqueous solution by zero valent iron, *Chemosphere* 70 (2008) 511-515.
- [36] A.D. Visscher, H.V. Langenhove, sonochemistry of organic compounds in homogeneous oxidising systems, *Ultrasonics Sonochemistry* 5 (1998) 87-92.
- [37] D. Drijvers, H.V. Langenhove, M. Beckers, Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/ H₂O₂/CuO, *Water Research* 33 (1999) 1187-1194.
- [38] F. Chemat, P.G.M. Teunissen, S. Chemat, P.V. Baartels, Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 247-250.
- [39] I. Gültekin, G.T. Güyer, N.H. Ince, Sonochemical decay of C.I. Acid Orange 8: effects of CCl₄ and t-butyl alcohol, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 577-581.
- [40] L. Wang, L. Zhu, W. Luo, Y. Wu, H. Tang, Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl₄, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 253-258.

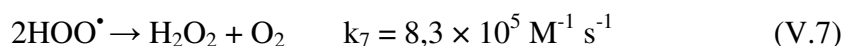
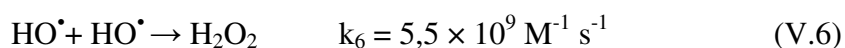
- [41] A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Bugress, D.H. Bremner, Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 509-514.
- [42] C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang, Photosonochemical degradation of phenol in water, *Water Research* 35 (2001) 3927-3933.
- [43] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society Perkin Transaction 2* (1999) 1129-1135.
- [44] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 550-557.
- [45] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, J. Suptil, C. Fachinger, Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 153-161.
- [46] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 115-120.
- [47] I. Gültekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol-A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [48] 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.
- [49] 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.

CHAPITRE V

INFLUENCE DES IONS HYDROGENOCARBONATES ET CARBONATES SUR LA DEGRADATION SONOCHIMIQUE DE LA RHODAMINE B EN PHASE AQUEUSE

Introduction

L'événement central qui conduit à la sonochimie est le phénomène de cavitation acoustique [1]. La cavitation acoustique est définie comme étant 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 [1]. L'évolution d'une bulle peut se terminer par l'implosion de la cavité. La durée de l'effondrement est très brève, environ un quart de la période de l'onde acoustique (de 0,1 à 10 μ s) [2]. Il s'effectue ainsi de manière quasi-adiabatique avec pour conséquence, au stade final de la compression, la formation de points chauds caractérisés par une température et une pression incroyablement élevées [1-4]. Les bulles de cavitation peuvent donc être le siège de réactions bien particulières. En solution aqueuse, les molécules d'eau vaporisées à l'intérieur des bulles sont rompues de manière homolytique pour former les radicaux HO \cdot et H \cdot , et en présence de gaz dissous comme l'oxygène, plusieurs autres radicaux peuvent être formés. L'ensemble des principales réactions qui se produisent dans la bulle et à l'interface sont présentés ci-dessous [1-3].



Pratiquement, la bulle de cavitation acoustique peut être regardée comme un microréacteur qui incinère les molécules polluantes volatiles ou qui élimine les molécules non volatiles par réaction avec le radical HO \cdot éjecté dans la couche de liquide qui confine la cavité [1]. Ainsi, l'efficacité de l'oxydation au sein de la phase aqueuse est limitée par la quantité des radicaux hydroxyles éjectés de la bulle vers la solution.

Même si l'action des ultrasons peut être employée efficacement pour l'élimination des polluants organiques, l'application de cette technologie à la dépollution des eaux naturelles réelles ou des eaux usées pose des problèmes liés aux effets potentiels des anions inorganiques contenus naturellement dans l'eau. Plusieurs études, qui ont portées sur la dégradation sonochimique en présence d'espèces inorganiques, ont récemment rapporté que la dégradation ultrasonore de quelques colorants [5,6] et du bisphenol A [7,8] peut être améliorée en présence de certains anions inorganiques. En revanche, dans le cas du p-nitrophénol [9] et également dans le cas du bisphenol A [10], d'autres études ont montré que la présence de ces anions inorganiques n'affecte pas significativement les vitesses de dégradation. Ainsi, l'influence des espèces inorganiques sur la dégradation sonochimique des composés organiques reste controversée.

En raison de leur présence usuelle dans les eaux naturelles et industrielles, l'impact des ions hydrogénocarbonates et/ou carbonates sur la performance du traitement des eaux est largement étudié. L'effet négatif des ions hydrogénocarbonates et carbonates sur l'efficacité de plusieurs procédés d'oxydation avancés tels que la photocatalyse [11,12], le procédé photo-Fenton [13], le procédé UV/O₃ [14] et le procédé UV/H₂O₂ [15] est bien connu.

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier l'influence des ions hydrogénocarbonates et carbonates sur la dégradation sonochimique d'un colorant cationique, la Rhodamine B, en solution aqueuse. L'effet de la présence de quelques compétiteurs organiques tels que le saccharose et le glucose ainsi que la présence de sels comme le sulfate de sodium sur la destruction sonolytique du colorant en présence des ions hydrogénocarbonates et carbonates a également été examiné.

V.1. Matériel et méthodes

V.1.1. Réactifs

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

- Hydrogénocarbonate de sodium (pureté: 99-100 %; formule moléculaire: NaHCO₃; poids moléculaire: 84,01 g/mole): produit de Panreac.
- Carbonate de sodium (pureté: 99,8 %; formule moléculaire: Na₂CO₃; poids moléculaire: 105,99 g/mole): produit de Biochem Chemopharma.

Les autres réactifs employés dans ce travail sont présentés dans le Chapitre IV.

V.1.2. Appareillages et méthodes

Les appareillages et les méthodes utilisés sont présentés dans le Chapitre IV.

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Effet des ions hydrogénocarbonates

Toutes les expériences de la dégradation sonolytique de la RhB en l'absence et en présence des ions hydrogénocarbonates ont été réalisées à pH 8,3 par application d'une onde ultrasonore à 300 kHz et 60 W. L'effet de l'addition de 0,2 à 15 g/L d'ions hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de la RhB (0,5 mg/L) en solution aqueuse est présenté sur la Figure V.1. Comme le montre cette figure, la dégradation de la RhB est significativement améliorée en présence des ions hydrogénocarbonates. La destruction sonolytique augmente avec la concentration des ions hydrogénocarbonates jusqu'à un maximum à 3 g/L de HCO_3^- . Toute augmentation ultérieure de la concentration en ions hydrogénocarbonates fait ralentir le processus, mais la vitesse de dégradation reste toujours plus élevée que celle obtenue en l'absence des ions hydrogénocarbonates.

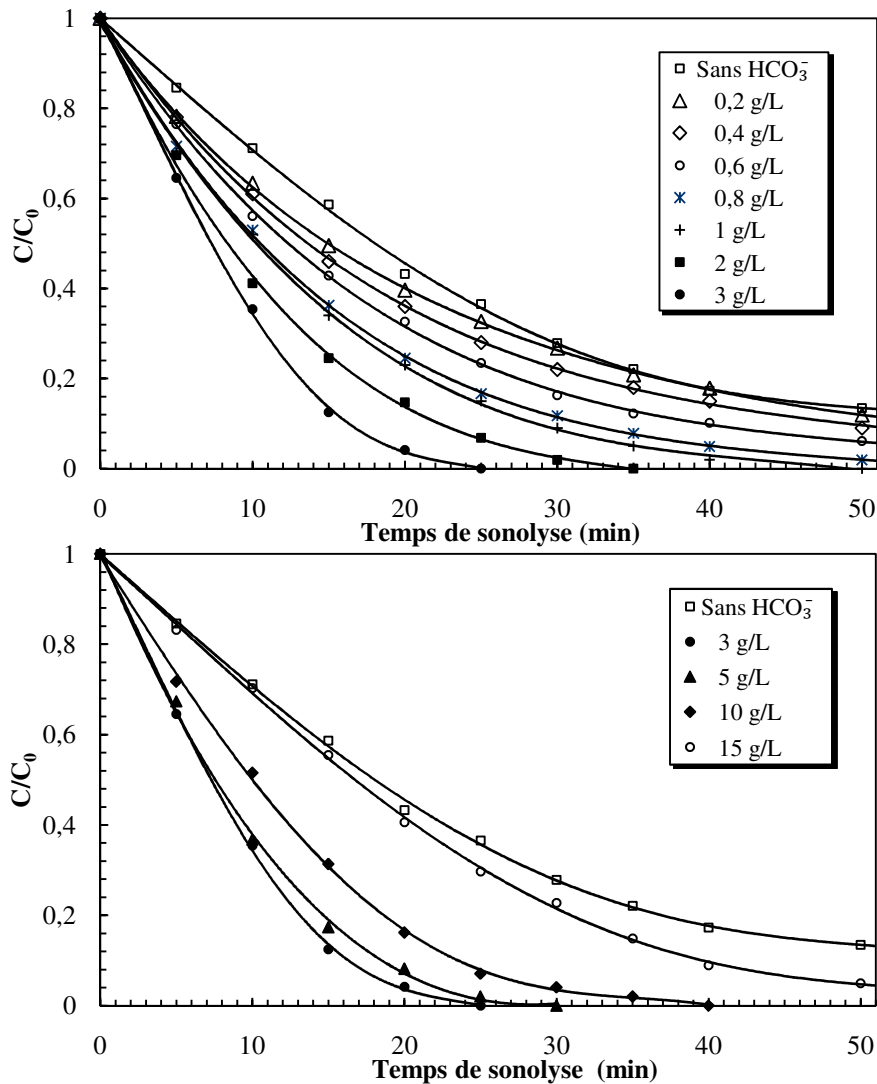
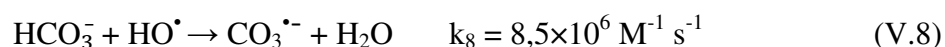


Figure V.1: Effet des hydrogénocarbonates sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

L'amélioration de la dégradation de la RhB en présence des ions hydrogénocarbonates est due à la formation des radicaux carbonates $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (Réaction V.8) qui peuvent réagir avec les molécules du colorant plus efficacement que les radicaux hydroxyles [5,16].



Afin de vérifier l'intensification de la dégradation sonochimique de la RhB par l'addition des ions hydrogénocarbonates, plusieurs expériences de destruction sonolytique ont été réalisées à pH 8,3 pour différentes concentrations en colorant (0,5-5 mg/L). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.2 sous forme de vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration des hydrogénocarbonates.

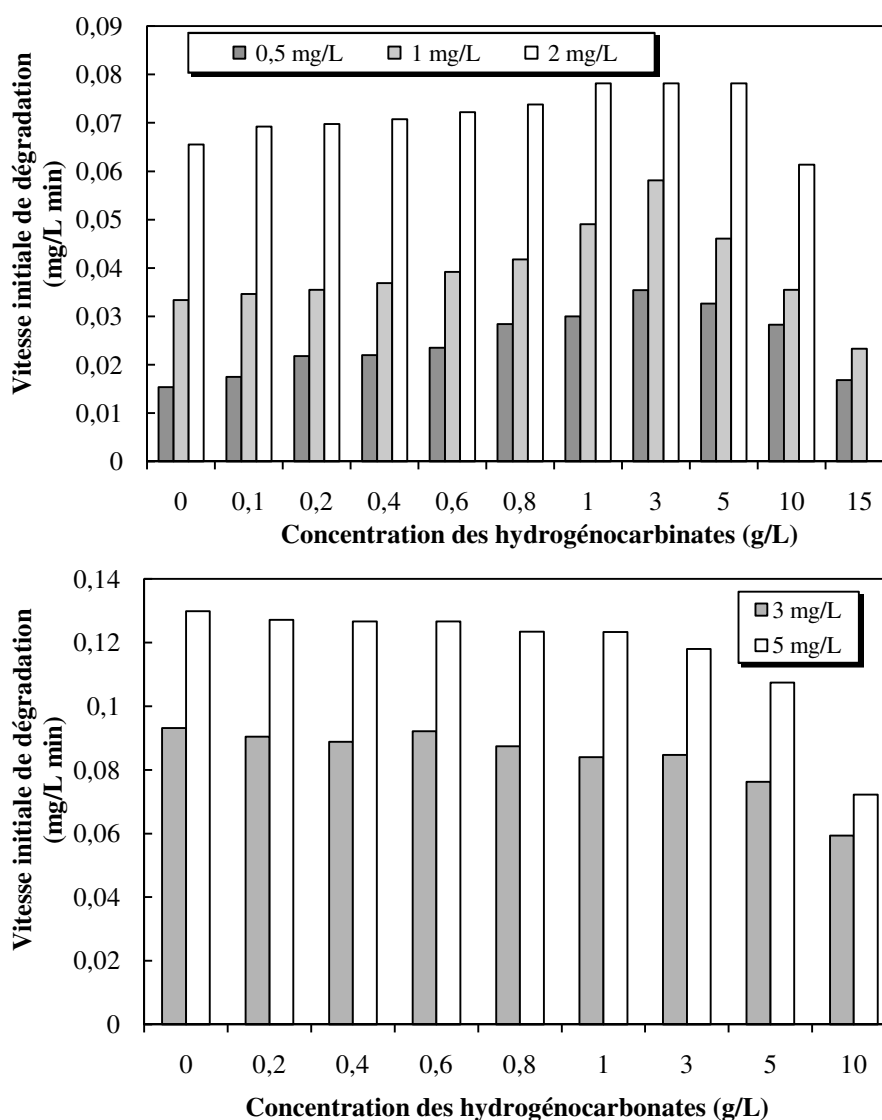


Figure V.2: Evolution de la vitesse initiale de dégradation de la RhB en fonction de la concentration des hydrogénocarbonates (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5\text{-}5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}: 8,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Sur la Figure V.2, il apparaît que l'effet intensifiant des ions hydrogénocarbonates diminue lorsque la concentration initiale du colorant augmente. De plus, pour des concentrations en colorant de 3 et 5 mg/L, les ions hydrogénocarbonates ne présentent aucun effet positif sur l'élimination de la RhB quelle que soit la quantité ajoutée à la solution. Ainsi, l'amélioration de la dégradation de la RhB en solution aqueuse contenant des ions hydrogénocarbonates se produit uniquement lorsque la concentration du colorant est faible. Pour des concentrations initiales en RhB de 0,5, 1 et 2 mg/L, les meilleures vitesses de dégradation sont obtenues pour une concentration en hydrogénocarbonates de 3 g/L. A cette concentration optimale, la vitesse initiale de dégradation augmente 2,3, 1,74, 1,2 fois pour des concentrations en RhB de 0,5, 1 et 2 mg/L respectivement.

La présence de sels peut augmenter l'hydrophobicité, la tension superficielle et la force ionique de la solution et diminue la tension de vapeur du liquide [17]. Tous ces facteurs conduisent à un effondrement très violent des bulles de cavitation ce qui accélère la vitesse de dégradation du colorant quelle que soit sa concentration initiale [6]. Ceci n'est pas le cas dans ce travail, car l'addition des hydrogénocarbonates a un effet négatif sur la vitesse de destruction pour des concentrations élevées en RhB (3 et 5 mg/L). De plus, l'addition de sulfate de sodium à des concentrations comprises entre 0,5 et 10 g/L ne montre aucun effet significatif sur la vitesse de dégradation de la RhB en l'absence des hydrogénocarbonates (Figure V. 3), ce qui exclut l'effet améliorant dû à la présence de sels "salting-out effect".

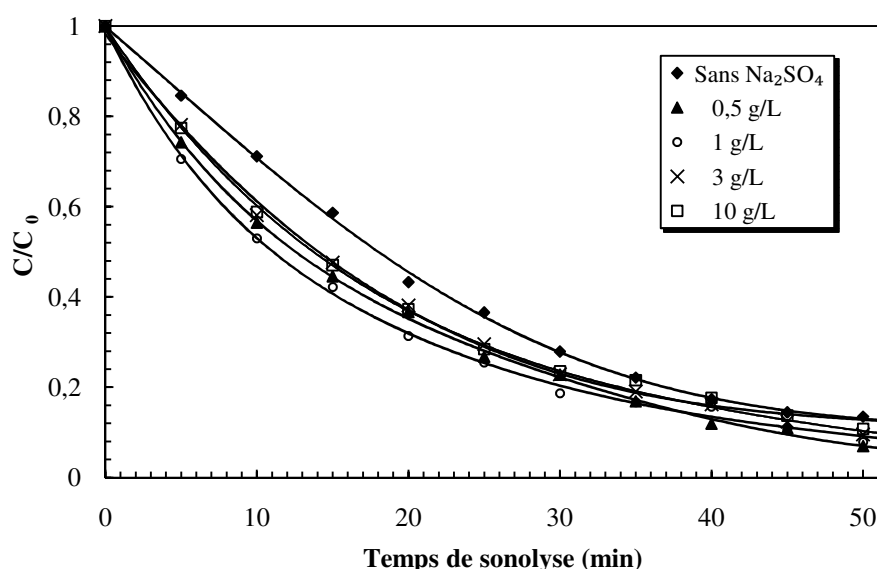
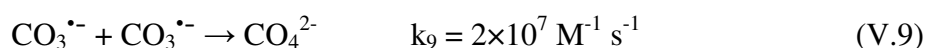


Figure V.3: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en l'absence des hydrogénocarbonates (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}: 8,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

L'amélioration des vitesses de dégradation observée pour de faibles concentrations en RhB devrait impliquer la formation du radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) produit par la réaction des ions hydrogénocarbonates avec les radicaux HO^\bullet à la surface de la bulle de cavitation (Réaction V.8) [5,7]. La combinaison des radicaux HO^\bullet (Réaction V.6) est une réaction dominante lorsque la concentration de la RhB est faible, mais en présence des ions hydrogénocarbonates, la formation du radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ minimise cette réaction de combinaison [5]. La substitution du radical HO^\bullet par le radical $\text{CO}_3^{\bullet-}$ peut améliorer la vitesse de dégradation si ce dernier, bien que moins réactif que le radical HO^\bullet (potentiels redox de 1,78 à pH 7 [7] et 1,59 à pH 12,5 [18]), subit des recombinaisons radical-radical (Réactions V.9 et V.10) plus limitées que celles des radicaux hydroxyles (Réaction V.6) [5,7]. En effet, il est connu que la recombinaison des radicaux carbonates est 275 fois moins rapide que celle des radicaux hydroxyles [16].



Pour des concentrations élevées en RhB, l'effet négatif des ions hydrogénocarbonates sur la vitesse de destruction du colorant peut être attribué à la faible formation des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ [7,19]. Dans ce cas, les radicaux HO^\bullet générés dans la bulle et qui peuvent diffuser dans la solution sont piégés par les molécules de RhB à l'interface de la bulle de cavitation [5,19].

L'intensification de la dégradation de la RhB à faibles concentrations en présence des ions hydrogénocarbonates est similaire à celle obtenue par Minero et al. [5] qui ont étudié la dégradation sonochimique de l'Acid Blue 40 (4,73 mg/L) et du bleu de méthylène (1,1 mg/L) à 354,5 kHz. Pétrier et al. [7] ont indiqué que la décomposition ultrasonore du bisphénol A à 300 kHz et 80 W est significativement améliorée en présence des ions hydrogénocarbonates.

En tenant compte des résultats de ce travail, on peut conclure que l'effet intensifiant des ions hydrogénocarbonates sur la vitesse de dégradation dépend fortement de la concentration initiale du colorant. Plus la concentration de la RhB est faible, plus l'effet positif des ions hydrogénocarbonates est grand.

V.2.2. Effet des ions carbonates

L'effet de l'ajout de 0,05 à 20 g/L d'ions carbonates sur la dégradation sonolytique de la RhB a été étudié. Les expériences de la sonolyse en l'absence et en présence des ions carbonates ont été réalisées à pH 11,1. Pour une concentration initiale en RhB de 0,5 mg/L, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.4. Cette figure montre une amélioration significative des vitesses de dégradation en présence des ions carbonates. La vitesse de dégradation augmente

graduellement avec la concentration des carbonates jusqu'à un maximum à 10 g/L de CO_3^{2-} . Toute addition supplémentaire de carbonate fait diminuer légèrement la destruction sonochimique de la RhB. Des résultats similaires ont été rapportés par Minero et al. [5] qui ont indiqué que la vitesse de dégradation de l'Acid Blue 40[®] (4,73 mg/L) augmente avec l'augmentation de la concentration des carbonates jusqu'à un palier au-delà de 6 g/L de CO_3^{2-} .

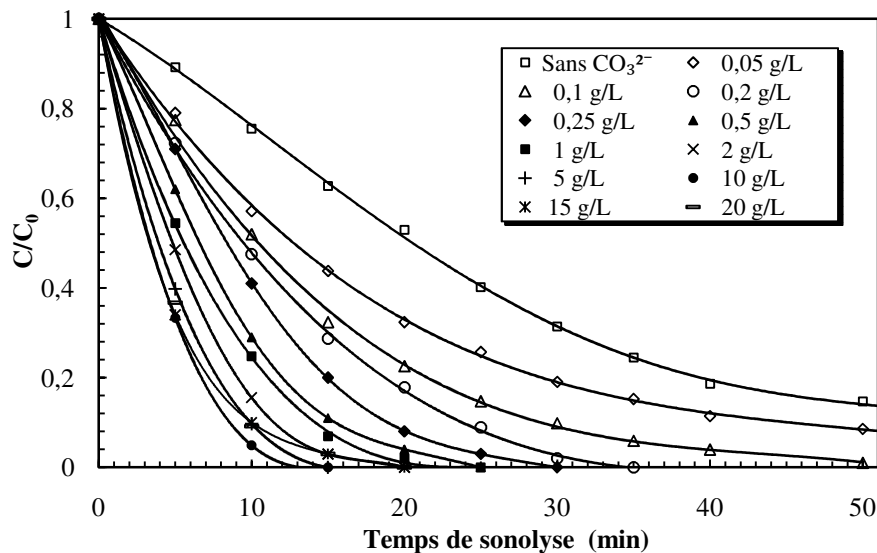


Figure V.4: Effet des carbonates sur la dégradation sonochimique de la RhB (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

Les variations des vitesses initiales de dégradation en fonction de la concentration des carbonates obtenues pour différentes concentrations en RhB (0,5-5 mg/L) sont présentées sur la Figure V.5. Cette figure montre une augmentation des vitesses de dégradation en présence des ions carbonates, particulièrement pour des faibles concentrations de RhB. Il est également possible de noter que l'effet intensifiant des carbonates diminue lorsque la concentration initiale du colorant augmente. Dans tous les cas, la vitesse de dégradation la plus élevée est observée à une concentration en carbonate de 10 g/L. En présence de 10 g/L de carbonate, la vitesse initiale de dégradation augmente 6,18, 2,95, 1,45 et 1,67 fois pour des concentrations initiales de RhB de 0,5, 1, 3 et 5 mg/L respectivement.

Contrairement à la dégradation de la RhB en présence des ions hydrogénocarbonates qui diminue pour des concentrations élevées en colorant (3 et 5 mg/L), la destruction sonochimique de la RhB en présence des ions carbonates augmente pour toutes les concentrations de RhB testées.

Afin de vérifier que l'effet améliorant des ions carbonates n'est pas dû à la présence de sels qui ont la capacité d'augmenter l'hydrophobicité du colorant dans la solution [3,6,19],

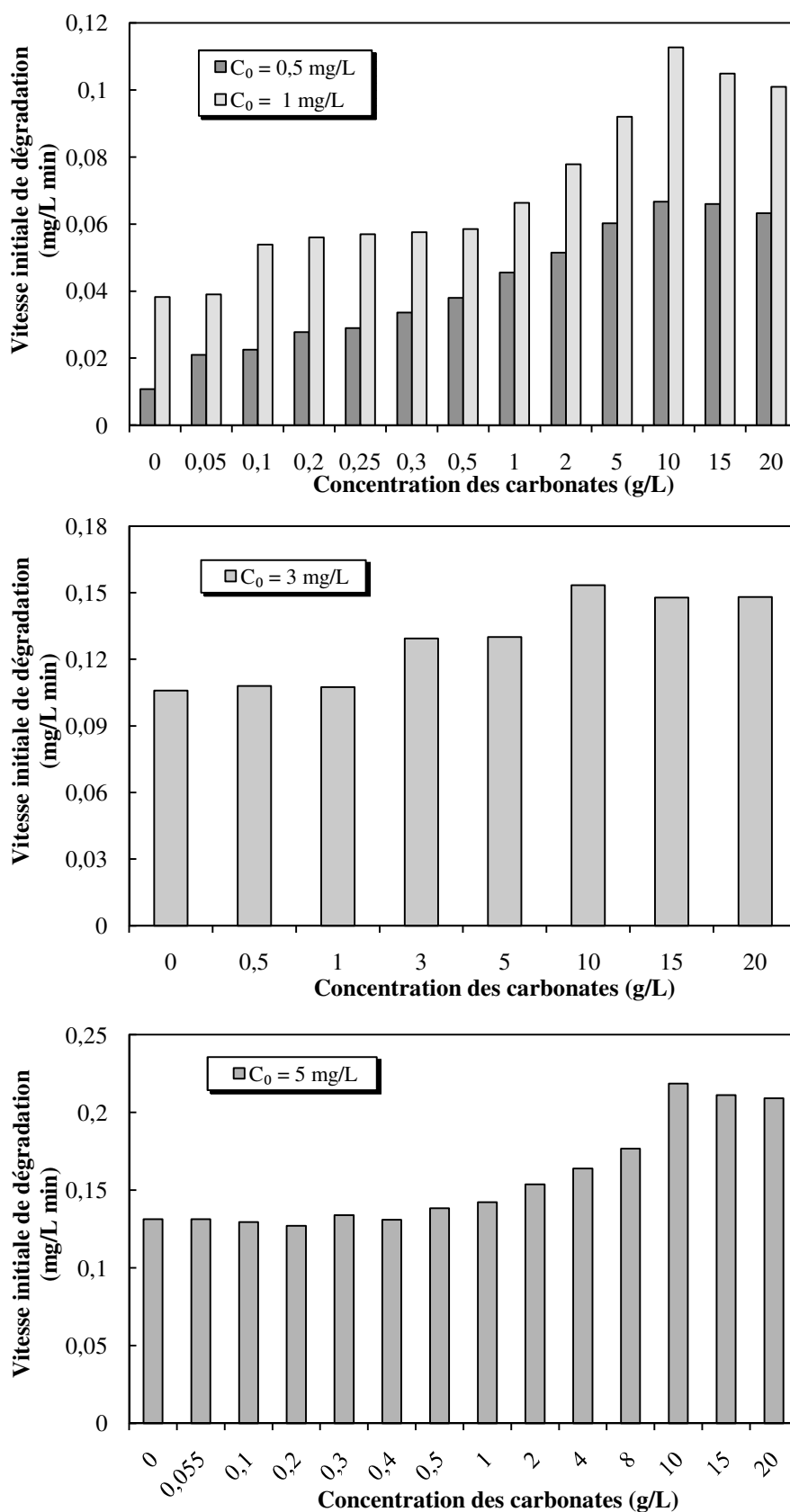


Figure V.5: Evolution de la vitesse initiale de dégradation de la RhB en fonction de la concentration des carbonates (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5\text{-}5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$)

l'influence de l'addition de 0,5 à 10 g/L de Na₂SO₄ sur la dégradation de la RhB à pH 11,1 a été examinée. Les résultats obtenus (Figure V.6) indiquent que quelle que soit la quantité de sel ajoutée, il n'existe pas une différence significative entre les vitesses de dégradation obtenues en l'absence et en présence de Na₂SO₄, ce qui exclut l'effet améliorant dû à la présence de sels "salting-out effect".

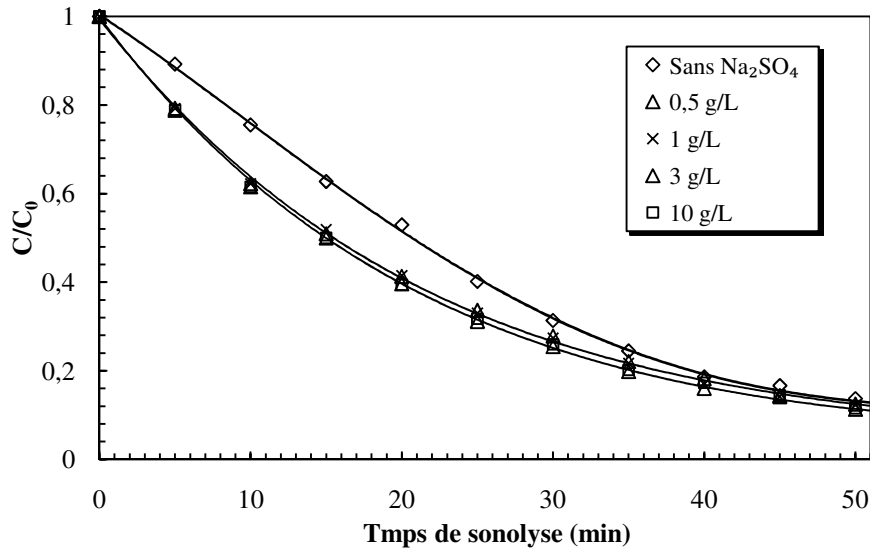
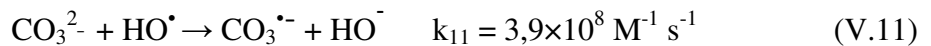


Figure V.6: Effet de Na₂SO₄ sur la dégradation sonochimique de la RhB en l'absence des carbonates (conditions: V = 300 mL; C₀ = 0,5 mg/L; T = 25 ± 2 °C; pH: 11,1; f = 300 kHz; P_{elec} = 60 W).

L'amélioration de la vitesse de dégradation par l'addition des ions carbonates est due à la formation du radical CO₃^{•-} via la réaction des radicaux HO[•] éjectés de la bulle de cavitation avec les ions CO₃²⁻ (Réaction V.11) [5]. Ce radical, bien que moins réactif que le radical HO[•], peut accélérer la vitesse de destruction de la RhB si sa recombinaison radical-radical (k_{9,10} = 2 × 10⁷ M⁻¹ s⁻¹) est moins rapide que celle des radicaux hydroxyles (k₆ = 5,5 × 10⁹ M⁻¹ s⁻¹). De cette façon, le radical CO₃^{•-} sera plus disponible dans la solution que le radical HO[•] pour réagir avec les molécules de RhB pour conduire à leur dégradation [5].



La réaction des ions carbonates avec les radicaux HO[•] est 46 fois plus rapide que celle des ions hydrogénocarbonates avec les HO[•]. Ceci explique pourquoi l'effet intensifiant des carbonates sur la dégradation de la RhB est plus remarquable que celui des hydrogénocarbonates.

V.2.3. Effet de Na₂SO₄ en présence des ions hydrogénocarbonates ou carbonates

La sonolyse d'une solution aqueuse de RhB (0,5 mg/L) en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate (pH 8,3) ou 10 g/L de carbonate (pH 11,1) a été examinée en présence de

0,1, 0,5 et 1 g/L de Na_2SO_4 . Les Figures V.7 et V.8 présentent l'effet du sulfate de sodium sur la dégradation sonolytique de la RhB en présence des ions carbonates et d'hydrogénocarbonates respectivement. Comme le montre ces figures, l'addition de Na_2SO_4 jusqu'à 1g/L n'a pratiquement aucun effet sur la destruction sonochimique de la RhB, ce qui montre une sélectivité des radicaux carbonates formés durant la sonolyse d'une solution aqueuse contenant des ions carbonates ou hydrogénocarbonates vis-à-vis des molécules du colorant.

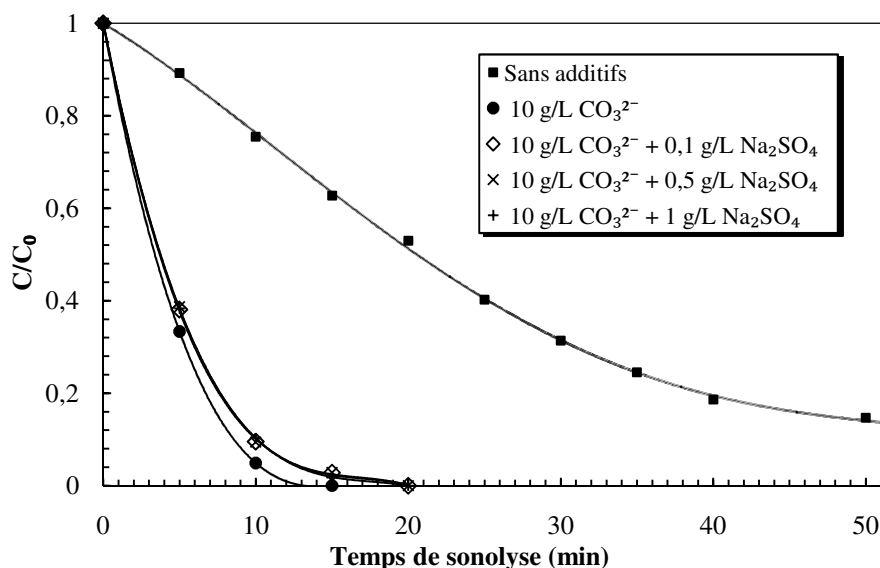


Figure V.7: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 10 g/L de carbonate (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

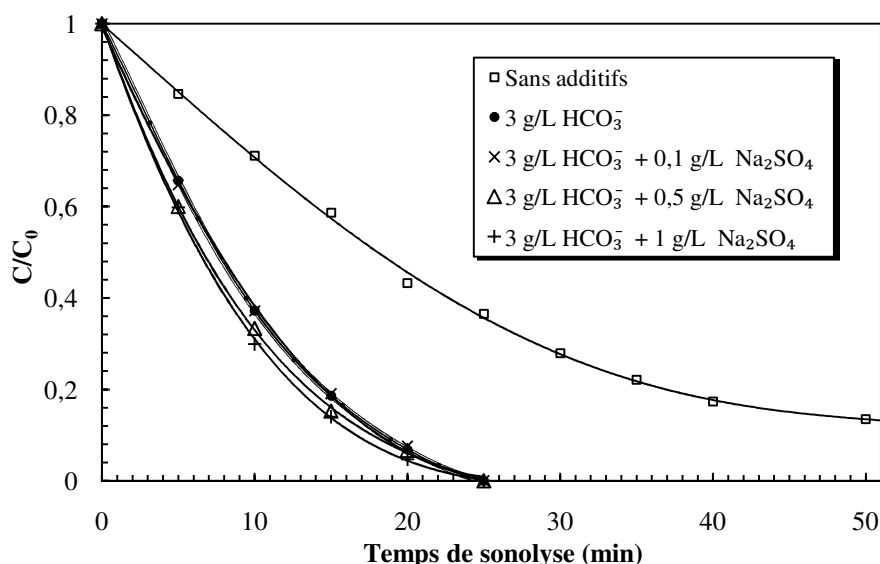


Figure V.8: Effet de Na_2SO_4 sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

V.2.4. Effet du saccharose en présence des ions hydrogénocarbonates ou carbonates

La dégradation ultrasonore de la RhB en solution aqueuse contenant des ions hydrogénocarbonates ou carbonates a été effectuée en présence d'un compétiteur organique tel que le saccharose. L'effet de l'addition de 0,1 à 1 g/L de saccharose sur la dégradation sonochimique de la RhB (0,5 mg/L) en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate est présenté sur les Figures V.9 et V.10 respectivement.

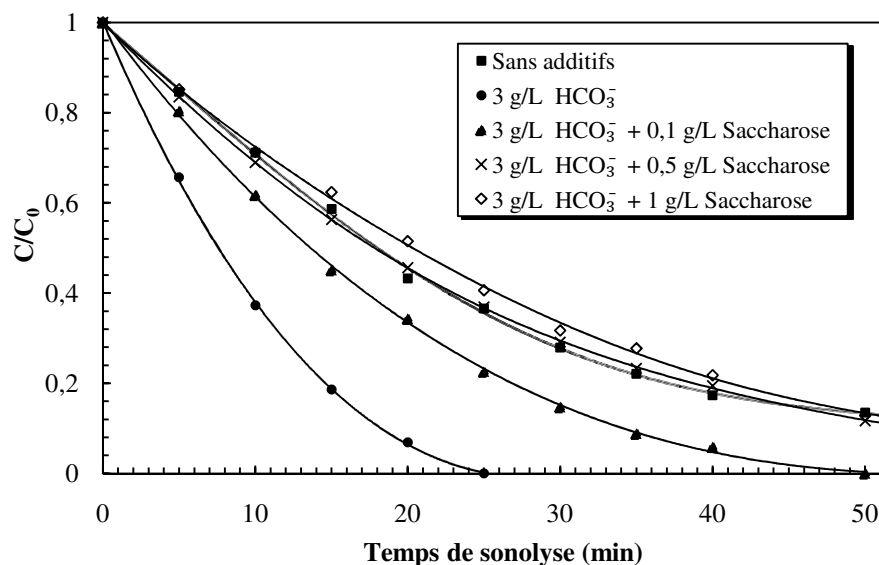


Figure V.9: Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

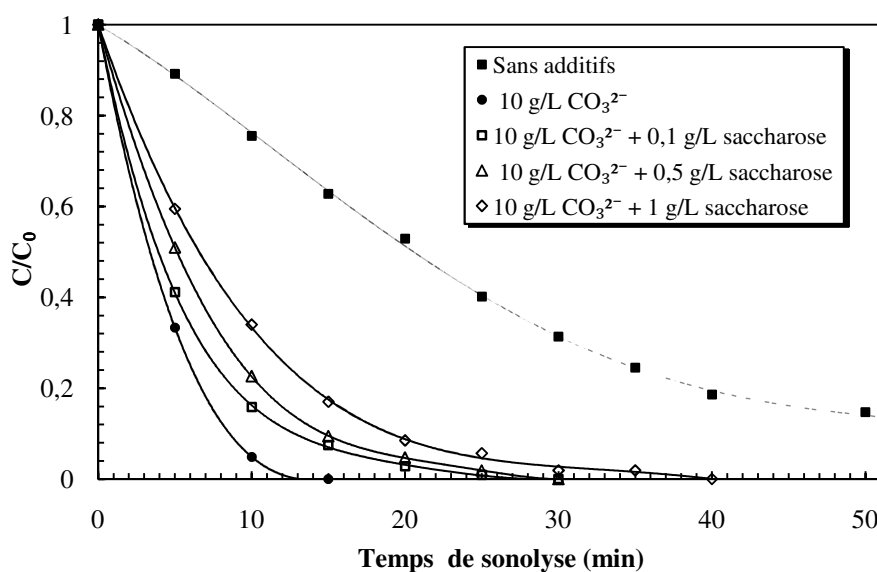


Figure V.10: Effet du saccharose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 10 g/L de carbonate (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

En analysant ces deux figures, on peut remarquer que la présence de saccharose diminue significativement l'effet positif des ions hydrogénocarbonates et carbonates sur la dégradation ultrasonore de la RhB. Pour des concentrations en saccharose de 0,5 et 1 g/L, l'effet améliorant des hydrogénocarbonates est complètement inhibé et la dégradation devient similaire à celle obtenue en l'absence d'hydrogénocarbonates (ultrasons seuls). L'effet intensifiant des carbonates sur la destruction sonochimique de la RhB diminue en présence d'une faible concentration de saccharose (0,1 g/L), mais il est considérablement inhibé lorsque le saccharose se trouve à des concentrations élevées dans la solution (0,5 et 1 g/L). Il est important de noter que quelle que soit la quantité de saccharose ajoutée, la dégradation de la RhB en présence de carbonate reste toujours plus rapide que celle obtenue en présence d'ultrasons seuls.

L'effet de l'ajout de 0,1 à 1 g/L de saccharose sur la dégradation sonochimique de la RhB (0,5 mg/L) à pH 8,3 et 11,1 en l'absence des ions hydrogénocarbonates et carbonates est présenté sur la Figure V.11 sous forme de vitesse initiale de dégradation. Cette figure montre que l'ajout de saccharose n'a qu'un effet très limité sur la destruction sonochimique de la RhB, ce qui indique la prédominance des réactions interfaciales sur la dégradation de la RhB par les radicaux hydroxyyles. Par contre, le ralentissement significatif provoqué par le saccharose sur la dégradation de la RhB par les radicaux carbonates indique que cette réaction est effectuée essentiellement au sein de la phase aqueuse.

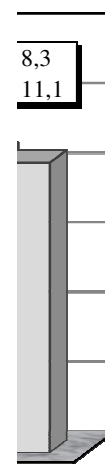


Figure V.11: Effet du saccharose sur la vitesse initiale de dégradation de la RhB en l'absence des ions hydrogénocarbonates et carbonates (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; pH: 8,3 et 11,1; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

V.2.5. Effet du glucose en présence des ions hydrogénocarbonates ou carbonates

L'effet de la présence d'un autre compétiteur organique, le glucose, sur la dégradation sonochimique de la RhB en solution aqueuse contenant des ions hydrogénocarbonates ou carbonates a aussi été examiné. Les Figures V.12 et V.13 présentent l'influence de l'ajout de 0,1 à 1 g/L de glucose sur la destruction sonochimique de la RhB (0,5 mg/L) en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate respectivement.

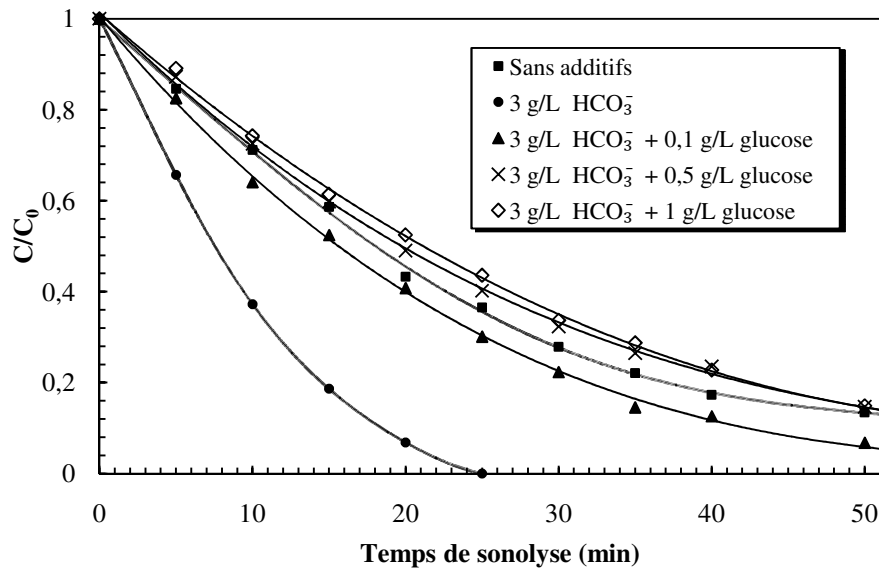


Figure IV.12: Effet du glucose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8,3$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

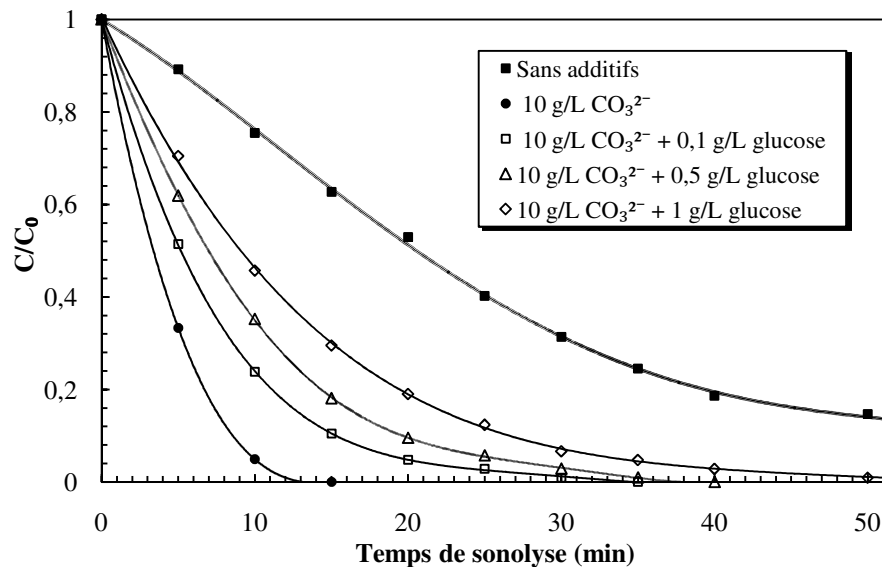


Figure V.13: Effet du glucose sur la dégradation sonochimique de la RhB en présence de 10 g/L de carbonate (conditions: $V = 300 \text{ mL}$; $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

L'analyse de la Figure IV.12 montre que la présence du glucose en faible concentration (0,1 mg/L) réduit notablement l'effet améliorant des ions hydrogénocarbonates tandis que cet effet positif est totalement inhibé en présence d'une concentration élevée de glucose (0,5 ou 1g/L). De même, l'effet intensifiant des ions carbonates sur le traitement ultrasonore de la RhB en solution aqueuse diminue lorsque la concentration initiale du glucose augmente (Figure V.13), mais quelle que soit la quantité de glucose ajoutée, la vitesse de dégradation reste toujours plus rapide que celle obtenue en présence d'ultrasons seuls.

En revanche, l'addition du glucose en l'absence des ions hydrogénocarbonates et carbonates ne présente aucun effet significatif sur la dégradation sonochimique de la RhB (Figures V.14), ce qui montre que l'interface bulle/solution est la zone active dans laquelle la RhB est dégradée par les radicaux hydroxyles.

Finalement, la diminution importante de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la concentration du glucose dans la solution plaide en faveur d'une destruction interfaciale des molécules de RhB par les radicaux HO^\bullet et d'une compétition entre les molécules de RhB et celles du glucose au sein de la phase aqueuse.

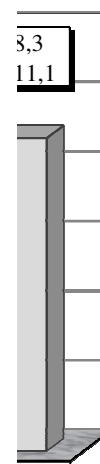


Figure V.14: Effet du glucose sur la vitesse initiale de dégradation de la RhB en l'absence des ions hydrogénocarbonates et carbonates (conditions: $V = 300 \text{ mL}$, $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}: 8,3 \text{ et } 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$, $P_{\text{elec}} = 60 \text{ W}$).

V.2.6. Abattement de la DCO

La Figure V.15 présente l'évolution du rapport DCO/DCO_0 durant la sonolyse d'une solution aqueuse de RhB (0,5 mg/L) à 300 kHz et 60 W en l'absence (pH 8,3 et 11,1) et en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate (pH 8,3) et 10 g/L de carbonate (pH 11,1).

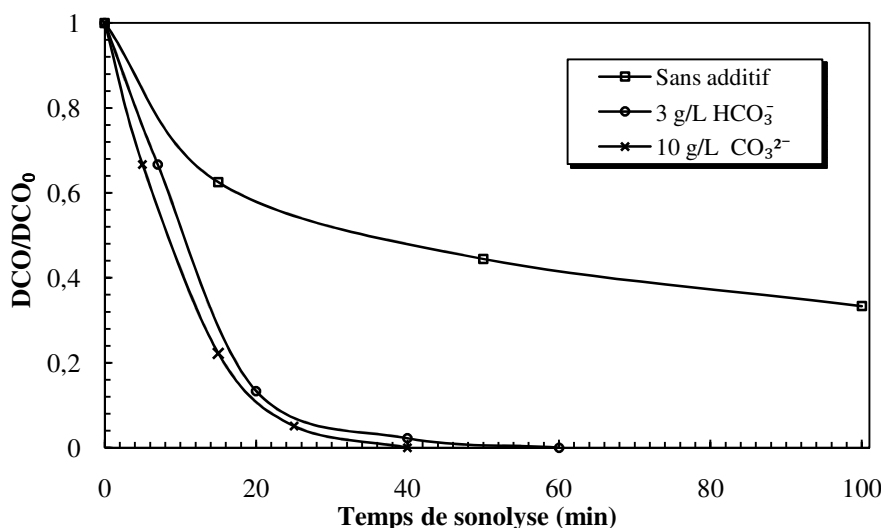


Figure V.15: Variation du rapport DCO/DCO_0 durant la sonolyse d'une solution aqueuse de RhB en l'absence et en présence des ions hydrogénocarbonates et carbonates (conditions: $V = 300 \text{ mL}$, $C_0 = 0,5 \text{ mg/L}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH: 8,3 \text{ et } 11,1$; $f = 300 \text{ kHz}$, $P_{elec} = 60 \text{ W}$).

La Figure V.15 montre clairement que l'action des ultrasons même si elle élimine totalement la RhB, ne conduit pas à une oxydation complète de la matière organique. Des rendements d'oxydation relativement faibles de l'ordre de 54 et 66 % sont atteints après 50 et 100 minutes de sonolyse respectivement. Ces résultats soulignent le fait que les produits de dégradation de la RhB sont récalcitrants aux traitements sonochimiques, ce qui peut être expliqué par leur faible réactivité vis-à-vis des radicaux HO^\bullet , qui réagissent principalement à la surface de la bulle de cavitation.

L'addition des ions hydrogénocarbonates et carbonates engendre une amélioration considérable de la dégradation de la RhB et de l'oxydation de la matière organique. La DCO peut être complètement éliminée après 60 et 40 minutes d'irradiation en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate respectivement. Les effets positifs des ions hydrogénocarbonates et carbonates sur les rendements d'oxydation sont dus à la formation du radical $CO_3^{\bullet-}$ produit par la réaction des ions hydrogénocarbonates ou carbonates avec les radicaux HO^\bullet éjectés de la bulle de cavitation (Réactions V.8 et V.11). Les radicaux carbonates ainsi générés sont probablement capables de migrer loin de l'interface bulle/solution et ils sont mieux convenables à la dégradation d'un colorant organique comme la RhB.

Conclusion

La dégradation sonochimique d'un colorant synthétique récalcitrant, la Rhodamine B, en solution aqueuse a été étudiée en l'absence et en présence des ions hydrogénocarbonates et

carbonates. Sous l'action de l'irradiation ultrasonore qui génère des radicaux HO^\bullet , le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) peut être formé comme un produit secondaire de la sonolyse de l'eau quand elle contient des ions hydrogénocarbonates ou carbonates. L'efficacité de la destruction sonolytique de la RhB est clairement intensifiée par l'addition des ions hydrogénocarbonates et carbonates, particulièrement à de faibles concentrations en colorant. Cette intensification est produite car les radicaux carbonates formés sonochimiquement à la surface de la bulle de cavitation subissent des recombinaisons radical-radical plus limitées que celles des radicaux HO^\bullet . La probabilité de recombinaison des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est 275 fois moins rapide que celle des radicaux hydroxyles. Ces radicaux, bien que moins réactifs que les radicaux HO^\bullet , sont donc capables de diffuser loin de l'interface bulle/solution et ils sont mieux convenables à la décomposition d'un colorant organique comme la RhB.

En présence des ions hydrogénocarbonates, une dégradation maximale est obtenue pour une concentration de 3g/L d'hydrogénocarbonate. Toute addition supplémentaire d'hydrogénocarbonate au-delà de cette dose fait retarder le processus de la destruction sonochimique. La vitesse de dégradation augmente graduellement avec la concentration de carbonate jusqu'à atteindre un maximum à 10 g/L puis elle tend à diminuer pour des concentrations supérieures. Pour une faible concentration en RhB (0,5 mg/L), les vitesses initiales de dégradation deviennent 2,3 et 6,18 fois plus grandes en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate respectivement.

La présence de compétiteurs organiques à grandes concentrations tels que le saccharose et le glucose engendre une diminution de la destruction ultrasonore du colorant et le degré d'inhibition est plus remarquable en présence de glucose qu'en présence de saccharose. Durant la sonolyse d'une solution aqueuse contenant des ions hydrogénocarbonates et carbonates, les radicaux carbonates formés sont plus convenables que les radicaux HO^\bullet à l'oxydation complète des colorants organiques comme la RhB.

Références bibliographiques

- [1] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295-300.
- [2] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310, 2008.
- [3] 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.
- [4] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 550-557.
- [5] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2008) 308-316.
- [6] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598.
- [7] C. Pétrier, R.T. Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol A by bicarbonate ions, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 111-115.
- [8] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 546-551.
- [9] 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.
- [10] I. Gültekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [11] I. Arslan, I.A. Balçoğlu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using TiO₂-photocatalysts, *Applied Catalysis B* 26 (2000) 193-206

- [12] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002) 1173-1181.
- [13] E.L. Kochany, G. Sprah, S. Harms, Influence of some groundwater and surface water constituents on the degradation of 6-chlorophenol by the Fenton reaction, *Chemosphere* 30 (1995) 9-20.
- [14] T. Tanaka, K. Tsuzuki, chemical organic matter in secondary treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst, *Water Science and Technology* 43 (2001) 295-302.
- [15] S. Guittonneau, J.D. Latte, M. Doré, J.P. Duguet, C. Bonnel, Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau* 1 (1988) 35-54.
- [16] M.N. Alvarez, G. Peluffo, L. Folkes, P. Wardman, R. Radi, Original Contribution: reaction of the carbonate radical with the spin-trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide in chemical and cellular systems: Pulse radiolysis, electron paramagnetic resonance, and kinetic-competition studies, *Free Radical Biology & Medicine* 43 (2007) 1523-1533.
- [17] M. Dükkanci, G. Günduz, Direct sonication of oxalic acid in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 517-522.
- [18] F. Boccini, A.S. Domazou, S. Herold, Pulse radiolysis studies of the reactions of bicarbonate radical anion with myoglobin and hemoglobin, *Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004) 5800-5808.
- [19] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 593-599.

CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail était l'étude de la dégradation sonochimique d'un colorant basique, la Rhodamine B (RhB), en phase aqueuse par application d'une onde ultrasonore de haute fréquence (300 kHz).

Les résultats obtenus ont montré que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination de la RhB. La production des espèces oxydantes par les ondes ultrasonores a été déterminée par la dosimétrie KI, la réaction de Fricke et la production de H_2O_2 dans l'eau. Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 300 kHz. L'étude menée sur l'influence des paramètres opératoires sur les trois dosimétries sonochimiques a montré que la production des espèces oxydantes est fortement dépendante des conditions de l'expérimentation. Dans les dosimétries KI et de Fricke, l'addition de CCl_4 améliore significativement la vitesse de production des espèces oxydantes.

La vitesse de dégradation de la RhB dépend de la concentration initiale du colorant, de la puissance acoustique, du pH et de la température de la solution. L'ajout de Na_2SO_4 à la solution du colorant montre l'existence d'une concentration optimale en sel pour améliorer la vitesse de dégradation de la RhB. Les résultats des expériences de dégradation menées dans les eaux naturelles et l'eau distillée ne présentent aucune différence significative entre la dégradation dans les eaux naturelles et celle obtenue dans de l'eau distillée. L'ajout du fer améliore significativement la vitesse de dégradation du polluant. L'effet accélérant du fer sur la dégradation sonolytique de la RhB suit l'ordre: $Fe(II) > Fe(III) > Fe^0$. La vitesse initiale de dégradation devient 2 fois plus grande par l'addition de 5 mg/L de $Fe(II)$ et 1,6 fois plus grande par l'addition de 7 mg/L de $Fe(III)$. L'ajout de H_2O_2 dans le système augmente sensiblement l'efficacité de la dégradation. La concentration du peroxyde d'hydrogène joue un rôle prépondérant dans le perfectionnement de la dégradation par le procédé combiné. La dégradation sonolytique est fortement intensifiée par l'addition de CCl_4 via la formation de $HClO$, Cl_2 et d'autres radicaux chlorés ($\cdot Cl$, $\cdot CCl_3$ et $\cdot CCl_2$) ayant de fortes propriétés oxydantes. La vitesse initiale de dégradation devient 21 fois plus grande par l'addition de 200 mg/L de CCl_4 . La saturation en air du milieu réactionnel avant le traitement sonochimique entraîne une amélioration de la vitesse initiale de dégradation par un facteur de 1,25. La présence de tert-butanol à faibles concentrations accélère légèrement la vitesse de dégradation. La dégradation de la RhB est efficacement inhibée, mais pas complètement, par l'ajout de tert-butanol à grandes concentrations. La présence d'une concentration élevée en saccharose ou en glucose dans la

solution de RhB ne conduit qu'à une faible réduction de la vitesse de dégradation (18 %). La faible diminution de l'élimination du colorant en présence de saccharose et de glucose à fortes concentrations dans la solution indique clairement que le traitement ultrasonore est une technique prometteuse qui permet d'éliminer la RhB dans les liquides alimentaires contenant du saccharose et du glucose. Sous l'action des ultrasons, 58 % de la DCO initiale sont éliminés après 240 minutes de traitement.

Sous l'action de l'irradiation ultrasonore qui génère des radicaux HO^\bullet , le radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) peut être formé comme un produit secondaire de la sonolyse de l'eau quand elle contient des ions hydrogénocarbonates ou carbonates. L'efficacité de la destruction sonolytique de la RhB est clairement intensifiée par l'addition des ions hydrogénocarbonates et carbonates, particulièrement pour les faibles concentrations en RhB. Cette intensification est produite car les radicaux carbonates formés sonochimiquement à la surface de la bulle de cavitation subissent des combinaisons radical-radical plus limitées que celles des radicaux HO^\bullet . Ces radicaux carbonates, bien que moins réactifs que les radicaux HO^\bullet , sont donc capables de migrer loin de l'interface bulle/solution et ils sont mieux convenables à la décomposition d'un colorant organique comme la RhB. En présence des ions hydrogénocarbonates, une dégradation maximale est obtenue à une concentration de 3g/L d' HCO_3^- . La vitesse de dégradation augmente graduellement avec la concentration de carbonate jusqu'à atteindre un maximum à 10 g/L puis elle tend à diminuer pour des concentrations supérieures. Pour une faible concentration en RhB (0,5 mg/L), les vitesses initiales de dégradation deviennent 2,3 et 6,18 fois plus grandes en présence de 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate respectivement. La présence de compétiteurs organiques à des concentrations élevées tels que le saccharose et le glucose engendre une diminution de la destruction ultrasonore du colorant et le degré d'inhibition est plus remarquable en présence de glucose qu'en présence de saccharose. Durant la sonolyse d'une solution aqueuse de RhB contenant 3 g/L d'hydrogénocarbonate et 10 g/L de carbonate, l'oxydation complète de la solution est achevée après 60 et 40 minutes d'irradiation respectivement. Ceci indique que les radicaux carbonates sont plus convenables que les radicaux HO^\bullet à l'oxydation complète des colorants organiques tels que la RhB.

Cette étude a fourni un certain nombre de données de dégradation d'un colorant basique, la Rhodamine B, en phase aqueuse par des ultrasons à 300 kHz. Elle a également montré que le procédé sonochimique est une méthode très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes conventionnelles. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été

expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines:

- Identification des produits de dégradation,
- Approfondir les mécanismes de dégradation sonochimique,
- Etude de la biodégradabilité et de la toxicité des produits de dégradation,
- Optimisation de la concentration de CCl_4 dans l'objectif d'éviter des quantités résiduelles de CCl_4 dans l'effluent traité,
- Evaluation économique du procédé.

