

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

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

Année 2018

THÈSE

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

**Dégradation de polluants émergents dans l'eau par sonochimie et
procédés d'oxydation avancés**

Option :

Génie de l'Environnement

Par

BOUTAMINE Zineb

Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

Magister en Génie de l'Environnement

DIRECTEUR DE THÈSE : HAMD AOUI Oualid

Pr.

Université BM -Annaba

DEVANT LE JURY

PRÉSIDENT : TIFOUTI Lakhdar

Pr. Université BM - Annaba

EXAMINATEURS : DJERAD Souad

Pr. Université BM - Annaba

HAMLAOUI Youcef

Pr. Université MCM - Souk-Ahras

DJELLOUL Chawki

MCA Université HL - Batna

SEKIRIFA Mohamed Lamine

MCA Université KM - Ouargla

Résumé

Dans cette thèse, la dégradation et la minéralisation du Basic Red 29 (BR29), un colorant azoïque cationique, par ultrasons (US) à 300 kHz et 80 W et du 2-phénoxyéthanol (PhE), un perturbateur endocrinien, par ultrasons (US) à 600 kHz et 120 W en solutions aqueuses sont examinées. Des tests de piégeage du radical HO• avec de l'alcool tert-butyle, le glucose, le 2-propanol et le Triton X-100 révèlent que le radical HO• est le responsable de la dégradation de BR29 et que la région interfaciale des bulles de cavitation est la principale zone de réaction pour une large gamme de concentrations initiales de PhE. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BR29 et de PhE. La dégradation la plus rapide s'est produite à un pH initial de 3,0 pour le BR29 alors que pour le PhE la variation du pH n'a aucun effet sur la cinétique de destruction. La dégradation sonochimique est plus efficace aux puissances les plus élevées. La vitesse de dégradation est plus rapide dans les matrices réelles comparativement à l'eau désionisée pour le colorant testé. La meilleure élimination est obtenue dans l'eau naturelle, suivie par l'eau de rivière et ensuite l'eau de mer. Bien que de faibles degrés de minéralisation et d'oxydation sont obtenus avec les ultrasons seuls (~ 7% de COT et ~ 20% de DCO), une méthode améliorée basée sur l'ajout de faible quantité de fer dans la solution de sonication permet de résoudre ce problème. Le procédé sono-Fenton améliore l'élimination du COT à 50% et l'enlèvement de la DCO à 83% en seulement 1 h de traitement. La minéralisation augmente de 5% avec les ultrasons seuls à 35% avec US/Fe²⁺ et 64% avec US/Fe²⁺/TiO₂ après 30 min de traitement, et de 10% avec US seuls à 51% et 81% avec respectivement US/Fe²⁺ et US/Fe²⁺/TiO₂ après 60 min de dégradation pour le BR29. Pour le PhE, 70% de la DCO sont éliminés en utilisant le système US/UV, alors que 65% sont éliminés avec les UV seuls et seulement 38% avec les US seuls. Après 120 min de traitement, les degrés d'oxydation sont de 94% pour le système US/UV, 76% pour les UV et 65% pour les US seuls.

Mots clés : Sonochimie, Dégradation, Ultrasons, Polluants émergents.

Abstract

In this thesis, the degradation and mineralization of Basic Red 29 (BR29), a cationic azo dye, by ultrasound (US) at 300 kHz and 80 W and 2-phenoxyethanol (PhE), an endocrine disruptor, by ultrasound (US) at 600 kHz and 120 W in aqueous solutions was investigated. Radical scavenger tests using tert-butyl alcohol, glucose, 2-propanol and Triton X-100 revealed that HO[•] radical was responsible for the degradation of BR29 and it was suggested that the interfacial region of the cavitation bubbles is the main reaction zone for a wide range of initial PhE concentration. The degradation rate increased with increasing initial BR29 and PhE concentration. The results showed that the fast degradation occurred at an initial pH of 3.0 for the BR29 dye, while the variation of the pH has no effect on the degradation rate of PhE. The sonochemical degradation rate was more efficient at higher power intensities. The BR29 degradation rate was faster in environmental matrices than in deionized water. The best conversion was observed for natural water, followed by river water and then seawater. Although low degrees of mineralization and oxidation were obtained with ultrasound alone (~ 7% of TOC and ~ 20% of COD), an improving method based on the addition of low iron quantity into the sonicating solution allows to overcoming this problem. The sono-Fenton process increased the TOC removal to 50% and the COD elimination to 83% in only 1 h of treatment. The mineralization increased from 5% with ultrasound alone to 35% with US/Fe²⁺ and 64% with US/Fe²⁺/TiO₂ after 30 min of treatment, and from 10% with US to 51% and 81% with, respectively, US/Fe²⁺ and US/Fe²⁺/TiO₂ processes for BR29, while for PhE, 70% of COD was removed using US/UV system, whereas 65% was eliminated with UV and only 38% with US alone. After 120 min of treatment, the oxidation degrees increased to 94 % for US/UV system, 76 % for UV and 65 % for US alone.

Key- words: Sonochemistry, Degradation, Ultrasounds, Emerging pollutants.

ملخص

في هذه الأطروحة، قمنا بدراسة عملية تفكك واكسدة الملون (BR29) Basic Red 29 باستخدام الموجات فوق الصوتية ذات التردد 300 كيلوهرتز و 80 واط وتم تطبيق نفس العملية على مسبب اضطرابات الغدد الصماء 2-phénoxyéthanol (PhE) باستخدام الموجات فوق الصوتية ذات التردد 600 كيلوهرتز و 120 واط في المحاليل المائية. وقد تم تحديد بمساعدة عدة مسابر كيميائية، مثل كحول البوتيل الثلاثي، الغلوكوز، البروبانول-2 و Triton X-100، أن جذور الهيدروكسيل هي المسؤولة عن عملية تفكك الملون BR29 وأن المنطقة البينية للتجفيف هي منطقة التفاعل الرئيسية وذلك في مجال واسع من التراكيز الأولية لمسبب اضطرابات الغدد الصماء PhE. ويزداد معدل التحلل مع زيادة التركيز الأولي ل BR29 و PhE. وقد أظهرت النتائج أن أسرع تفكك يحدث عند pH 3.0 بالنسبة ل BR29، بينما فيما يخص PhE فإن تغير pH المحلول ليس له أي تأثير على سرعة التفكك. وكما أن التفكك السونوكيميائي أكثر فعالية في حال تطبيق طاقات مرتفعة. ومعدل انحلال الصبغة المستخدمة أسرع في الأوساط المائية الطبيعية منه في الماء منزوع الأيونات. وقد تحصلنا على أفضل معدل إزالة في المياه المعدنية الطبيعية، تليها مياه النهر ثم مياه البحر. ورغم أن درجات التمدن والأكسدة المتحصل عليها في وجود الموجات فوق الصوتية وحدها منخفضة (~ 7% من مجموع الكربون العضوي و ~ 20% من طلب الأكسجين الكيميائي)، فإن إضافة كمية صغيرة من الحديد الثنائي إلى المحلول يحل هذه المشكلة. وكما أن نسق sono-Fenton يساعد على زيادة إزالة مجموع الكربون العضوي بنسبة 50% وإزالة طلب الأكسجين الكيميائي بنسبة 83% في غضون ساعة واحدة فقط من المعالجة. وكما تزداد نسبة التمدن من 5% باستعمال الموجات فوق الصوتية وحدها إلى 35% باستخدام US/Fe^{2+} و 64% بواسطة $US/Fe^{2+}/TiO_2$ بعد 30 دقيقة من المعالجة، و من 10% باستخدام الموجات فوق الصوتية وحدها إلى 51% و 81% باستخدام US/Fe^{2+} و $US/Fe^{2+}/TiO_2$ على التوالي بعد 60 دقيقة من عملية تفكك BR29، بينما فيما يخص PhE فإن 70% من طلب الأكسجين الكيميائي الابتدائي تمت إزالته باستخدام نسق الموجات فوق الصوتية/الأشعة فوق البنفسجية، في حين تم إزالة 65% باستخدام الأشعة فوق البنفسجية وحدها و فقط 38% بواسطة الموجات فوق الصوتية وحدها. وبعد 120 دقيقة من المعالجة، ارتفعت مستويات الأكسدة إلى 94% باستخدام نسق الموجات فوق الصوتية/الأشعة فوق البنفسجية، 76% باستعمال الأشعة فوق البنفسجية و 65% بواسطة الموجات فوق الصوتية وحدها.

كلمات مفتاحية : الكيمياء الصوتية, الموجات فوق صوتية, التفكيك, الملوثات الناشئة.

Remerciements

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

Mes sincères remerciements à monsieur Fethi Saoudi, chef du département de Génie des procédés à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, pour sa disponibilité et sa bienveillance.

Toute ma profonde gratitude pour l'ensemble des enseignants ayant contribué à ma formation le long de mon cursus.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement :

Monsieur Tifouti Lakhdar, Professeur à l'Université Badji Mokhtar -Annaba d'avoir consacré de son temps pour présider le jury de thèse ainsi que pour sa remarquable modestie.

Madame Djerad Souad, Professeur à l'Université Badji Mokhtar -Annaba, monsieur Hamlaoui Youcef, Professeur à l'Université Mohamed Cherif Messaidia -Souk Ahras, monsieur Djelloul Chawki, Maitre de conférence classe A à l'Université Hadj Lakhdar -Batna et monsieur Sekirifa Mohamed Lamine, Maitre de conférence classe A à l'Université Kasdi Merbah -Ouargla, d'être parmi les membres de jury et de me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Dédicace

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

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

Mes sincères remerciements à Ahlem, Rabiaa, Kaouter et Nassim mes collègues pour leurs aides, leurs sympathies et leurs encouragements.

Mes encouragements aux nouvelles doctorantes qui ont rejoint le laboratoire sous la direction de Mr Oualid Hamdaoui.

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

Boutamine Zineb

Liste des tableaux

Tableau I.1: Groupes chromophores et auxochromes	12
Tableau I.2 : Classification chimique et tinctorial des colorants	13
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 et du 2-phénoxyéthanol	21
Tableau I.4 : Travaux établis pour l'élimination de quelques colorants et perturbateurs endocriniens par des POA.	24
Tableau I.5 : Classification des différents procédés d'oxydation avancés	26
Tableau III.1 : Caractéristiques principales de l'eau minérale et de l'eau de mer utilisée dans cette étude	83
Tableau III.2 : L'enlèvement du COT et de la DCO durant la dégradation sonochimique de BR29	86
Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques de PhE	146

Liste des figures

Figure II.1. Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance	38
Figure II.2. Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique	39
Figure II.3. Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire	42
Figure II.4. Micro-crevasses à la surface d'une particule solide	43
Figure II.5. Zones de réactivité sonochimique	47
Figure III.1. Variation des spectres UV-Vis de la solution de BR29 lors du traitement ultrasonore en fonction du temps	66
Figure III.2. Effet des piègeurs de radicaux, l'alcool tert-butylque et le glucose, à 100 et 1000 mg/L sur la dégradation sonochimique de BR29	68
Figure III.3. Les résultats calculés de la pression de liquide (a), du rayon de la bulle (b), de la vitesse de la paroi de la bulle (c), de la pression à l'intérieur de la bulle (d) et de la température à l'intérieur de la bulle durant quatre périodes à 300 kHz	71
Figure III.4. Évolution du système réactionnel à l'intérieur d'une bulle en fonction du temps à la fin de la première implosion	72
Figure III.5 (a). Cinétique de dégradation de BR29 à différentes concentrations initiales	73
Figure III.5 (b). Quantité éliminée de BR29 à différentes concentrations initiales	74
Figure III.6. Vitesse initiale de dégradation et le taux de production de H ₂ O ₂	75
Figure III.7. Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique de BR29	77
Figure III.8. Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation de BR29	79
Figure III.9. Effet de la nature du gaz dissout sur la dégradation sonochimique de BR29.	81
Figure III.10. Dégradation sonochimique de BR29 dans l'eau de mer, l'eau de la rivière Rhumel et l'eau minérale naturelle	83

Figure III.11. Abattement du carbone organique total (COT) et de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du traitement ultrasonore de la solution de BR29	85
Figure IV.1. Cinétique de dégradation, de réduction du carbone organique total et vitesse de production de H ₂ O ₂ durant le traitement ultrasonore de solution de BR29	102
Figure IV.2. Effet de l'addition de Fe ²⁺ sur l'élimination sonochimique de BR29	104
Figure IV.3. Effet de l'addition de TiO ₂ sur l'élimination sonochimique de BR29	106
Figure IV.4. Effet de l'addition de Fe ²⁺ sur la dégradation de BR29 en présence de 100 mg/L TiO ₂	108
Figure IV.5. Effet de l'addition de TiO ₂ sur l'élimination de BR29 en présence de 15 mg/L de Fe ²⁺	109
Figure IV.6. Abattement du carbone organique total (COT) dans les différents systèmes testés durant le traitement sonochimique des solutions de BR29	111
Figure V.1. Structure de la molécule de 2-phenoxyethanol	121
Figure V.2. Cinétique de dégradation de PhE et évolution de H ₂ O ₂ dans les solutions de PhE à des concentrations initiales de 10 et 50 mg/L	122
Figure V.3. Effet de l'addition de 2-propanol sur la cinétique de dégradation de PhE et l'accumulation de H ₂ O ₂	125
Figure V.4. Effet de l'addition de Triton X-100 sur la cinétique de dégradation de PhE et l'accumulation de H ₂ O ₂	128
Figure V.5. Effet de l'addition de saccharose sur la cinétique de dégradation de PhE et l'accumulation de H ₂ O ₂	129
Figure V.6. Vitesse initiale de dégradation et vitesse de production de H ₂ O ₂ en fonction des concentrations initiales de PhE	132
Figure VI.1. Vitesse initiale de dégradation de PhE et vitesse de production de H ₂ O ₂ en fonction des concentrations initiales de PhE	146
Figure VI.2. Cinétique de dégradation de PhE pour différentes concentrations initiales	148

Figure VI.3. Cinétiques de dégradation de PhE pour différentes puissances électriques	149
Figure VI.4. Vitesse initiale de dégradation de PhE et vitesse de production de H ₂ O ₂ en fonction des puissances électriques	151
Figure VI.5. Cinétiques de dégradation de PhE pour différents gaz de saturation	152
Figure VI.6. Vitesse initiale de dégradation de PhE et vitesse de production de H ₂ O ₂ en fonction des gaz de saturation	153
Figure VI.7. Cinétiques de dégradation de PhE pour diverses valeurs de pH initial des solutions	155
Figure VI.8. Cinétiques de dégradation de PhE pour différentes températures	156
Figure VI.9. Vitesse initiale de dégradation de PhE et la vitesse de formation de H ₂ O ₂ en fonction des températures des solutions	157
Figure VI.10. Dégradation de PhE et abattement de la DCO en fonction du temps durant le traitement par UV et US séparés et combinés	159
Figure VI.11. Évolution de H ₂ O ₂ généré par photolyse (UV), sonolyse (US) et photosonolyse (US/UV) appliqués à des solutions de PhE	161

Liste des abréviations (par ordre alphabétique)

BFR	Bundesinstitut für Risikobewertung (institut fédéral allemand d'évaluation des risques)
BR 29	Basic Red 29
CI	Colour Index
COT	Carbone Organique Total
C_p	Capacité calorifique à pression constante
C_0	Concentration initiale
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DDE	Dichlorodiphényldichloroéthylène
f	Fréquence
Hz	Hertz
I_a	Intensité acoustique
K	Constante d'équilibre
k	Constante de vitesse
min	minute
N	Nombre de bulles actives
n	Nombre de moles
NP	Nonylphénols
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
P_{acous}	Puissance acoustique
$P_{\text{élec}}$	Puissance électrique
P_A	Amplitude acoustique
PCB	Polychlorobiphényle
PE	Perturbateur endocrinien
PhE	2-phénoxyéthanol
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
R	Composé organique
R_{max}	Rayon maximal des bulles individuelles

R_{\min}	Rayon minimal des bulles individuelles
RR	Risque relatif
r	Vitesse initiale de dégradation
$r_{H_2O_2}$	Vitesse de production de H_2O_2
S	Synergie
SIN	Substitute It Now (organisation non gouvernementale travaillant sur les risques chimiques)
\varnothing	Diamètre
ε	Coefficient d'extinction
λ	Longueur d'onde
ρ_L	Masse volumique du liquide
c	Vitesse du son
λ	Conductivité thermique

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	02
Références bibliographiques	05

Chapitre I : Exemple de polluants émergents “Colorants et perturbateurs endocriniens”

Introduction	10
I.1. Colorants	11
I.1.1. Définition	11
I.1.2. Classification des colorants	13
I.1.3. Aspects de toxicité des rejets colorés	15
a) Impacts sur la santé humaine (allergie, mutagénicité /carcinogénicité)	15
b) Impacts sur les cours d'eau (faune et flore)	15
I.2. Perturbateurs endocriniens	16
I.2.1. Définition	17
I.2.2. Classification des perturbateurs endocriniens	17
I.2.3. Effets des perturbateurs endocriniens	17
a) Effet cumulatif (bioaccumulation)	18
b) Effet cocktail	18
I.2.4. Impacts des PE sur la santé humaine et l'espèce animale	18
a) Impacts sur la santé humaine	18
b) Impacts sur l'espèce animale	19
I.3. Molécules modèles Basic Red 29 et 2-Phénoxyéthanol	20
I.4. Procédés de traitement des eaux contaminées par des composés réfractaires	21
I.5. Procédés d'oxydation avancés	23
a. Principe	23
b. Description et caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$	23
c. Réactivités des radicaux hydroxyles	23
d. Classification des procédés d'oxydation avancés	26
Conclusion	26
Références bibliographiques	27

Chapitre II : Ultrasons et sonochimie

Introduction	37
II.1. Ultrason	37
II.2. Cavitation acoustique	38
II.2.1. Cavitation stable et transitoire	40
II.2.2. Nucléation de bulles	42
II.2.3. Croissance de la bulle par diffusion rectifiée	44
II.3. Effet physiques et chimiques des ultrasons dans les milieux liquides	44
II.3.1. Effets physiques	44

Sommaire

II.3.2. Effet chimique -Sonochimie-	45
II.4. Sonolyse de l'eau	47
II.5. Influence des paramètres opératoires sur la cavitation	48
II.5.1. Fréquence des ultrasons	49
II.5.2. Intensité des irradiations ultrasonores	49
II.5.3. Température du milieu réactionnel	50
II.5.4. Paramètres physico-chimiques du milieu liquide	50
II.6. Application de la sonochimie dans le traitement des eaux	51
Conclusion	52
Références bibliographiques	53

Chapitre III : Dégradation sonochimique du Basic Red 29 (BR29) en milieu aqueux

Introduction	60
III.1. Matériel et méthode	63
III.1.1. Réactifs	63
III.1.2. Réacteur à ultrasons	63
III.1.3. Procédure	64
III.2. Modèle de sonochimie à une seule bulle	65
III.3. Résultats et discussion	65
III.3.1. Spectre UV-Vis de BR29 durant le traitement ultrasonore	65
III.3.2. Zone de réactivité et mécanisme de sono-oxydation	67
III.3.3. Évidence expérimentale et numérique de la formation du radical HO• à 300 kHz	69
III.3.4. Effet de la concentration initiale de BR29	73
III.3.5. Effet du pH initial	76
III.3.6. Effet de l'intensité acoustique	77
III.3.7. Effet de la nature des gaz dissout	79
III.3.8. Effet des matrices naturelles	81
III.3.9. Dégradation de BR29 par le procédé Sono-Fenton US/Fe ²⁺	84
Conclusion	87
Références bibliographiques	88

Chapitre IV : Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné ultrasons/ Fe²⁺/ TiO₂

Introduction	96
IV.1. Matériel et méthode	99
IV.1.1. Réactifs	99
IV.1.2. Matériel	99
IV.1.3. Méthode	100
IV.2. Résultats et discussion	101
IV.2.1. Dégradation et minéralisation sonochimique de BR29	101
IV.2.2. Combinaison US/Fe ²⁺ , US/TiO ₂ et US/ Fe ²⁺ /TiO ₂	103
IV.2.3. Minéralisation et effet synergique	109
Conclusion	112

Références bibliographiques	113
-----------------------------	-----

Chapitre V : Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

Introduction	119
V.1. Matériel et méthodes	120
V.2. Résultats et discussion	121
V.2.1. Dégradation de PhE	121
V.2.2. Détermination de la zone de réactivité et de la voie d'oxydation	123
V.2.3. Détermination de la zone de réaction pour un large intervalle de concentrations initiales de PhE	129
Conclusion	132
Références bibliographiques	134

Chapitre VI : Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien 2- Phénoxyéthanol en milieux aqueux

Introduction	142
VI.1. Matériel et méthodes	144
VI.1.1. Réactifs	144
VI.1.2. Réacteur US et US/UV	144
VI.1.3. Procédures	145
VI.2. Résultats et discussion	145
VI.2.1. Effet de la concentration initiale de PhE	145
VI.2.2. Effet de la puissance	148
VI.2.3. Effet de la saturation par l'azote	151
VI.2.4. Effet du pH initial des solutions	154
VI.2.5. Effet de la température des solutions	156
VI.2.6. Effet de la combinaison des ultrasons et de l'irradiation ultraviolette	158
Conclusion	161
Références bibliographiques	163
Conclusion générale	170



Introduction générale

Introduction générale

La base de données de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) Aquastat estime à 3928 km³ par an les prélèvements d'eau douce. Environ 44% de cette eau, soit 1716 km³ par an est consommée principalement dans l'agriculture par évaporation dans les terres agricoles irriguées. Les 56 % restants (2212 km³ par an) sont libérés dans l'environnement en tant qu'eaux usées sous forme d'effluents municipaux (8%), industriels (16%) et d'eaux de drainage agricole (32%) [1-5].

“Dans un monde où la demande en eau douce augmente sans cesse, et où les ressources en eau limitées subissent de plus en plus des contraintes du fait de la surexploitation, de la pollution et des changements climatiques, il est tout simplement impensable de négliger les opportunités qu'offre l'amélioration de la gestion des eaux usées”. Telle est la conclusion du rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau 2017 établi par l'UNESCO pour ONU-Eau [6].

Afin de subvenir à la demande mondiale accrue en eau, il s'avère nécessaire de se tourner vers l'amélioration de la collecte, la gestion et essentiellement le traitement fiable et adéquat des eaux usées qu'elles soient municipales, agricoles ou encore industrielles, car déversées dans les milieux récepteurs sans traitement efficace, celles-ci peuvent représenter un danger potentiel pour la santé humaine ainsi que pour les cours d'eau et leurs différents écosystèmes. Le danger que représentent ces eaux est intimement lié à une composition qualifiée de diverse, hétérogène et souvent toxique notamment pour les eaux usées industrielles.

Ces dernières étalent un large spectre de contaminants organiques variant d'un secteur d'activité à un autre, parmi les secteurs polluants en termes de produits chimiques on trouve l'industrie du textile, de tannage, de papier, l'industrie alimentaire, l'industrie des produits chimiques ainsi que l'industrie pharmaceutique... [7,8].

On recense parmi ses substances contaminantes : les hydrocarbures, les biphényles polychlorés (BPC), les polluants organiques persistants (POP), les composés organiques volatils (COV) et les solvants chlorés [9]. À ces grandes familles de polluants vient s'ajouter une récente et large famille de composés organiques qui ne cesse de s'étendre, c'est celle des produits dits "émergents". L'institut d'études géologiques des États-Unis (USGS) définit les contaminants émergents comme « tout produit chimique naturel ou synthétique ou tout microorganisme qui n'est pas couramment surveillé dans l'environnement, mais a le potentiel de pénétrer dans l'environnement et d'entraîner des effets écologiques et/ou des effets sur la santé humaine » [10].

Les effets des différents polluants sur la santé humaine et l'écosystème n'ont été évalués que de façon marginale, tandis que les effets cumulatifs n'ont fait l'objet d'aucune étude. Il est scientifiquement prouvé que de nombreux produits chimiques reconnus comme polluants émergents peuvent potentiellement provoquer des perturbations endocriniennes chez l'être humain et dans la faune aquatique (provoquant des malformations congénitales et des troubles du développement, et affectant la fécondité et la santé reproductive), même à de très faibles concentrations [11], ainsi que des tumeurs cancéreuses et le développement de la résistance des bactéries pathogènes, y compris la multirésistance aux médicaments.

Les polluants émergents sont présents à des concentrations variables dans les eaux usées municipales traitées et non traitées, les effluents industriels et les eaux de ruissellement agricole qui s'infiltrent dans les fleuves, les lacs et les eaux côtières [12,13]. Ils ont également été détectés dans l'eau potable [14], étant donné que les procédés classiques de traitement des eaux usées et de purification de l'eau ne sont pas efficaces pour les éliminer en raison de leurs propriétés physico-chimiques (taille, charge, forme, hydrophobicité, pKa et groupe fonctionnel), ce qui a conduit à de nombreux travaux qui se sont penchés sur l'étude du devenir et du transport ainsi que l'élimination de ces contaminants dans l'eau [15-17].

Les technologies avancées de traitement des eaux usées ont fait l'objet de plusieurs travaux durant cette dernière décennie, dans le but d'améliorer la qualité des eaux usées et celle des eaux potables. Parmi les nouvelles technologies appliquées dans de telles études, on cite les procédés d'oxydation avancés par exemple l'ozonation [18,19], l'irradiation ultraviolette [20,21], le procédé Fenton [22] et les ultrasons [23-25].

Dans le présent travail et dans le but de contribuer à ces travaux de recherche, notre choix s'est porté sur la dégradation du Basic Red 29, un colorant textile azoïque, le 2-phénoxyéthanol, un perturbateur endocrinien de la famille des éthers de glycols, deux molécules modèles qui appartiennent à deux importantes classes de polluants émergents qui font sujet de préoccupation à l'heure actuelle. La dégradation est effectuée par un traitement ultrasonore à haute fréquence, un procédé d'oxydation avancé reconnu pour être une bonne alternative pour l'élimination des composés récalcitrants.

La présente thèse est répartie en six chapitres, le premier s'intéresse aux colorants ainsi qu'aux perturbateurs endocriniens, leurs effets sur la santé humaine et sur l'environnement et les différents traitements des rejets contaminés par ces polluants émergents.

Le deuxième chapitre traite les ultrasons et la théorie de la sonochimie.

Le troisième et le quatrième chapitre traitent respectivement, la dégradation sonochimique du Basic Red 29 en milieux aqueux et l'intensification de la minéralisation sonolytique du colorant modèle utilisé par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂.

Le cinquième chapitre s'intéresse à la détermination de la zone de réaction au cours de la sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol, tandis que le sixième et dernier chapitre expose les résultats obtenus lors de la dégradation photo-sonochimique du PE en question.

Introduction générale

En dernier une conclusion générale où l'ensemble des résultats expérimentaux sera résumé.

Références

- [1] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Area equipped for irrigation, Aquastat, Rome, 2014. www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation_eng.pdf.

- [2] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Water withdrawal by sector, around 2010, Aquastat, Rome, 2016. www.fao.org/nr/water/aquastat/tables/WorldData-Withdrawal_eng.pdf.

- [3] Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), Eaux usées municipales, Aquastat, Rome, 2016. <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/wastewater/indexfra.stm>.

- [4] J. Mateo-Sagasta, L. Raschid-Sally, A. Thebo, Global wastewater and sludge production, treatment and use, Wastewater: economic asset in urbanizing world, Springer Netherlands, pp 15-38, 2015.

- [5] I. A. Shiklomanov, World Water Resources and Their Use, State hydrological institute and UNESCO's international hydrological programme, 1999, <http://webworld.unesco.org/water.shtml>.

- [6] WWAP (Programme mondial pour l'évaluation des ressources en eau), Rapport mondial des nations unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017, Les eaux usées – Une ressource inexploitée, Paris, UNESCO, 2017. <http://www.unwater.org>.

- [7] USEPA (United States Environmental Protection Agency), National management measures to control nonpoint source pollution from agriculture, Washington, 2003. www.epa.gov/nps/national-management-measures-control-nonpoint-source-pollution-agriculture.

- [8] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, D. H. Stensel, Wastewater engineering: treatment and reuse, 4th edition, New York, Metcalf & Eddy Inc, 2003.
- [9] PNUE (Programme des Nations Unies pour l'environnement), International source book on environmentally sound technologies for wastewater and stormwater management, London, IWA publishing, 2002, www.unep.or.jp/ietc/Publications/TechPublications/TechPub15/main_index.asp.
- [10] USGS (United States Geological Survey), Contaminants of emerging concern in the environment, June 16 2017, www.toxics.usgs.gov/investigations/cec/index.php.
- [11] S. Poongothai, R. Ravikrishnan, P. Murthy, Endocrine disruption and perspective human health implications : a review, The internet journal of toxicology, Volume 4, Number 2, 2007.
- [12] UNESCO (Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture), planète science bulletin trimestriel d'information sur les sciences exactes et naturelles, Vol. 9, n° 4, pp. 1-24, 2011. <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002122/212222f.pdf>.
- [13] UNESCO, Emerging pollutants in water and wastewater: Technical and policy case studies, UNESCO project on emerging pollutants in wastewater reuse in developing countries, www.en.unesco.org/emergingpollutants, 2016.
- [14] M. Raghav, S. Eden, K. Mitchell, B. Witte, Contaminants of emerging concern in water, Arroyo, Water resources research center college of agriculture and life sciences, University of Arizona, 2013, pp 1-12.
- [15] O. González, B. Bayarri, J. Aceña, S. Pérez, D. Barceló, Treatment technologies for wastewater reuse: Fate of contaminants of emerging concern. In: D. Fatta-Kassinos, D. Dionysiou, K. Kümmeler (eds) Advanced treatment technologies for urban wastewater reuse, The handbook of environmental chemistry, vol 45, Springer, Cham, 2016.

- [16] M.J. Benotti, R.A. Trenholm, B.J. Vanderford, J.C. Holady, B.D. Stanford, S.A. Snyder, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 597–603.
- [17] H.W. Chen, C.H. Liang, Z.M. Wu, E.E. Chang, T.F. Lin, P.C. Chiang, G.S. Wang, Occurrence of endocrine Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in drinking water in Taiwan, *Sci. Total. Environ.* 449 (2013) 20–28.
- [18] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 6649– 6663.
- [19] N.F.F. Moreira, C.A. Orge, A.R. Ribeiro, J.L. Faria, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A. M.T. Silva, Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater, *Water Res.* 87 (2015) 87–96.
- [20] X.D. Duan, X.X. He, D. Wang, S.P. Mezyk, S.C. Otto, R. Marfil-Vega, M.A. Mills, D.D. Dionysiou, Decomposition of iodinated pharmaceuticals by UV 254 nm assisted advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 489–499.
- [21] J. Han, Y.S. Liu, N. Singhal, L.Z. Wang, W. Gao, Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO under artificial UVA and solar irradiation, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 150–162.
- [22] J.K. Im, J. Yoon, N. Her, J. Han, K.D. Zoh, Y. Yoon, Sonocatalytic-TiO₂ nanotube, Fenton, and CCl₄ reactions for enhanced oxidation, and their applications to acetaminophen and naproxen degradation, *Sep. Purif. Technol.* 141 (2015) 1–9.
- [23] J. Madhavan, P.S.S. Kumar, S. Anandan, M. Zhou, F. Grieser, M. Ashokkumar, Ultrasound assisted photocatalytic degradation of

- diclofenac in an aqueous environment, *Chemosphere* 80 (2010) 747–752.
- [24] J.S. Park, N.G. Her, Y. Yoon, Sonochemical degradation of chlorinated phenolic compounds in water: effects of physicochemical properties of the compounds on degradation, *Water Air Soil Pollut.* 215 (2011) 585–593.
- [25] V. Naddeo, S. Meric, D. Kassinos, V. Belgiorno, M. Guida, Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under. Ultrasonic irradiation, *Water Res.* 43 (2009) 4019–4027.



Chapitre I

Exemple de polluants émergents “Colorants et perturbateurs endocriniens”

Introduction

La présence de polluants émergents dans l'environnement, au cours du dernier siècle, constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des pays du monde. La diversité et l'hétérogénéité de ces composés est due principalement aux différents secteurs de l'industrie. Ces substances émergentes et biorécalcitrantes sont reconnues pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Parmi ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques, des colorants... etc, [1,2].

La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800.000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140.000 t/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes qui engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [3,4].

En outre, depuis la fin du 20^{ème} siècle, on assiste à un intérêt croissant pour les substances chimiques portant le qualificatif de perturbateurs endocriniens (PE). Parmi les PE, on retrouve les produits pharmaceutiques, les polluants chimiques tels que les pesticides et les plastifiants (BPA, phtalates etc.), les détergents, les PCB, les dioxines... [5,6].

De nombreuses études ont montré que la présence de ces contaminants dans les effluents d'eaux usées et diverses sources d'eau potable peut avoir des impacts écologiques même à de très faibles concentrations (<ng/L) [7].

L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisant les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

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

Dans cette synthèse bibliographique, on présentera des notions sur les colorants ainsi que sur les perturbateurs endocriniens, leurs classifications, la toxicité engendrée par ceux-ci, ainsi que les procédés classiques et avancés de traitements des eaux contaminées par les composés récalcitrants.

I.1. Colorants

I.1.1. Définition

Depuis la préhistoire, l'homme a été intéressé par les colorants caractérisés par l'application de teintures naturelles pour les fourrures et le textile. Ces premières teintures étaient principalement d'origine végétale, ainsi que d'origine animale. Parmi ceux-ci, on cite l'Indigo naturel obtenu de la plante *Indigofera tinctoria*, le pourpre Tyrien extrait de la glande d'un escargot violet développé par les Phéniciens. Les nombreuses années de développement ont mené à des processus compliqués de teinture. En 1856, William H. Perkin a réussi à obtenir une teinture qu'il a nommé Mauvéine. Ceci a été réalisé par l'oxydation d'un mélange d'aniline pour produire une teinture cationique violette. La nuance violette brillante sur la soie a immédiatement attiré l'attention et a stimulé d'autres chimistes pour effectuer des expériences semblables. Des découvertes semblables ont été réalisées, en 1859 Verguin a découvert la fuchsine, tandis que Griess a

Chapitre I

Exemples de polluants émergents "Colorants et perturbateurs endocriniens"

découvert les composés diazoïques qui ont mené au développement de la grande classe actuelle de teintures synthétiques, à savoir les composés azoïques. La première vraie teinture azoïque, Bismark le Brun, a été développée par Martius en 1863 [8].

Le dictionnaire Larousse définit un colorant comme étant une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui mise en contact avec un support, dans des conditions appropriées, se fixe sur ce dernier de façon durable en lui communiquant une certaine couleur [9].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [10]. Les doubles liaisons, qui permettent l'absorption de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet, sont des groupes chromophores (du grec *chrôma* : couleur et *phero* : je porte). La présence de substituants peut modifier la longueur d'onde d'absorption. Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans le domaine visible est dû notamment à la présence de certains groupes auxochromes (du grec *auxein* : accroître) couplés aux groupes chromophores illustrés sur le Tableau I.1. Les couleurs de la nature sont dues à l'absorption sélective, par des molécules, de certaines radiations du spectre visible de la lumière blanche. Plus une molécule contient de doubles liaisons conjuguées, plus la longueur d'onde de la lumière absorbée est grande [11].

Tableau I.1: Groupes chromophores et auxochromes

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 (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.1.2. Classification des colorants

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Colour Index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires : l'un utilise l'appellation usuelle (ou reference number) basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, tandis que l'autre utilise la structure chimique (numéro de Colour index) [12,13]. Le Tableau I.2 résume les familles des colorants les plus utilisées dans le domaine industriel prenant en compte les deux classifications.

Tableau I.2. Classification chimique et tinctoriale des colorants.

Classification chimique	Classification technologique
<p>Dérivés du phénylméthane Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils ont conservé une certaine valeur commerciale car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances, du jaune au bleu en passant par le rouge et même le vert. Ils sont formés de deux ou trois noyaux aromatiques reliés entre eux par un atome de carbone. Le triphénylméthane permet de réaliser la synthèse de colorants basiques (vert de malachite, violet cristallisé...), cette classe comprend des colorants cationiques, acides et à mordants, en général rouges, violets, bleus ou verts. Ces colorants ont été et sont parfois encore utilisés comme substances thérapeutiques pour leurs vertus antiseptiques, fongicides et bactéricides [14].</p>	<p>Colorants cationiques ou basiques Sont d'habitude appliqués à l'acrylique, papier et nylon, mais peuvent aussi trouver une utilisation dans des substrats de polyester modifiés. Les colorants basiques sont hydrosolubles et produisent des cations colorés dans la solution ; ces cations sont attirés électrostatiquement aux substrats avec une charge négative. Des teintures cationiques peuvent avoir une charge positive localisée sur un groupe d'ammonium ou peuvent être distribués comme une charge délocalisée sur le cation comme beaucoup de triarylméthane, xanthènes et des teintures d'acridine [8].</p>
<p>Colorants azoïques Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements chromophores azo (-N=N). Ils représentent environ 70% du marché des colorants avec plus de 100000 teintes. On trouve dans cette</p>	<p>Colorants réactifs Ils établissent une liaison de covalence avec la fibre. Le but de cette technique est de rendre provisoirement soluble certains colorants afin de faciliter leur diffusion dans le textile, puis les</p>

<p>classe, d'autres substances telles que des pigments insolubles dans l'eau, des azoïques type solvants, des colorants basiques, acides, des azoïques de type Disperse qui sont très utilisés comme colorants textiles et comprennent les allergènes le plus souvent incriminés dans l'exploration des eczémas de contact aux colorants textiles par tests épicutanés. Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) [14].</p>	<p>insolubiliser au sein du matériau. Les colorations ainsi obtenues présentent une très haute tenue au lavage. Ils sont utilisés pour le coton et les fibres polyamides. Ce sont des colorants azoïques sur lesquels la présence de groupements sulfoniques et carboxyliques confère l'hydrosolubilité nécessaire [14].</p>
<p>Colorants indigoïdes Ils tirent leur appellation de l'indigo, déjà utilisé par les Egyptiens. L'indigo est un des plus anciens colorants connus. Utilisés pour la teinture des textiles et sont également appelés « vat pigments » (ou pigments de cuve), car c'est dans la cuve que s'effectue la réduction qui permet la solubilisation de l'indigo et donc sa fixation sur la fibre. Dans un second temps, l'indigo se réoxyde à l'air. De façon générale, ces colorants résistent au lavage et moins à la lumière. L'industrie du jean a beaucoup favorisé son utilisation [14].</p>	<p>Colorants anioniques ou acides Ces colorants peuvent être appliqués au nylon, à la laine ou à la soie dans la gamme de pH de 3,0 à 7,0. L'affinité teinture-fibre résulte des forces électrostatiques ion-ion, par exemple, dans le nylon entre le groupe amino, qui est protoné dans des conditions acides et la teinture anionique. La solubilité de ces colorants dans l'eau est due à la présence du groupe sulfonates. Ces colorants font partie de la famille des azoïques, une classe chimique qui compte parmi les plus larges [8].</p>
<p>Colorants anthraquinoniques C'est la deuxième classe de colorant textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. La structure de base est celle de l'antraquinone, ils sont caractérisés par le groupement chromophore >C=O [13].</p>	<p>Colorants dispersés Ces teintures sont fréquemment insolubles ou peu solubles dans l'eau, de caractère non-ionique et sont appliquées aux fibres hydrophobes dans une dispersion aqueuse. Elles sont principalement utilisées pour la coloration du polyester, du nylon et de la cellulose, des fibres d'acétate et acryliques [8].</p>

I.1.3. Aspects de toxicité des rejets colorés

a) Impacts sur la santé humaine (allergie, mutagénicité / carcinogénicité)

- Eczéma des mains et parfois du visage chez les professionnels manipulant des colorants (pesée, mélange, impression...).
- Dermatite allergique de contact, erythémato-vésiculeuse prurigineuse, d'atteinte symétrique, prédominant aux plis de flexion [15].
- Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [16].
- La liaison azo est la partie la plus instable de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase sécrétée au niveau du foie ou d'une azoréductase sécrétée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobies, pour se transformer en composés aminés cancérigènes [17,18].

b) Impacts sur les cours d'eau (faune et flore)

- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. A cet effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique sandocryl orange est très toxique pour la croissance des micro-organismes du fait, qu'après un temps de contact de 5 jours avec ce colorant, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5 % [19,20].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations, respectivement, de 0,1 et 2 mg/L [21].
- En plus des problèmes écologiques liés à la non-biodégradabilité des colorants, en raison de leurs importantes masses moléculaires et leurs structures complexes, on trouve l'eutrophisation, la bioaccumulation et la sous-oxygénation, qui nuisent à la vie

piscicole des différentes espèces et par conséquent celles de toute la chaîne alimentaire arrivant à l'espèce humaine [22].

I.2. Perturbateurs endocriniens

I.2.1. Définition

Le terme de perturbateur endocrinien est apparu dans les années 90. Aujourd'hui encore, il n'existe aucune définition mondiale. En revanche, l'Union Européenne propose en 1996 une première définition reprise et améliorée ensuite au fil des années par différents organismes.

La définition des perturbateurs endocriniens la plus communément admise est celle proposée par l'Organisation Mondiale de la Santé en 2002 :

"Un perturbateur endocrinien potentiel est une substance ou un mélange exogène, possédant des propriétés susceptibles d'induire une perturbation endocrinienne dans un organisme intact, chez sa progéniture ou au sein de (sous)-populations" [23].

Enfin en 2009, à Berlin, le BFR précisa la notion d'effets néfastes en complétant la définition énoncée par l'OMS : « changement dans la morphologie, la physiologie, la croissance, la reproduction, le développement ou la longévité d'un organisme, se traduisant par une perte de capacités fonctionnelles ou une perte de capacité à compenser un stress additionnel ou une sensibilité accrue aux effets nocifs découlant d'autres influences environnementales » [24].

Ces substances peuvent interférer avec « la production, la sécrétion, le transport, le métabolisme, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles » [25].

Les PE peuvent agir de différentes façons :

- en imitant l'action d'une hormone naturelle ;
- en se fixant sur les récepteurs des hormones naturelles ;
- en gênant ou en bloquant le mécanisme de production ou de régulation des hormones ou des récepteurs, modifiant ainsi les concentrations d'hormones présentes dans l'organisme [25].

I.2.2. Classification des perturbateurs endocriniens

Les PE potentiels ou avérés se retrouvent dans une grande diversité de produits de la vie quotidienne (produits d'entretien, emballages, cosmétiques, plastiques, jouets, téléphones, équipements médicaux...). Ils appartiennent à de nombreuses familles chimiques comme les bisphénols, phtalates, alkylphénols, parabènes, polychlorobiphényles, dioxines, polybromés, perfluorés, pesticides, métaux lourds...[26, 27]. Ils peuvent être sous forme de matières premières tels que des plastifiants et/ou monomères utilisés dans la plasturgie, de substances entrant dans la composition de produits utilisés aux postes de travail (peintures, colles, vernis, essences, produits d'entretien...), de déchets ou sous-produits émis par des procédés mis en œuvre dans l'entreprise (polychlorobiphényle – PCB) libérés lors du démantèlement des anciens transformateurs électriques...) [28]. Par ailleurs, on trouve des PE d'origine naturelle qui sont représentés principalement par les phytoestrogènes contenus dans les plantes notamment dans les lignans (lentilles, algues) et les isoflavones présents dans le soja [5].

Une liste de substances « PE avérés » ou « PE suspectés » a été établie en octobre 2015 par la Commission Européenne, elle comprend environ 200 PE avérés et 125 PE suspectés [29]. D'autres listes existent comme celle du SIN (Substitute It Now) éditée par Chemsec (organisation non gouvernementale travaillant sur les risques chimiques) qui comprenait, en avril 2016, 94 substances perturbatrices endocriniennes avérées ou suspectées [30].

I.2.3. Effets des perturbateurs endocriniens

En général, sauf cas exceptionnel, l'exposition aux PE se fait à faibles doses. L'estimation est donc compliquée. Mais avec les phénomènes de bioaccumulation on finit par retrouver des quantités importantes de PE dans l'organisme humain. Par ailleurs, les effets cumulatifs et les effets cocktails sont deux facteurs qui vont multiplier les risques de nocivité des perturbateurs [5, 31].

a) Effet cumulatif (bioaccumulation)

Il est en effet important de tenir compte lors de l'exposition prolongée à ces produits souvent lipophiles, de leur bioaccumulation dans le tissu graisseux comme cela a été bien montré dans le Lac Ontario que la concentration des PCB était multipliée par un facteur 10^6 entre le plancton et le tissu graisseux du goéland argenté qui se nourrit de poissons du lac [32]. Ces produits sont donc progressivement libérés dans le sang à partir du tissu graisseux avec des possibilités de fortes concentrations locales comme dans la graisse mammaire [31].

b) Effet cocktail

Un autre aspect important qui apparait depuis peu dans les travaux publiés est de prendre en considération l'exposition de l'individu à l'ensemble des molécules chimiques environnementales au long de son existence, ce que les Anglo-Saxons appellent 'mixture'. L'effet de ces molécules peut en effet s'additionner ou se potentialiser [33]. En effet, l'action combinée de substances chimiques, pourrait être à l'origine d'effets de PE inattendus. Par exemple, chez le fœtus de rat, trois phtalates différents qui individuellement n'induisent aucun effet peuvent en combinaison induire des hypospadias (malformations de l'urètre) chez la moitié des rats [34].

I.2.4. Impacts des PE sur la santé humaine et l'espèce animale

Les effets de la pollution environnementale sur la santé de l'adulte et de l'enfant en particulier ont fait l'objet de travaux de plus en plus nombreux [35,36].

a) Impacts sur la santé humaine

Les PE sont susceptibles d'agir au niveau de différents organes ou tissus (organes reproducteurs, thyroïde, glande mammaire, pancréas, cerveau, tissus adipeux, mais aussi intestin, os, foie, peau, système immunitaire, système cardiovasculaire...) et ce, par le biais notamment des récepteurs hormonaux ; leurs effets varient en fonction de l'âge des individus

exposés [28]. Parmi les études établies pour mettre en évidence les effets induits par les PE, on cite :

L'étude prospective réalisée à Boston par Palmer et al. [37] concernant les filles exposées in utero au Distilbène prescrit à leur mère pour réduire le risque de fausses couches, rapporte en 2006, à partir d'une comparaison portant sur 4821 femmes exposées et 2095 contrôles effectués sur une période de 19 ans, un risque majoré de développer un cancer du sein à partir de 40 ans avec un RR de 2,5 [37], risque relatif qui devient égal à 3 après 50 ans.

Markey et al. [38,39] ont de même appuyé la notion de programmation fœtale et/ou périnatale par exposition à des xénoestrogènes, la susceptibilité de développer à l'âge adulte une tumeur mammaire maligne chez la souris ainsi que chez l'espèce humaine, qui a été parfaitement démontrée par l'exposition des souris à des doses faibles (25 à 250 mg/kg par jour) de Bisphénol A.

Des interrogations existent également sur la santé reproductive féminine, notamment avec des pathologies telles que puberté précoce, troubles de la fécondité et de la fertilité, endométriose, ovaires polykystiques..., dont on suspecte qu'elles pourraient résulter d'effets de perturbation endocrinienne [40].

Plusieurs PE sont évoqués (bisphénol A, dioxines...) par des associations avec la survenue de maladies cardiovasculaires, métaboliques et avec l'augmentation du poids à l'âge adulte notamment lorsque l'exposition a eu lieu pendant la période périnatale [41].

b) Impacts sur l'espèce animale

Plusieurs études ont ainsi établi un lien entre la présence de PE dans l'environnement et l'apparition de troubles du développement ou de la fonction de reproduction chez certains organismes. Parmi ces études, on peut citer quelques exemples emblématiques tels que :

- La survenue d'imposex (développement d'organes sexuels mâles) chez les femelles gastéropodes exposées au tributylétain, un agent biocide utilisé dans les peintures anti-salissures [42] ;
- Les anomalies du développement et du fonctionnement de l'appareil reproducteur des alligators mâles exposés au dicofol, un pesticide organochloré [43] ;
- L'altération de la calcification des œufs chez les oiseaux exposés au DDT et à son métabolite DDE [44].
- De même, des études ont montré des retards du développement gonadique et des réductions des taux plasmatiques hormonaux chez les poissons vivants en aval des rejets d'effluents d'usines de pâte à papier [45,46].
- Par ailleurs, il existe certains endroits, tels que les points de rejets des industries textiles, où les produits chimiques alkylphénoliques (tels que NP et ses éthoxylates) contribuent de façon significative au potentiel global estrogénique des rivières [47-49].

I.3. Molécules modèles Basic Red 29 et 2-Phénoxyéthanol

Dans le cadre de la réalisation de cette étude, on a choisi de travailler, d'une part avec un colorant faisant partie de la classe la plus importante du marché des colorants textiles, un colorant azoïque le Basic Red 29 et d'autre part notre choix s'est porté sur le 2-Phénoxyéthanol comme perturbateur endocrinien qui appartient à la famille des éthers de glycol, celle-ci comprend plus de 80 dérivés. Environ 30 d'entre- eux sont utilisés comme solvants dans la fabrication de la peinture. Grâce à leur caractère amphiphile, ils trouvent un usage dans les colles, les encres, les vernis, les diluants, les teintures de cheveux. Chaque éther de glycol possède des caractéristiques toxicologiques propres à lui ; ce caractère peut varier de cancérigène, mutagène, altère la fonction des hormones sexuelles, il peut même être neurotoxique. En effet l'ANSM (Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé) recommande pour les enfants de moins de trois ans : la non utilisation du 2-phénoxyéthanol dans les

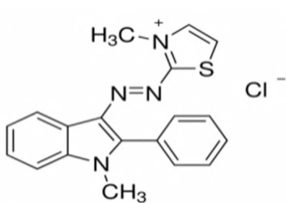
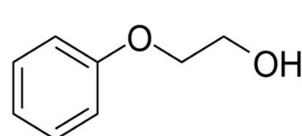
Chapitre I

Exemples de polluants émergents "Colorants et perturbateurs endocriniens"

produits cosmétiques et sa restriction à la concentration de 0,4 % dans tous les autres types de produits (au lieu de 1 % actuellement) notamment dans les lingettes pour bébés.

Les propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 et celles du 2-Phénoxyéthanol sont récapitulées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Propriétés physico-chimiques du Basic Red 29 et du 2- phénoxyéthanol [50,51].

	Basic Red 29	2-Phénoxyéthanol
Structure chimique		
λ_{max}	511 nm	211 nm
Aspect physique	Poudre, rouge foncé	Liquide huileux, incolore, faible odeur caractéristique
Synonyme	Basacryl Red GL	Ethylène glycol phényléther, EGPhE
Masse moléculaire	368,88 g/mol	138,16 g/mol
Numéro CAS	42373-04-6	122-99-6
Numéro CI	11460	/
Formule chimique	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄ S	C ₈ H ₁₀ O ₂

I.4. Procédés de traitement des eaux contaminées par des composés réfractaires

La méthode de traitement bien connue et largement appliquée pour le traitement des eaux usées est le procédé par boues activées [52,53]. Des combinaisons du processus à boues activées avec des processus physiques et chimiques peuvent être trouvées dans la plupart des applications [54,55]. Ces méthodes de traitement traditionnelles exigent trop d'espaces et sont affectées par l'écoulement d'eau usée.

Plusieurs travaux de recherches ont montré que pour des stations de traitements à boues activées, jusqu'à 40% des hormones stéroïdiennes naturelles et synthétiques qui font partie de la famille des PE peuvent passer à travers le système de traitement [56-59]. Le procédé à boues activées permet donc d'atteindre des taux d'élimination des PE plus ou moins élevés [57,60-63]. Cependant, ce procédé ne permet pas d'atteindre des concentrations en estrogènes et en alkylphénols dans les effluents, qui respectent les niveaux seuils déterminés provoquant des effets estrogéniques chez les poissons et les autres organismes aquatiques. De plus, l'utilisation des boues comme fertilisant peut causer une contamination potentielle des sols et des eaux souterraines [64].

D'autre part, des technologies physico-chimiques avancées de traitement existantes, comme des procédés membranaires, l'échange ionique, l'adsorption sur du charbon actif, peuvent seulement transférer les polluants d'une phase à une autre plutôt que de débarrasser les effluents des corps polluants.

Pour faire face au manque de performances des procédés biologiques et physico-chimiques dans le traitement des eaux usées contaminées par les substances qualifiées de PE, les procédés d'oxydation avancés (POA), de nouvelles technologies caractérisées par une performance élevée sont mises en lumière, leur performance est essentiellement due à la production *in-situ* du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) non-sélectif. La non-sélectivité de cette espèce oxydante confère à ces procédés la capacité d'éliminer un large spectre de composés organiques récalcitrants qui échappent à la chaîne du traitement conventionnel.

En effet, les chercheurs ont accentué leurs travaux sur la dégradation des perturbateurs endocriniens, toutes catégories confondues, par les POA, leurs effets sur la santé humaine et animale ainsi que leurs effets sur les différents milieux récepteurs. Le Tableau I.4 résume un nombre de travaux axés sur l'élimination de quelques substances perturbatrices par de multiples POA et dans différentes matrices naturelles.

I.5. Procédés d'oxydation avancés

a. Principe

Le concept des " Procédés d'oxydation avancés " a été établi par Glaze et al. en 1987. L'ultime objectif de l'oxydation des polluants dans l'eau et l'eau usée est de "minéraliser", c'est-à-dire de convertir les constituants d'un polluant organique en molécules inorganiques, simples et relativement moins alarmantes. Les principales conversions qui ont pu être visualisées sont le carbone en dioxyde de carbone, l'hydrogène en molécule d'eau, le phosphore en phosphates ou acides phosphoriques, le soufre en sulfates et l'azote en nitrates. Le but principal des procédés d'oxydation avancés est de produire le radical hydroxyle dans l'eau [79].

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

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque espèce [80]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} s [81,82]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés dans le traitement des eaux [83].

c. Réactivités des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [84].

Tableau I.4 : Travaux établis pour l'élimination de quelques colorants et perturbateurs endocriniens par des POA.

POAs	Type d'eau	Polluants	Conditions opératoires	Résultats et commentaires	Réf
O₃/H₂O₂	Eau souterraine	Atrazine et herbicides	pH 7,8, (H ₂ O ₂ /O ₃) = 3,3 g/g, H ₂ O ₂ = 8,8 mg/L, O ₃ = 1,0 mg/L.	80% d'élimination d'atrazine et herbicides, 99% d'élimination d'atrazine.	[65]
	Eau potable	Ibuprofène Diclofenac	C ₀ = 2µg/L (polluant), 10 min, ratio molaire O ₃ /H ₂ O ₂ = 2/1.	Enlèvement au bout de 10 min : 30% ibuprofène et 100% de diclofenac.	[66]
	Eau déionisée	Colorant (Red-RR2)	C ₀ = 40 mg/L, débit d'ozone = 500 mL/min, [H ₂ O ₂] = 1 g/L, T = 25°C.	Après 30 min : 27% de décoloration à pH 4, 49% à pH 7 et 57% à pH 10.	[67]
	Solution aqueuse	Phénol	C ₀ = 10 ⁻³ M, [H ₂ O ₂] = 6,2 - 6,8 mM, V = 2,5 L. (H ₂ O ₂ /O ₃ = 2,34/1),	Après 80 min : 80% de dégradation à pH entre 3,4 et 5,0 ; 93% à pH 6,8.	[68]
UV/TiO₂	Solution aqueuse	17β œstradiol	Lampe (150 W) ; C ₀ = 0,005 - 3,0 µM.	50% de 17β-œstradiol était éliminé en 40 min, et 98% d'élimination en 3,5 h.	[69]
	Eau distillée	Bisphénol A (BPA)	Lampe Hg-Xe (200 W), C ₀ = 175 M, 10 mW/cm ² , TiO ₂ en suspension.	100% minéralisation du BPA, après 20h, activité ostrogénique réduite à 10% après 6h de traitement.	[70]
	Effluent synthétique	<u>Colorants</u> : Orange G, Acid Orange 7, Acid Black 1, tartrazine	TiO ₂ = 1 g/L, irradiation par lampe à mercure de 50 W.	75% d'enlèvement entre 60 et 240 min.	[71]

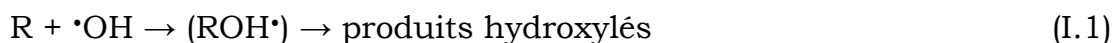
H₂O₂/Fe²⁺	Eau synthétique	Phénol, orto et para chlorophénol	Phénol : 1,06 mol/m ³ , V = 300 mL. Chlorophénol = 0,78 mol/m ³ , FeSO ₄ = 0,079 mol/m ³ , H ₂ O ₂ = 44,1 mol/m ³ , (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 550/1).	100% de dégradation après 1h, H ₂ O ₂ et Fe ²⁺ ont des effets significatifs sur la dégradation des contaminants.	[72]
	Solution aqueuse	Benzène sulfonate de sodium	Fe ³⁺ = 2x10 ⁻⁴ M, H ₂ O ₂ = 4 mM, C ₀ = 2x10 ⁻⁴ M.	100% de dégradation après 60 min. 40% enlèvement de COT après 4h.	[73]
Électro-oxydation (EO)	Solution aqueuse	Bisphenol A	Anode : BDD, C ₀ = 20 mg/L, Na ₂ SO ₄ = 0,1M, pH 6.	100% de dégradation à 35,7 mA/cm ² , après 4h et 50% à 14,3 mA/cm ² .	[74]
Sonochimie	Solution aqueuse	Nitrobenzene (NB) p-nitrophenol (pNP)	C ₀ (NB) = 100 ppm, V = 15 mL C ₀ (pNP) = 10 ppm, T = 25°C, f = 20 kHz, p = 100 W.	Après 90 min de sonication seulement 30% de NB dégradé et moins de 5% pour le pNP.	[75]
	Eau déionisée (1), eau de mer (2), lessivage eau urbaine (3), eau usée (4), solution aqueuse 3,5% NaCl (5)	Triclosan	C ₀ = 5 µg/L, V = 200 mL, f = 80 kHz, p = 135 W.	~100% de triclosan dégradé après 120 min excepté pour l'effluent d'eau usée (60% après 180 min). Vitesse de dégradation différente suivant le type de matrice : (2)>(5)>(3)>(1)>(4).	[76]
	Solution aqueuse	Hydrazine	C ₀ = 0,1 mM et C ₀ = 1 mM, V = 100 mL, f = 200 kHz, p = 200 W.	60 min de sonication : 40% de dégradation pour C ₀ = 0,1 mM à pH 8,4 et 20% pour C ₀ = 1 mM à pH 8,7.	[77]
	Eau distillée	Bisphénol A	C ₀ = 110 µg/L et C ₀ = 450 µg/L, Na ₂ S ₂ O ₈ = 10 mg/L, T = 30°C, pH 6, f = 20 kHz, p = 450 W.	100% de dégradation pour C ₀ = 450 µg/L après 180 min de sonication et 45 min pour C ₀ = 110 µg/L	[78]

Chapitre I

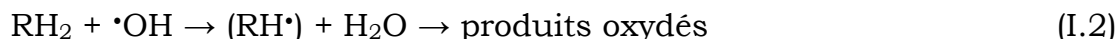
Exemples de polluants émergents "Colorants et perturbateurs endocriniens"

Les équations (1) et (2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [85] :

1^{er} cas : addition du radical $\cdot\text{OH}$ sur le composé organique R



2^e cas : élimination d'un atome d'hydrogène



d. Classification des procédés d'oxydation avancés

Les POA peuvent être regroupés en quatre catégories résumées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Classification des différents procédés d'oxydation avancés [86-90].

Catégorie		Procédé	Réaction
Phase homogène		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ H ₂ O ₂ /O ₃	Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + HO [•] O ₃ + HO ₂ ⁻ → O ₂ + HO [•] + O ₂ ⁻
Photolytique	Homogène	H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV	H ₂ O ₂ + hν (200 < λ < 300) nm → 2 HO [•] O ₃ + H ₂ O + hν → 2 HO [•] + O ₂
	Hétérogène	TiO ₂ /UV	TiO ₂ + hν (λ < 400 nm) → TiO ₂ + h ⁺ + e ⁻ H ₂ O _{ad} + h ⁺ → H ⁺ + HO [•] _{ad} HO ⁻ _{ad} + h ⁺ → HO [•] _{ad}
Sonochimique		US	H ₂ O → HO [•] + H [•]
Électrochimique	Oxydation anodique directe		H ₂ O + M → M [HO [•]] + H ⁺ + e ⁻ R + M [HO [•]] → M + RO + H ⁺ + e ⁻

Conclusion

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

Références

- [1] USEPA, Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C. (1997).
- [2] T. Yonar, G.K. Yonar, K. Kestioglu, N. Azbar, Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes, *Coloration Technology* 121 (2005) 258-264.
- [3] H. Zollinger, *Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH, 1987.
- [4] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press, 1995.
- [5] C. Sultan, L. Gaspari, N. Kalfa, F. Paris, Perturbateurs endocriniens environnementaux et maladies endocriniennes de l'enfant, *Médecine et Longévité*, Volume 3, Issue 3, (2011) 108-110.
- [6] M.J. Benotti, R.A. Trenholm, B.J. Vanderford, J.C. Holady, B.D. Stanford, S.A. Snyder, Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 597-603.
- [7] J.Q. Jiang, Z. Zhou, V.K. Sharma, Occurrence transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water, a review, *Microchemical Journal* 110 (2013) 292-300.
- [8] M. Clarck, *Handbook of textile and industrial dyeing*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2011.
- [9] Dictionnaire Larousse,
<http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/colorant/17308>.
- [10] Encyclopédie Universalise,
<http://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.

Références bibliographiques

- [11] Encyclopédie Hachette,
<http://www.hachettelivre.fr/media/.../029/1883149194>.
- [12] X. Lejeune, Définition, classification, mode d'utilisation des matières colorantes, Giba Geigy, Bale, 1989.
- [13] D. Vandenbosch-Deldyck, Les colorants en teinture textile : utilisation du BTA test dans le dépistage du cancer de la vessie. Relation avec l'étude des micronoyaux sur cellules urothéliales, Thèse de Doctorat en Médecine, Lille, 1998.
- [14] P. Frimat, Y. Yeboue-Kouame, Textiles et colorants : Classification, aspects médico-légaux : Progrès en dermato-allergologie, John Libbey Eurotext, Lyon, 1999.
- [15] A. Pons-Guiraud, Aspects cliniques de l'allergie aux colorants des textiles, Progrès en dermato-allergologie, Lyon, 1999.
- [16] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten, Arch Klin Chi, 1895.
- [17] H. Zollinger, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, VCH Publishers Inc, (New York) USA, 1987.
- [18] K.T. Chung, E.G Fulk, A.Y. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Applied Environmental Microbiology 42 (1981) 641-648.
- [19] J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Textile Chemist and Colorist 28 (1996) 23-30.
- [20] L.W. Little, M.A. Chillingworth, in Reports on selected dyes and their effect, American dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [21] F. Meink, H. Stoof, H. Kohschuter, Les eaux résiduaires industrielles, Masson 2ème édition, 1977.
- [22] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati : Les colorants textiles sources de contamination de

Références bibliographiques

- l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau 24 (2011) 209-238.
- [23] WHO, International Program on Chemical Safety, Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food, Environmental Health Criteria, Chap 1: Executive Summary, 2002.
- [24] BFR, BfR evaluates study results for mineral water samples with hormone-like activity, BfR Opinion No. 008/2009, 2009.
- [25] L. Multigner, P. Kadhel, Perturbateurs endocriniens, concepts et réalite, Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement 69 (2008) 710-717.
- [26] J.B. Henrotin, Besoins d'études épidémiologiques sur les effets de l'exposition à de(s) perturbateur(s) endocrinien(s) en entreprises, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), 2013, p 196.
- [27] M. Faniband, C.H. Lindh, Bo.AG. Jönsson, Human biological monitoring of suspected endocrine-disrupting compounds, Asian Journal of Andrology 16 (1) (2014) 5-16.
- [28] F. Pillière, M. Bouslama, Perturbateurs endocriniens : contexte, dangers, sources d'exposition et prévention des risques en milieu professionnel, Références en santé au travail, INRS, 2016.
- [29] Commission européenne, Liste de substances PE avérées ou suspectées, 2016.
www.ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/substances_en.htm.
- [30] SinList, ChemSec, 2016, www.sinlist.chemsec.org
- [31] P. Fénichel, Perturbateurs endocriniens environnementaux et cancers hormonodépendants. De nouveaux facteurs de risque?, Médecine et Longévité, Volume 3, Issue 2 (2011) 75-84.
- [32] T. Colborn, Our stolen future, New York: A dutton book, 1996.

Références bibliographiques

- [33] J.A. Van Meeuwen, W. Ter Burg, A.H Piersma, M. Van den Berg, J.T. Sanderson, Mixture effects of estrogenic compounds on proliferation and pS2 expression of MCF-7 human breast cancer cells, *Food and Chemical Toxicology Journal* 45 (2007) 23 19-30.
- [34] K.L. Howdeshell, C.V. Rider, V.S. Wilson, L.E. JR. Gray, Mechanisms of action of phthalate esters, individually and in combination, to induce abnormal reproductive development in male laboratory rats, *Environmental Research Journal* 108 (2008) 2 168-76.
- [35] C. Sultan, C. Jeandel, F. Paris, P. Balaguer, F. Audran, D. Sampaio, Conséquences endocriniennes de la pollution environnementale chez l'enfant : Mises au point cliniques d'endocrinologie, nutrition et métabolisme, *médecine pratique* (2004) 109-124.
- [36] C.L. Acerini, I.A. Hughes, Endocrine disrupting chemicals: a new and emerging public health problem?, *Archives of Disease in Childhood Journal* 91(2006) 8 633-41.
- [37] J.R. Palmer, L.A. Wise, E.E. Hatch, R. Troisi, L. Titus-Ernstoff, W. Strohsnitter, Prenatal diethylstilbestrol exposure and risk of breast cancer, *Cancer Epidemiology, Biomarkers and Prevention Journal* 15 (2006) 15 09-14.
- [38] C.M. Markey, E.H. Luque, M. Munoz De Toro, C. Sonnenschein, A.M. Soto, In utero exposure to bisphenol A alters the development and tissue organization of the mouse mammary gland, *Reproductive Biology Journal* 65 (2001)12 15-23.
- [39] C.M. Markey, E.H. Luque, B.S. Rubin, C. Sonnenschein, A.M. Soto, Longterm effects of fetal exposure to low doses of the xenoestrogen bisphenol A in the female mouse genital tract, *Reproductive Biology Journal* 72 (2005) 13 44-51.
- [40] A.M. Zama, A. Bhurke, M. Uzumcu, Effects of endocrine disrupting chemicals on female reproductive health, *The Open Biotechnology Journal* 10 (2016) 54-75.

Références bibliographiques

- [41] M. LA Merrill, LS. Birnbaum, Childhood obesity and environmental chemicals, *Mount Sinai Journal of Medicine* 78 (2011) 22-48.
- [42] G.W. Bryan, PE. Gibbs, Impact of low concentrations of tributyltin (previous term TBT) next term on marine organisms: A review: *Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications* Lewis Publishers Inc, 1991, pp 323-361.
- [43] L.J. Guillette, D.A. Crain, M.P. Gunderson, S.A.E. Kools, M.R. Milnes, E.F. Orlando, A.A. Rooney, A.R. Woodward, Alligators and Endocrine Disrupting Contaminants: A Current Perspective, *Amer Zool* 40 (2000) 438-452.
- [44] C.E. Lundholm, DDE-induced eggshell thinning in birds: Effects of p,p'-DDE on the calcium and prostaglandin metabolism of the eggshell gland, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology Toxicology and Endocrinology* 118 (1997) 2 113-128.
- [45] T. Andersson, L. Förlin, J. Härdig, Å. Larsson, Biochemical and physiological disturbances in fish inhabiting coastal waters polluted with bleached kraft mill effluents, *Marine Environmental Research* 24 (1988) 233-236.
- [46] G.J. Van Der Kraak, K.R. Munkittrick, M.E. McMaster, C.B. Portt, J.P. Chang, Exposure to bleached kraft pulp mill effluent disrupts the pituitary-gonadal axis of white sucker at multiple sites, *Toxicology and Applied Pharmacology* 115 (1992) 2 224-233.
- [47] M. Solé, M.J. Lopez de Alda, M. Castillo, C. Porte, K. Ladegaard-Pedersen, D. Barcelo, Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalanian area (NE Spain), *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 5076-5083.
- [48] D.A. Sheahan, G.C. Bright, M. Daniel, S.J. Kirby, M.R. Hurst, J. Kennedy, S. Morris, E.J. Routledge, J.P. Sumpter, M.J. Waldock Estrogenic activity measured in a sewage treatment works treating industrial inputs containing high concentrations of alkylphenolic

Références bibliographiques

- compounds - a case study, *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 (2002) 507-514.
- [49] L. Quiros, R. Céspedes, S. Lacorte, P. Viana, D. Raldúa, D. Barcelo, B. Pifta, Detection and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from Portuguese rivers, *Environmental Toxicology and Chemistry* 24 (2005) 389-395.
- [50] Sigma Aldrich,
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/306525>.
- [51] Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, une demande d'avis sur le risque sanitaire lié à la consommation d'œufs de truites et de leurs éventuels produits dérivés (tarama...) contaminés en phénoxyéthanol, 2008.
- [52] C. O'Neill, R.H. Freda, L.H. Dennis, D. Lourenco Nidia, M.P. Helena, W. Delee, Colour in Textile Effluents-Sources, Measurement, Discharge Consents and Simulation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74 (1999) 1009-1018.
- [53] J.D. Rudder, T.V.D. Wiele, W. Dhooge, F. Comhaire, W. Verstraete Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2), *Water Research Journal* 38 (2004) 184-192.
- [54] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterisation of textile wastewater a review, *Environmental Technology* 15 (1994) 917-929.
- [55] N.J. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114 (1998) 38-41.
- [56] H. Lee, T. Peart, Determination of 17estradiol and its metabolites in sewage effluent by solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry, *Association of Official Analytical Chemists Journal* 81(1998)1209-1216.

Références bibliographiques

- [57] C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi, Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 5059-5066.
- [58] A.C. Johnson, A. Belfroid, A. Di Corcia, Estimating steroid estrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent, *Science of the Total Environment Journal* 256 (2000) 163-173.
- [59] M. Nasu, M. Goto, H. Kato, Y. Oshima, H. Tanaka, Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants, *Water Science and Technology* 43 (2001) 101-108.
- [60] A.C. Johnson, J.P. Sumpter, Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 4697-4703.
- [61] A. Svenson, A.S. Allard, M. Ek, Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants, *Water Research Journal* 37 (2003) 4433-4443.
- [62] K. Onda, Y. Nakamura, A. Miya, Y. Katsu, The behavior of estrogenic substances in the biological treatment process of sewage, *Water Science and Technology* 47 (2003) 109-116.
- [63] G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Mancini, R. Mastropasqua, M. Nazzari, R. Samperi, Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities, *Science of the Total Environment Journal* 302 (2003) 199-209.
- [64] T.A. Ternes, P. Kreckel, J. Mueller, Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants, Aerobic batch experiments with activated sludge, *Science of the Total Environment Journal* 225 (1999) 91-99.

Références bibliographiques

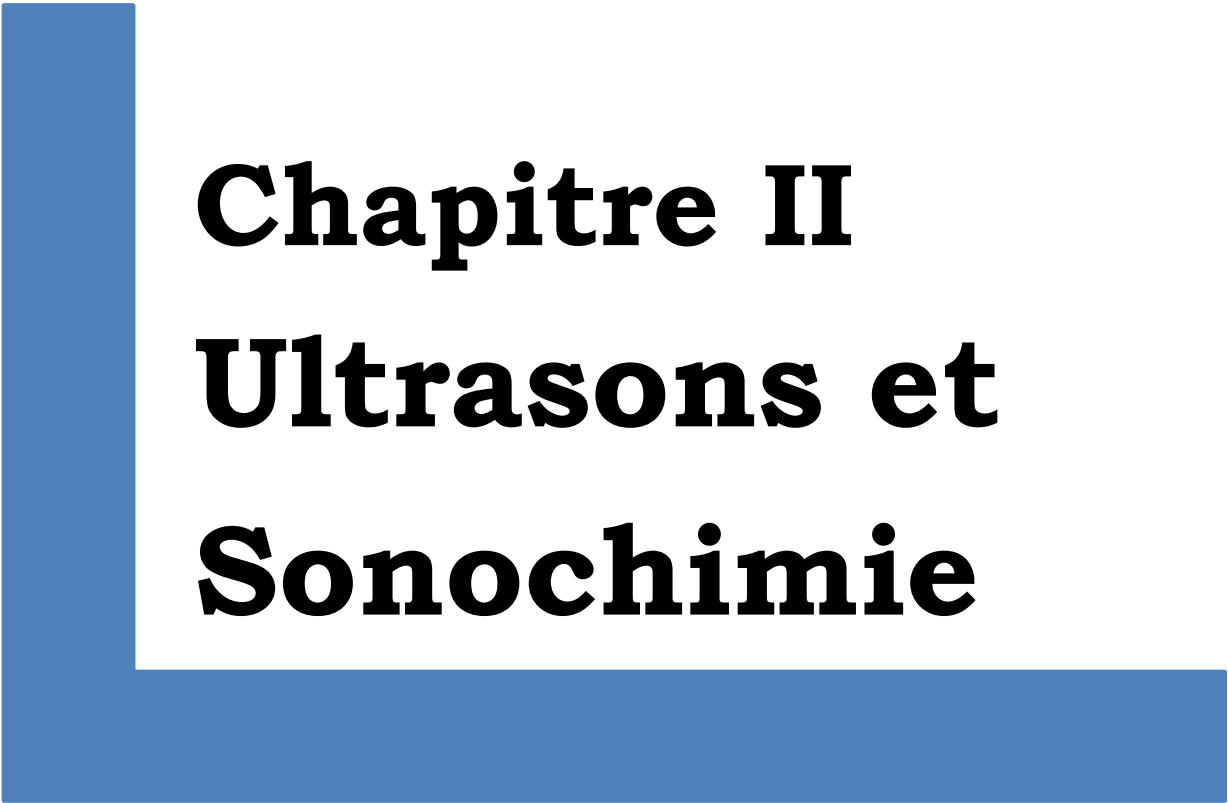
- [65] G.F. Ijeplaar, R.T. Meijers, R. Hopman, Oxidation of herbicides in groundwater by the Fenton process: a realistic alternative for O₃/H₂O₂ treatment?, *Ozone Science and Engineering* 22 (2000) 607-616.
- [66] C. Zwiener, F.H. Frimmel, Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research Journal* 34 (2000) 1881-1885.
- [67] C.H. Wu, H.Y. Ng, Degradation of C.I. Reactive Red 2 (RR2) using ozone-based systems: Comparisons of decolorization efficiency and power consumption, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 120-127.
- [68] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research Journal* 36 (2002) 1034-1042.
- [69] H.M. Coleman, B.R. Eiggins, J.A. Byrne, F.L. Palmer, E. King, Photocatalytic degradation of 17-[beta]-oestradiol on immobilised TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental Journal* 24 (2000) L1-5.
- [70] Y. Ohko, I. Ando, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Yamamura, T. Nakashima, Y. Kubota, A. Fujishima, Degradation of bisphenol A in water by TiO₂, photocatalyst, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 2365-2368.
- [71] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Research Journal* 34 (2000) 327.
- [72] A.K. De, B.K. Dutta, S. Bhattacharjee, Reaction kinetics for the degradation of phenol and chlorinated phenols using Fenton's reagent, *Environmental Progress and Sustainable Energy* 25 (2006) 64-71.
- [73] J. Ma, W. Song, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Y. Tang, Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 5810-5815.
- [74] M. Muruganathan, S. Yoshihara, T. Rakuma, N. Uehara, T. Shirakashi Electrochemical degradation of 17β-Estradiol (E2) at

Références bibliographiques

- boron-doped diamond (Si/BDD) thin electrode, *Electrochimica Acta Journal* 52 (2007) 3242-3249.
- [75] T. Sivasankar, V.S. Moholkar Physical features of sonochemical degradation of nitroaromatic pollutants, *Chemosphere Journal* 72 (2008) 795-1806.
- [76] L. Sanchez-prado, R. Barro, C. garcia-jares, M. Llompарт, M. Lores, C. Petrakis, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, E. Psillakis, Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater, *Ultrasonics Sonochemistry Journal* 15 (2008) 689–694.
- [77] H. Nakui, K. Okitsu, Y. Maeda, R. Nishimura, The effect of pH on sonochemical degradation of hydrazine, *Ultrasonics Sonochemistry Journal* 14 (2007) 627–632.
- [78] B.Darsinou, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D. Mantzavinos, Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature, *Chemical Engineering Journal* , Volume 280, 2015, Pages 623-633.
- [79] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Engineering* 28 (1987) 335-342.
- [80] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres, *BioScience* 23 (1992) 45-70.
- [81] P. Maestre, Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 1991.
- [82] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research* 28 (1994) 887-893.
- [83] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier J.F Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels:

Références bibliographiques

- Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau* 4 (2009) 535-564.
- [84] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, TEC. DOC. Lavoisier, Paris, France, 1989, 505.
- [85] P. Striolo, *Oxydation d’effluents organiques aqueux par le peroxyde d’hydrogène à haute température : Procédé W.P.O*, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, 1992.
- [86] P. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts, *Proceedings of the Royal Society of London* 147 (1934) 332-351.
- [87] H. Paillard, *Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O₃/H₂O₂ et ozonation catalytique hétérogène*, Thèse de Doctorat de l’université de Poitiers, Poitiers, France, 1994, 224.
- [88] G.U. Buxton, C.L. Greenstock, W.C Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical* 17 (1988) 513-759.
- [89] K. Van Craeynest, H. Van Langenhove, R.M. Stuetz, *AOPs for VOCs and odour treatment, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Alliance House, Londres, Angleterre, 2004, 356.
- [90] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 609-614.



Chapitre II
Ultrasons et
Sonochimie

Introduction

Au cours des années 1980, pareillement à la chimie thermique, la photochimie et l'électrochimie, la sonochimie en tant que nouvelle branche de la chimie, s'est imposée comme étant une nouvelle discipline opérant par l'action des ultrasons dans le but d'accélérer les réactions et améliorer le taux de production chimique, est devenue un domaine frontalier dans la recherche chimique et son développement a suscité l'attention des chercheurs universitaires [1].

Il a été reconnu depuis de nombreuses années que les ultrasons de puissance ont un grand potentiel d'utilisation dans une large variété de procédés chimiques industriels. Les applications rapportées comprennent le nettoyage, la stérilisation, la flottation, le dégazage, le démoussage, la filtration, l'homogénéisation, l'extraction, la cristallisation et bien sûr, comme stimulus pour les réactions chimiques [2-6].

Le présent chapitre s'intéresse à la cavitation acoustique ainsi qu'aux ondes ultrasonores, leurs origines, leurs différents effets physiques et chimiques notamment la sonochimie ainsi que d'autres procédés d'oxydation avancés sont choisis pour la réalisation de nos travaux.

II.1. Ultrason

Un ultrason est défini comme un son dont la fréquence est supérieure à celle du son audible par l'homme. L'intervalle de l'audition est compris entre 16 Hz et environ 18 kHz et on considère généralement que les ultrasons se situent entre 20 kHz à plus de 10 MHz [7,8].

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

Dans les équipements ultrasonores modernes, les transducteurs piézoélectriques sont fabriqués à partir de céramique couverte de titanate de barium, un tel dispositif convertit plus de 95% de l'énergie électrique en énergie acoustique [9].

La sonochimie utilise généralement des fréquences comprises entre 20 et 40 kHz parce que c'est la gamme utilisée dans les équipements de laboratoire. Cependant, étant donné que la cavitation acoustique peut être générée bien au-dessus de ces fréquences, les recherches récentes en sonochimie utilisent un spectre beaucoup plus large (Figure II.1). Les ultrasons à haute fréquence à partir d'environ 5 MHz et plus ne produisent pas de cavitation, c'est la gamme de fréquence utilisée en imagerie médicale [5].

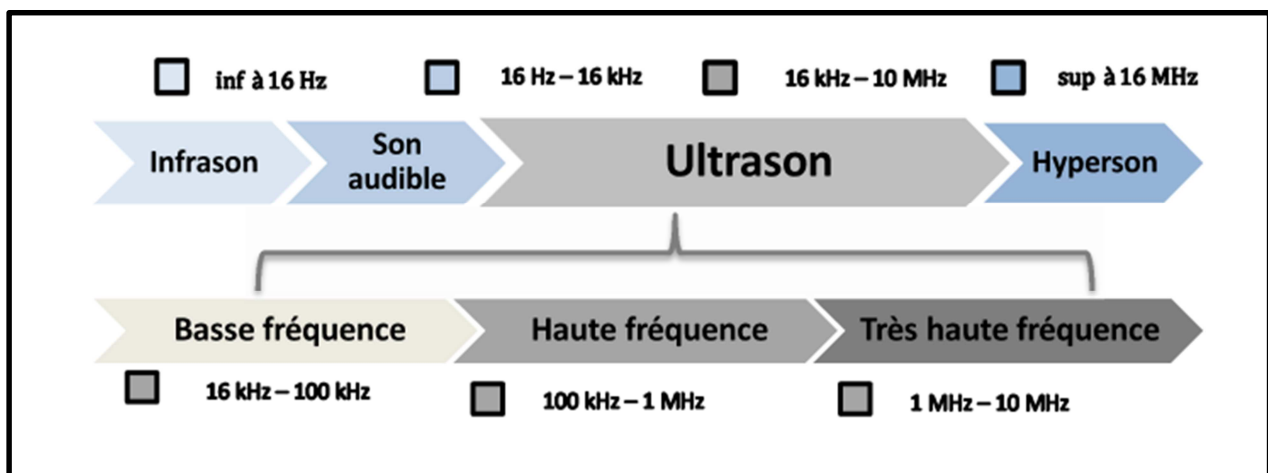


Figure II.1 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence [4,5,7,8].

II.2. Cavitation acoustique

Une onde acoustique (sonore) est la propagation de l'oscillation de pression dans un milieu comme l'air ou l'eau liquide avec la vitesse du son [10]. L'ultrason est un son inaudible dont la fréquence d'oscillation de pression est supérieure à 20 kHz (20 000 oscillations par seconde) [11]. Lorsque l'amplitude de pression d'une onde acoustique dans un liquide ou un solide dépasse la pression ambiante (pression atmosphérique), la pression instantanée devient négative pendant la phase de raréfaction d'une

onde acoustique. La pression négative est définie comme étant une force par surface agissant sur un élément liquide (ou solide) pour l'expansion de ce dernier [12, 13]. Lorsque la pression locale instantanée devient négative dans le liquide irradié par ultrasons, des bulles sont générées car les gaz tel que l'air dissout dans le liquide ne peuvent plus se dissoudre sous pression négative, ceci est appelé cavitation acoustique [14, 15]. Sous ultrasons, une bulle générée se dilate pendant la phase de raréfaction et s'effondre pendant la phase de compression. En conséquence, l'effondrement des bulles est un processus quasi-adiabatique où "quasi" signifie qu'une considérable conduction thermique a lieu entre l'intérieur de la bulle et le liquide environnant [16].

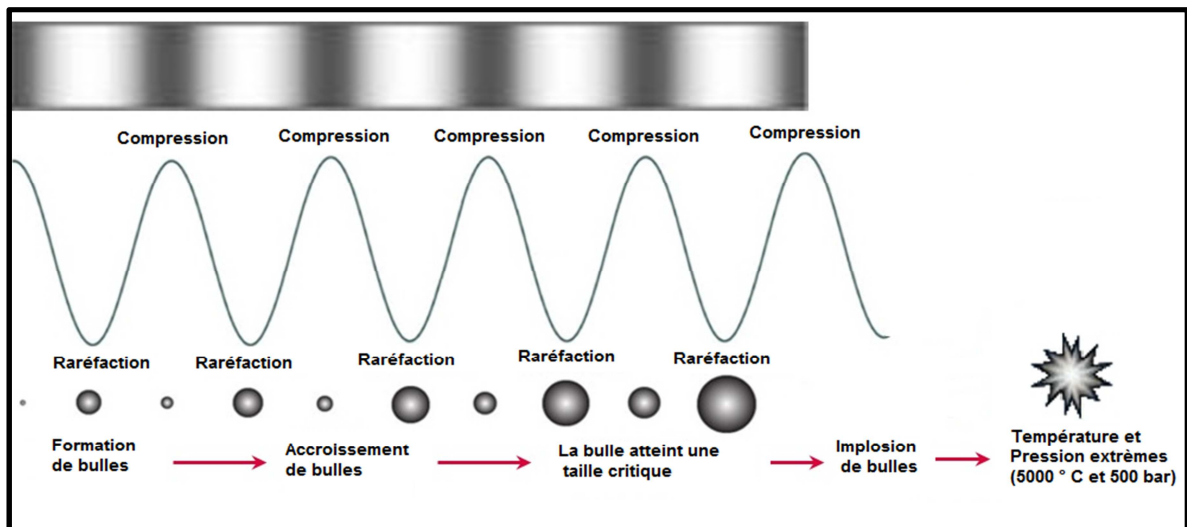


Figure II.2 : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique [4,5,17,18].

La température et la pression à l'intérieur de la bulle augmentent jusqu'à des milliers de Kelvin et des milliers de bars à la fin de l'effondrement de la bulle [16]. De plus, la bulle émet une onde de choc dans le liquide environnant juste après la fin de son effondrement [19-22]. La conséquence majeure de l'augmentation considérable de la température et de la pression au sein de la bulle est la dissociation de la vapeur d'eau et de l'oxygène générant ainsi des espèces oxydantes tels que $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$ et H_2O_2 [23, 24]. Ils se dissolvent dans le liquide et oxydent les solutés. C'est ce qu'on appelle une réaction sonochimique [25].

II.2.1. Cavitation stable et transitoire [26]

Il existe deux formes de cavitation - stable et transitoire. Les cavités stables sont celles qui oscillent, souvent de manière non linéaire, autour de la taille d'équilibre (R_0) ; de telles bulles ont une existence qui dure de nombreux cycles acoustiques. Les cavités transitoires existent généralement pour moins d'un seul cycle acoustique au cours duquel elles se dilatent pour au moins doubler de taille initiale avant de s'effondrer violemment en de plus petites bulles.

(i) Cavitation transitoire ; les bulles de cavitation transitoires sont vides, ou des bulles remplies de vapeur, produites en appliquant des intensités ultrasonores supérieures à 10 W/cm^2 . Elles existent pour un, ou au plus quelques cycles acoustiques, se développant à un rayon d'au moins deux fois leur taille initiale avant de s'effondrer violemment durant la phase de compression et se fragmenter souvent en bulles plus petites comme illustré sur la Figure II.3. Au cours de leur durée de vie, on suppose qu'il n'y a pas de temps pour un écoulement massique, par diffusion de gaz permanent, à l'intérieur ou en dehors de la bulle, alors que l'évaporation et la condensation du liquide sont supposées avoir lieu librement. Comme il n'y a pas de gaz permanent pour servir de coussin, l'implosion entraîne un effondrement très violent. Les considérations théoriques de Noltingk et Neppiras [27] et plus tard par Flynn, en supposant un effondrement adiabatique des bulles, permet le calcul de la température de la bulle (T_{max}) (équation II.1) ainsi que la pression (P_{max}) (équation II.2) au moment de l'effondrement :

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

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

Avec : T_0 : température de l'expérience,

γ : 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.

Une estimation de la température et de la pression (équations II.1 et II.2) dans la phase finale de l'implosion d'une bulle dans l'eau saturée par de l'azote ($\gamma = 1,33$) à une température ambiante de (20° C) et à pression ambiante de 1 bar, fournit des valeurs de 4200 K et 975 bars. C'est l'existence de ces très hautes températures dans les bulles qui ont servi de base à l'explication de la production radicalaire et de la sonoluminescence, tandis que la libération de la pression, en tant qu'onde de choc, a été utilisée pour expliquer à la fois la réactivité chimique accrue (due à une collision moléculaire accrue) et la dégradation des polymères.

(ii) Cavitation stable. Nous portons maintenant notre attention sur la cavitation stable, un phénomène qui, à un moment donné, ne semblait pas avoir beaucoup d'importance en termes d'effets chimiques. Les bulles stables contiennent principalement du gaz et de la vapeur sont produites à des intensités relativement faibles (1-3 W/cm²), oscillant, souvent non linéairement, autour d'une certaine taille d'équilibre, pour de nombreux cycles acoustiques. L'intervalle de temps durant lequel elles existent est suffisamment long pour que la diffusion massique de gaz, ainsi que la diffusion thermique, avec évaporation et condensation de la vapeur, puissent se produire, entraînant des effets significatifs à long terme. Dans la phase d'expansion du cycle acoustique, le gaz se diffuse du liquide à l'intérieur de la bulle, tandis que dans la phase de compression, le gaz diffuse hors de la bulle vers le liquide [26]. Comme la zone d'interface est plus grande dans la phase dilatée, la diffusion vers l'intérieur est plus importante, ce qui entraîne une croissance globale de la bulle. La bulle stable peut se transformer en une bulle transitoire et subir un effondrement. Cependant, la violence de l'effondrement sera moindre que pour une cavitation transitoire car remplie de vapeur, l'implosion sera amortie. D'autre part, les bulles peuvent continuer à croître au cours des cycles suivants jusqu'à ce qu'elles

coalescent et remontent à la surface (effet de dégazage) ou disparaissent par dissolution [28,29,8].

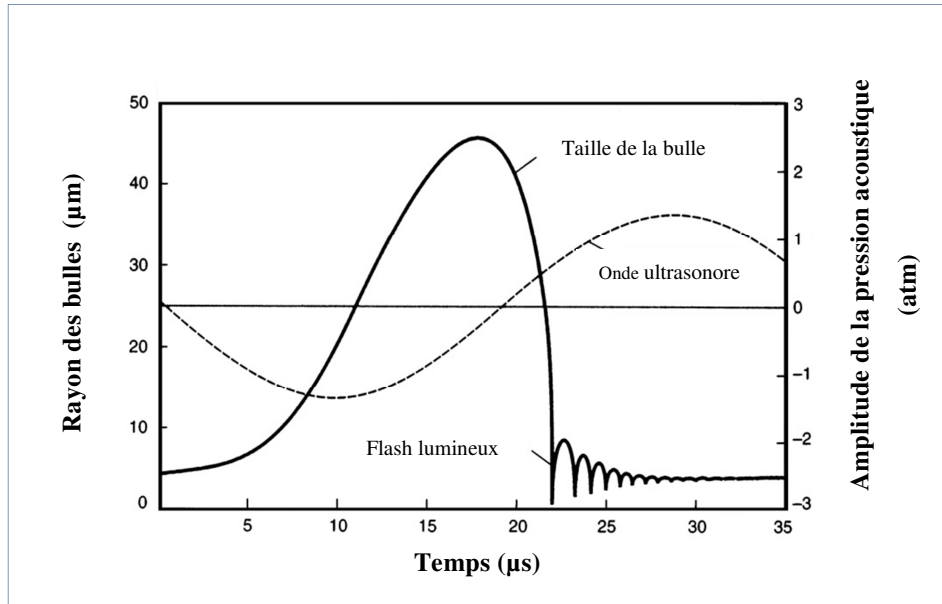


Figure II.3 : Évolution de la taille d'une bulle de cavitation transitoire [8,30].

II.2.2. Nucléation de bulles

Comment une bulle est-elle créée ? Il y a trois mécanismes qui gèrent la nucléation d'une bulle [31]. Le premier mécanisme est la nucléation à la surface des solides tels que les impuretés ou les particules présentes dans le milieu liquide. La nucléation se produit en particulier dans les crevasses de ces particules. Dans une crevasse, la surface de la poche de gaz est concave et sa tension superficielle réduit la pression à l'intérieur de la poche. La poche de gaz dans la crevasse se dilate pendant la phase de raréfaction des ultrasons permettant ainsi la diffusion du gaz dans la crevasse depuis le liquide environnant, ce qui a pour effet la diminution de la pression. Pendant la phase de compression, la poche de gaz rétrécit et sa pression augmente, il en résulte la diffusion du gaz de la poche vers le liquide. En conséquence de l'effet de surface, le taux de diffusion pendant l'expansion est plus élevé car le gradient de concentration du gaz dans le liquide est plus élevé. En conclusion, une bulle de gaz est créée d'une crevasse quand la

poche de gaz se développe suffisamment, comme le montre la (Figure II.4). [32-35].

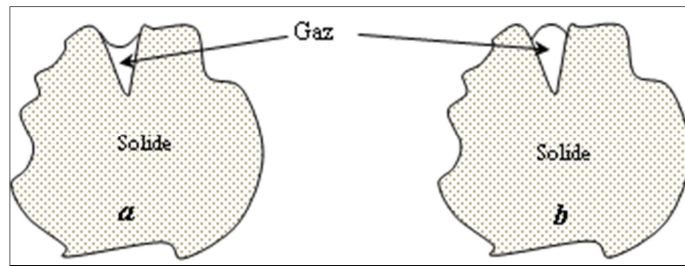


Figure II.4 : Micro-crevasses à la surface d'une particule solide [33,35] (a) en phase de compression (b) en phase de dilatation

Le second mécanisme de nucléation est constitué par les noyaux de bulles initialement présents qui sont stabilisés contre la dissolution par la couverture de leurs surfaces avec des agents tensioactifs légèrement présents dans le liquide en tant qu'impuretés. Sans tensioactifs, les bulles de rayon inférieur à 1 μm vont se dissoudre en quelques secondes en l'absence d'ultrasons, sauf si le liquide est sursaturé en gaz [36]. D'autre part, les bulles de plus de 1 μm de rayon vont flotter à la surface du liquide par une force de flottabilité. Néanmoins, des noyaux de bulles (minuscules bulles de quelques μm de rayon) ont été observés expérimentalement dans des liquides même en l'absence d'onde acoustique (ultrasons) [15]. Il suggère que de tels noyaux de bulles sont stabilisés par des tensioactifs qui retardent fortement la diffusion de la masse (gaz) à travers la surface de la bulle. Sous ultrasons, ces noyaux stabilisés se développent par coalescence et par la diffusion du gaz, ce qui initie la cavitation acoustique.

Le troisième mécanisme de nucléation est la fragmentation des bulles de cavitation actives [37]. Une bulle de forme instable est fragmentée en plusieurs bulles filles qui sont de nouveaux noyaux pour des bulles de cavitation. L'instabilité de la forme d'une bulle est principalement induite par un environnement acoustique asymétrique tel que la présence d'une bulle voisine, d'un objet solide, d'une surface liquide ou d'ondes ultrasonores itinérantes, etc. [38-40].

II.2.3. Croissance de la bulle par diffusion rectifiée

La diffusion rectifiée prend en compte deux effets non linéaires. Tout d'abord, à chaque expansion de la bulle, le gaz dissout dans le liquide pénètre dans la bulle, et à chaque compression, du gaz est diffusé de l'intérieur de la bulle vers le liquide. La quantité de gaz diffusé entre un milieu et un autre est proportionnelle à la surface d'échange. Le flux entrant est donc supérieur au flux sortant et la bulle contient plus de gaz à l'issue de l'oscillation : c'est l'effet de surface. De plus, lors d'une phase d'expansion, la couche de liquide qui entoure la bulle est comprimée, et contient donc une plus grande concentration de gaz dissouts, ce qui entraîne un gradient de concentration élevé. Cela contribue à augmenter encore le flux entrant dans la bulle pendant une phase d'expansion : c'est l'effet de couche. Ces transferts de matière dépendent donc beaucoup de la concentration en gaz dissout dans le milieu. La diffusion rectifiée permet donc à des germes de taille inférieure au micron de croître pour atteindre des tailles plus importantes susceptibles d'être excitées par l'onde ultrasonore [25,41,42].

II.3. Effets physiques et chimiques des ultrasons dans les milieux liquides

II.3.1. Effets physiques

Les ultrasons peuvent produire des effets physiques significatifs. Lors du passage des ultrasons dans un milieu liquide, ce dernier absorbe l'énergie acoustique des ondes sonores ainsi que l'énergie d'écoulement le long de la direction de la propagation des ondes. Des effets physiques tels que le micro-streaming, les micro-streamers, les micro-jets, et les ondes de choc peuvent être produits par les bulles de cavitation. Il en résulte un mouvement turbulent du liquide accompagné par un gradient de vitesse à l'échelle microscopique autour de la bulle de cavitation [43].

- a) **Micro-streaming** : la propagation des ondes ultrasonores dans un milieu liquide crée un mouvement oscillatoire de petite amplitude des éléments du fluide autour d'une position moyenne [44].

Ce phénomène conduit à un type de flux de fluide peu commun lié au gradient de vitesse, de température et de pression [45].

- b) *Micro-streamers*** sont formés par des bulles de cavitation parcourant le liquide aux nœuds ou aux ventres entraînées par des forces de Bjerknes [43].
- c) *Micro-jets*** se forment lors de l'effondrement des bulles de cavitation asymétriques près d'une surface d'une microparticule, avec une vitesse de l'ordre de 100 m/s. Les micro-jets produiront plus tard une onde de choc asymétrique, ayant pour résultat directe l'érosion sur la surface des particules et la désagrégation des particules [43,46].
- d) *Ondes de choc*** sont produites par la compression adiabatique des bulles de cavitation lors de la phase de compression. Au point de compression maximum, la paroi de la bulle est soumise à un arrêt brutal et rebondit à grande vitesse. Les éléments de fluide convergeant sont réfléchis de l'interface de la bulle, créant ainsi une onde de choc à haute pression qui se propage dans le milieu [44].
- e) *Sonoluminescence*** c'est l'émission d'un flash lumineux qui accompagne la cavitation acoustique dont le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 190 nm. Selon Hiller et al. [3] qui ont étudié la cavitation stable d'une bulle d'air dans l'eau, la durée du flash lumineux serait inférieure à 50 ps et aurait lieu quelques nanosecondes avant l'implosion.

Le mouvement du liquide produit par les ultrasons peut améliorer les processus physiques de transfert de matière entre les interfaces solide-liquide et gaz-liquide. Par conséquent, ces effets sono-physiques décrits ci-dessus peuvent faciliter divers mélanges, la décomposition des particules ainsi que les macromolécules, la dégradation de polymère, la désorption, l'extraction et les processus de nettoyage [43,33].

II.3.2. Effet chimique -Sonochimie-

Les effets chimiques de la cavitation ultrasonore sont provoqués par la formation des radicaux hydroxyles et de l'hydrogène radicalaire dans les

cavités fragmentées [47]. Les radicaux réagissent les uns avec les autres et avec les solutés présents dans le milieu liquide. Les réactions sonochimiques dans un liquide irradié se produisent dans trois régions : à l'intérieur de la cavité, à l'interface cavité-liquide et dans le liquide environnant [3,48].

Selon la théorie du point chaud, des valeurs élevées de température et de pression sont atteintes lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Il en résulte de ces conditions extrêmes la dissociation thermique de la vapeur d'eau en radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$) et $\text{H}\cdot$. Les radicaux hydroxyle et hydrogène issus de la pyrolyse de l'eau réagissent les uns avec les autres pour former des molécules d'eau, du peroxyde d'hydrogène et le gaz d'hydrogène ou ils peuvent aussi réagir avec des composés gazeux tels les solutés organiques volatils, comme illustré sur la Figure II.5 [27,47,49,50].

La seconde région où les réactions sonochimiques prennent place c'est l'interface entre la bulle de cavitation et le liquide entourant la cavitation. Un important gradient de température et de pression existe dans cette zone. La formation de H_2O_2 , H_2O et H_2 dans cette région est évidente [24].

La troisième région qui est le volume de la solution représente aussi un siège pour les réactions précédemment citées mais à température ambiante. Les radicaux produits lors de l'implosion de la cavité (a) et au niveau de l'interface gaz/liquide (b) diffusent dans le volume de la solution (c) et réagissent avec les solutés non volatils. Gutiérrez et al. [52] estimaient que moins de 10% des radicaux hydroxyles et d'hydrogène formés dans les deux premières régions atteignent le volume de la solution. Les produits comme le peroxyde d'hydrogène, générés dans la première et la seconde zone vont également diffuser vers la dernière région en engendrant des réactions secondaires [50-52].

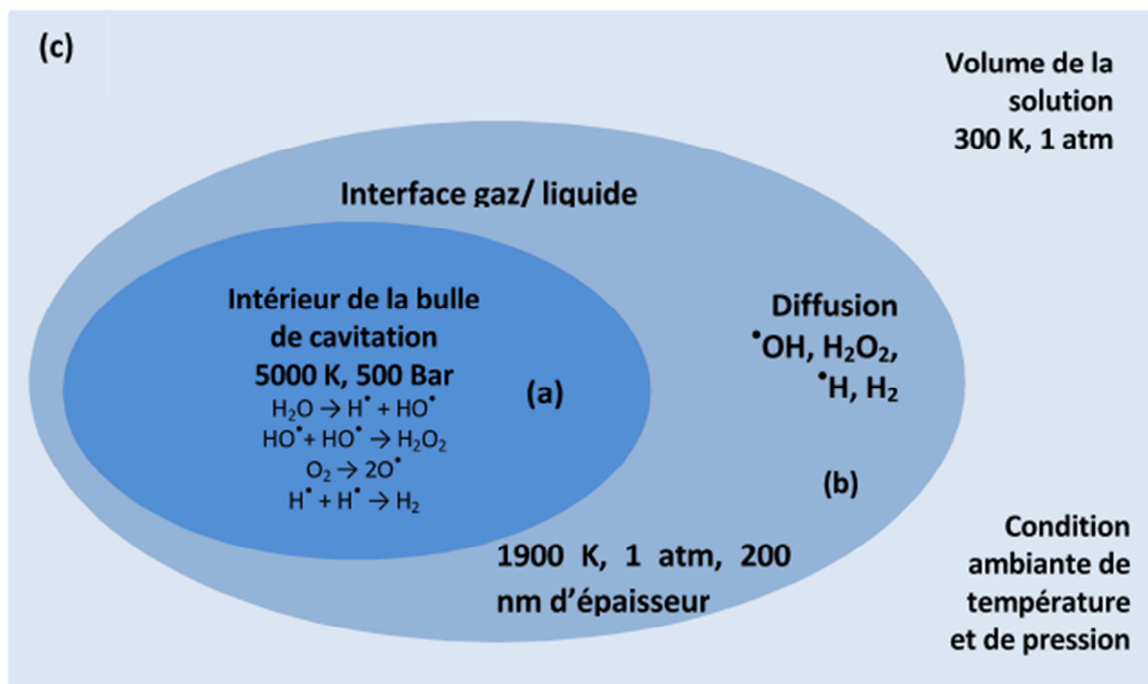


Figure II.5 : Zones de réactivité sonochimique [24,49,50,53].

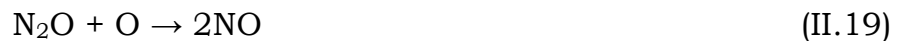
II.4. Sonolyse de l'eau

La sonochimie traite habituellement les réactions dans un milieu liquide, les réactions chimiques induites par le passage de l'onde ultrasonore en milieu aqueux est la sonolyse de l'eau. En effet, l'implosion des bulles de cavitation crée des conditions locales extrêmes qui peuvent engendrer une scission homolytique de H_2O pour former les radicaux HO^\bullet et H^\bullet ainsi que d'autres espèces réactives tels que l'oxygène atomique (O) et les radicaux hydroperoxyde (HOO^\bullet) selon les réactions suivantes [46,54] :





Lorsque de l'eau est irradiée en présence de l'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) [54-58]. 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 $\text{HO}\cdot$ et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions II.16 à II.19) [58] :



L'oxydation de NO par les radicaux $\text{HO}\cdot$ et les atomes d'oxygène (O) conduit à la formation de l'acide nitreux HNO_2 (Réaction II.20) qui à son tour va être oxydé par le H_2O_2 pour produire de l'acide nitrique (Réaction II.21) [55-57]:



II.5. Influence des paramètres opératoires sur la cavitation

Les importantes valeurs de pression et de température induites lors de l'effondrement d'une cavitation aussi bien que le nombre de radicaux libres générés à la fin de l'implosion et les différentes applications physiques ou chimiques dépendent fortement des paramètres opératoires des équipements notamment, la fréquence, l'intensité des ondes ultrasonores, les propriétés physico-chimiques de la phase liquide. Ces paramètres affectent la taille initiale, le processus de naissance du nucléi et finalement la température lors de l'implosion [59].

II.5.1. Fréquence des ultrasons

La fréquence des équipements ultrasonores est usuellement fixe et ne peut pas être variée. Les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'effet de la fréquence, néanmoins, il est connu que les hautes fréquences réduisent l'effet cavitationnel à cause de (1) la pression négative produite par le cycle de décompression est insuffisante en terme de durée et/ou intensité pour l'initiation de la cavitation, (2) la phase de compression se produit plus rapidement que l'effondrement des microbulles. A l'opposé, les basses fréquences produisent des cavités plus violentes à l'implosion, générant ainsi des valeurs élevées de pression et de température [54].

Koda et al. [60] ont étudié l'effet de la fréquence pour sept différents types de réacteurs, dans l'intervalle allant de 19,5 kHz à 1,2 MHz, et une puissance variant de 35 à 200 W. La comparaison est faite sur la base de l'efficacité sonochimique (mol/J) pour des solutions de KI et de Fricke. Ces travaux ont montré que l'efficacité sonochimique augmente jusqu'à 200 kHz et après elle diminue à cause de l'atténuation contrôlée des ultrasons à hautes fréquences, conduisant à une moindre dissipation d'énergie [60]. Wayment et Casadonte [61] ont mis en œuvre un seul transducteur opérant à diverses fréquences allant de 20 à 500 kHz et une puissance acoustique constante. Ils ont observé l'effet de la fréquence par l'oxydation de KI en variant les concentrations dans l'intervalle 0,10-1M. La valeur de la vitesse de décomposition obtenue est maximale à 300 kHz pour une concentration de 1M. Beckett et Hua [62] avec une étude sur la sonoluminescence et les réactions chimiques ont reporté l'existence d'un optimum de fréquence opératoire égale à 358 kHz.

II.5.2. Intensité des irradiations ultrasonores

La variation des effets sonochimiques observée expérimentalement avec l'intensité des irradiations dépend de la manière avec laquelle cette dernière varie. L'intensité des irradiations est définie comme étant le pouvoir de dissipation des ondes à travers le milieu par unité de surface et par conséquent sa variation peut être le résultat de la variation du pouvoir de

dissipation ou celui de la surface [59]. Saez et al. [63] ont réalisé leurs expériences dans un réacteur sonochimique opérant à 20 kHz et une puissance de valeur maximale estimée à 100 W pour étudier l'effet de l'intensité de l'irradiation dans la gamme 0,5-8 W/cm² sur le rendement sonochimique. Les résultats prouvent que lorsque l'intensité augmente, le rendement des réactions augmente parallèlement jusqu'à atteindre une valeur seuil puis diminue. Les deux valeurs optimales enregistrées de l'intensité des irradiations sont, respectivement, de 2,8 et 3,5 W/cm² pour la libération de I₂ et la dosimétrie de Fricke.

Xie et al. [64], ont reporté l'existence d'un optimum de l'intensité de l'irradiation. En effet, un bouclier de bulles (bubble shielding) de cavitation se forme sur la surface émettrice. L'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons [65].

II.5.3. Température du milieu réactionnel

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 [29]. Toutefois, les effets physiques résultant de l'implosion de la cavité sont réduits, ainsi que les températures et les pressions générées lors de l'implosion des cavités diminuent [7,66].

II.5.4. Paramètres physico-chimiques du milieu liquide

Les propriétés du liquide qui peuvent influencer sur l'effet des ultrasons sont la tension de vapeur, la tension interfaciale et la viscosité [59]. Comme pour la température, une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition de la cavitation mais réduit les pressions et les températures atteintes dans la bulle lors de son implosion. Dans une moindre mesure, la tension interfaciale et la viscosité affectent aussi le seuil de cavitation. Plus elles sont élevées, plus la cohésion du fluide est forte et donc la cavitation sera plus difficile à obtenir. Indépendamment des ultrasons, les bulles formées sont plus petites si la tension interfaciale est

élevée. La viscosité joue aussi un rôle important dans la propagation de l'onde : la viscosité augmente l'absorption de l'onde, c'est-à-dire que l'énergie acoustique est dégradée en chaleur et la zone active ultrasonore voit son volume diminuer [65].

Dans les équations de Noltingk et Neppiras (Équations I-1 et I-2), l'influence du facteur polytropique (γ) est primordiale. Ce facteur dépend de la nature du gaz, un gaz monoatomique de type gaz rare donne des températures et des pressions maximales plus élevées que des gaz diatomiques [27]. L'argon par exemple est depuis longtemps reconnu comme promoteur des effets de la cavitation (par rapport à l'air par exemple). Cependant, on observe expérimentalement que deux gaz monoatomiques ne conduisent pas aux mêmes effets, le xénon est plus efficace que l'hélium par exemple [67]. Ce qui amène à dire qu'une autre propriété du gaz, qui n'apparaît pas directement dans les équations de Noltingk et Neppiras influe sur la cavitation : la capacité calorifique. La température atteinte lors de l'implosion sera plus haute si le gaz conduit mal la chaleur, c'est le cas du xénon. Moins un gaz conduit la chaleur, plus celle-ci sera transmise au milieu. Au contraire, l'hélium qui a une grande capacité calorifique peut même annuler les effets sonochimiques [67]. En effet, l'argon a une capacité calorifique 10 fois plus faible que l'hélium et 3 fois plus grande que le xénon. Enfin, un effet plus évident du gaz est sa solubilité : l'augmentation de la quantité de gaz dissout facilite l'apparition de la cavitation [65].

II.6. Application de la sonochimie dans le traitement des eaux

Le pouvoir oxydant des ultrasons, illustré en particulier par leur faculté à générer la formation d'entités radicalaires dans l'eau susceptibles d'oxyder de nombreuses espèces présentes en solution, a conduit au développement de nouvelles applications de la sonochimie dans le domaine de l'environnement. Ainsi, la perspective d'un nouveau procédé d'oxydation avancé s'est imposée à la lumière des nombreux travaux illustrant la décomposition en présence d'une irradiation ultrasonore de telle ou telle espèce polluante peu biodégradable et récalcitrante aux traitements classiques. Ainsi, les composés aromatiques et les hydrocarbures

aromatiques polycycliques ont servi de composés modèles pour attester la faisabilité d'un traitement par voie sonochimique. Dans le cas du traitement de l'eau, la cavitation ultrasonore permet d'éliminer efficacement les polluants organiques de nature différente :

- Les contaminants de tension de vapeur élevée, pompés dans la bulle, sont incinérés dans la phase d'effondrement. La méthode est particulièrement efficace pour éliminer les organochlorés de type trichloroéthylène ou des aromatiques chlorés. La combustion conduit à l'incinération *in situ* et à la minéralisation de ce type de polluants.
- Les composés hydrophiles ou peu volatils quant à eux sont détruits à l'extérieur de la bulle par réaction avec les radicaux hydroxyles, produits à l'intérieur de la cavité, par scission homolytique de la molécule d'eau. L'avantage que présente la méthode est son efficacité qui est indépendante de la coloration, de la turbidité et de la minéralisation du milieu.

Conclusion

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

Références bibliographiques

- [1] Z.P. Lin, J.T. Li, Some applications of ultrasound irradiation in pinacol coupling of carbonyl compounds, In Sonochemistry : theory, reactions, syntheses, and applications, F. M. Nowak, 2010, 105-127.
- [2] B. Brown, J. E. Goodman, High intensity ultrasonics, Ilife Books Ltd, London, 1965.
- [3] I.E. El'Piner, Ultraound: physical, chemical and biological effects, Consultants Bureau, New York, 1964.
- [4] K.S. Suslick, Ultrasound, its Chemical, Physical and Biological Effects, VCH Publishers: New York, 1990.
- [5] T.J. Mason, Peters, D. Practical, Sonochemistry, Power Ultrasound: Uses and Applications, Ellis Horwood : Chichester, 2002.
- [6] T.J. Mason Advances in Sonochemistry, JAI Press, Volume 1, 1990.
- [7] F.M. Nowak, Sonochemistry: Theory, syntheses and Applications, Nova Sciences Publishers, New York, 2010.
- [8] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, Industrial & Engineering chemistry Research 38 (1999) 1215-1249.
- [9] V.K. Ahluwalia, M. Kidwai, New Trends in Green Chemistry, Kluwer Academic Publisbers, New Delhi, India, 2004.
- [10] L.E. Kinsler, A.R. Frey, A.B. Coppens, J.V. Sanders, Fundamentals of acoustics, Wiley, New York, 1982.
- [11] J.D.N. Cheeke, Fundamentals and applications of ultrasonic waves, CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [12] H. Maris, S. Balibar, Negative pressures and cavitation in liquid helium, Physics Today Journal 53 (2000) 29-34.
- [13] K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Iida, Sonoluminescence, Applied Spectroscopy Reviews Journal 39 (2004) 399-436.

- [14] E.A. Neppiras, Acoustic cavitation, *Physics Reports Journal* 61 (1980) 159- 251.
- [15] F.R. Young, *Cavitation*, Imperial College, London, 1999.
- [16] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annual Review of Physical Chemistry Journal* 59 (2008) 659–683.
- [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] R. Pecha, B. Gompf, Micoimplosions: cavitation collapse and shock wave emission on a nanosecond time scale, *Physical Review Letters Journal* 84 (2000) 1328-1330.
- [20] J. Holzfuss, M. Ruggeberg, A. Billo, Shock wave emissions of a sonoluminescing bubble, *Physical Review Letters Journal* 81(1998) 5434-5437.
- [21] K.R. Weninger, C.G. Camara, S.J. Putterman, Observation of bubble dynamics within luminescent cavitation clouds: sonoluminescence at the nano-scale, *Physical Review E Journal* 63 (2001)016310.
- [22] S. Fujikawa, T. Akamatsu, Effects of the nonequilibrium condensation of vapor on the pressure wave produced by the collapse of a bubble in a liquid, *Journal of Fluid Mechanics* 97(1980) 481–512.
- [23] A. Henglein, Contributions to various aspects of cavitation chemistry, In: Mason TJ (ed) *Advances in Sonochemistry*, JAI Press 3 (1993)17–83.
- [24] P. Riesz, T. Kondo, Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications, *Free Radical Biology and Medicine Journal* 13 (1992) 247–270.

- [25] C.C. Church, Prediction of rectified diffusion during nonlinear bubble pulsations at biomedical frequencies, *Journal of the Acoustical society of America* 83 (1988) 2210-2216.
- [26] P.J. Lorimer, T.J. Mason, *Sonochemistry : Part 1-The Physical Aspects*, *Chemical Society Reviews* 16 (1987) 239-274.
- [27] B.E. Nolting, E.A. Nippiras, Cavitation produced by ultrasonics, *Proceedings of the Physical Society* 63 B (1950) 674-685.
- [28] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie*, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310, 2008.
- [29] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [30] M. Entezari, P. Cruus, Effet of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrasonics Sonochemistry* 1 (1994) S75-S79.
- [31] T.G. Leighton, *The acoustic bubble*, Academic Press, 1994, London.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] S.I. Madanshetty, R.E. Apfel, *Acoustic microcavitation: Enhancement and applications*, *The Journal of the Acoustical Society of America* 90 (1991)1508-1514.
- [35] T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida, N. Miyoshi, Correlation between acoustic cavitation noise and yield enhancement of sonochemical reaction by particle addition, *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005) 4869-4872.

- [36] D.E. Yount, E.W. Gillary, D.C. Hoffman, A microscopic investigation of bubble formation nuclei, *The Journal of the Acoustical Society of America* 76 (1984)1511-1521.
- [37] K. Yasui, Influence of ultrasonic frequency on multibubble sonoluminescence, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 112 (2002) 1405 -1413.
- [38] N. Bremond, M. Arora, S.M. Dammer, D. Lohse, Interaction of cavitation bubbles on a wall, *Physics of Fluids Journal* 18 (2006) 121-505.
- [39] M.L. Calvisi, O. Lindau, J.R. Blake, A.J. Szeri, Shape stability and violent collapse of microbubbles in acoustic traveling waves, *Physics of Fluids Journal* 19 (2007) 047-101.
- [40] E. Wang, W. Chen, M. Lu, R. Wei, Bubble oscillations driven by aspherical ultrasound in liquid, *The Journal of the Acoustical Society of America* 114 (2003)1898–1904.
- [41] D.Y. Hsieh, M.S. Plesset, Theory of rectified diffusion of mass into gas bubbles, *Journal of the Acoustical Society of America* 33 (1960) 206–215.
- [42] A. Eller, H.G. Flynn, Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitations bubbles, *Journal of the Acoustical society of America* 37 (1965) 493-503.
- [43] D. Chen, Applications of ultrasound in water and wastewater treatment. In: D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo, *Handbook on application of ultrasound: sonochemistry for sustainability*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
- [44] R. Kuppa, V.S. Moholkar, Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation, *Ultrason Sonochem* 17 (2010) 123–131.
- [45] W.Z. Tang, *Physicochemical treatment of hazardous wastes*, CRC Press, US, 2003.

- [46] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination* 277 (2011) 1–14.
- [47] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, Evidence for HO• and H• by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537-3539.
- [48] K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics* 28 (1990) 280-290.
- [49] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms, *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983) 1369-1377.
- [50] C. Sehgal, T.J. Yu, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, Use of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl to investigate the chemical behaviour of free radicals induced by ultrasonic cavitation, *Journal of Physical Chemistry* 86 (1982) 2982-2986.
- [51] P. Riesz, T. Kondo, C.M. Krishna, Sonochemistry of volatile and non-volatile solutes in aqueous solutions: e.p.r. and spin trapping studies, *Ultrasonics* 28 (1990) 295-303.
- [52] M. Gutiérrez, A. Henglein, F. Ibañez, Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of I-, Br-, and N₃-, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 6044-6047.
- [53] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes a review, *Science of the total environment* 407(2009) 2474–2492.
- [54] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681- 4715.

- [55] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- [56] I. Gultekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol A: the operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524-529.
- [57] R. Kidak, N.H. Ince, Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 1453-1457.
- [58] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91-109.
- [59] P.R. Gogate, *Theory of Cavitation and Design Aspects of Cavitation Reactors*, Springer Sciences, New York, 2011.
- [60] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonic Sonochemistry* 10 (2003) 149-156.
- [61] D.G. Wayment, D.J. Casadonte, Design and calibration of a single-transducer variable frequency sonication system, *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 189-195.
- [62] M. Beckett, I. Hua, Impact of Ultrasonic Frequency on Aqueous Sonoluminescence and Sonochemistry, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3796-3802.
- [63] V. Saez, A. Frýas-Ferrer, J. Iniesta, J. Gonzalez-Garcy´, A. Aldaz, E. Riera Characterization of a 20 kHz sonoreactor, Part II: Analysis of chemical effects by classical and electrochemical methods, *Ultrasonic Sonochemistry* 12 (2005) 67-72.
- [64] B. Xie, L. Wang, H. Liu, Using low intensity ultrasound to improve the efficiency of biological phosphorus removal, *Ultrasonic Sonochemistry* 15 (2008) 775-781.

- [65] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasique: transfert gaz-liquide et réaction liquide –liquide, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2007.
- [66] 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.
- [67] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American* February 1989.



Chapitre III

Dégradation sonochimique du Basic Red 29 en milieu aqueux

Dégradation sonochimique du Basic Red 29 en milieu aqueux

Introduction

L'industrie des colorants textiles consomme des quantités importantes d'eau et produit de grands volumes d'eaux usées au cours des différentes étapes des procédés de coloration et de finissage [1]. Les eaux usées issues des unités d'impression et de peinture sont souvent riches en colorants, contenant des résidus des colorants réactifs ainsi que des produits chimiques représentant une forte demande en oxygène (DCO) et des concentrations élevées en demande biochimique en oxygène (DBO₅), ainsi que d'autres composés difficilement dégradables. Les effets toxiques des colorants produits par les établissements industriels sur les êtres humains sont largement acceptés. Les eaux usées évacuées de l'industrie textile dans des conditions incontrôlées et inadéquates causent d'importants problèmes environnementaux. L'importance du contrôle et du traitement de la pollution représente sans aucun doute un facteur clé dans l'avenir de l'espèce humaine. Les effluents des industries textiles déchargés au sein d'un environnement local sans aucun traitement auront un impact sérieux sur les organismes vivants des eaux naturelles ainsi que celles vivant sur les terres environnantes. Des valeurs élevées de DCO et de DBO₅, la présence des particules et des sédiments, les graisses et les huiles contenues dans les effluents engendrent l'épuisement de l'oxygène dissous, qui a un effet néfaste sur le système écologique aquatique [2,3]. Les colorants azoïques sont généralement utilisés dans le domaine du textile, cosmétique, pharmaceutique, papier, alimentaire et d'autres industries, ils sont caractérisés par le groupement (-N=N-) portant des liaisons aromatiques. Leur production à l'échelle mondiale s'élève à 1 x 10⁶ t/an, faisant d'eux la plus grande famille des colorants synthétiques. Au cours du procédé de teinture, environ 10 à 25% de cette considérable quantité de colorants finissent dans les eaux usées [4]. La présence de ces produits chimiques dans les effluents présente un risque potentiel sur la santé humaine car

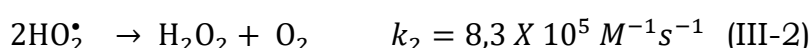
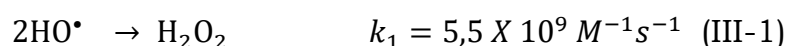
certains d'entre eux se sont avérés cancérigènes [5,6]. Ainsi, un traitement efficace des eaux usées colorées est devenu une exigence internationale.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour trouver un moyen économique de traiter les rejets textiles colorés. Parmi ces techniques, on cite les méthodes physico-chimiques (flottation, coagulation-floculation-sédimentation, adsorption, procédés de séparation membranaire), biologiques (méthodes aérobies et anaérobies) et autres technologies [7]. Cependant, les traitements physico-chimiques sont des techniques de séparation qui ne permettent que le transfert des polluants d'une phase à une autre. Tandis que les méthodes biologiques présentent des inconvénients tels qu'une faible cinétique de la biotransformation, la formation de boues et la non-résistance à certains colorants réfractaires [8-10]. Les récents développements dans le domaine du traitement des eaux usées ont conduit à une amélioration au niveau des procédés oxydatifs de dégradation des composés organiques récalcitrants dissous ou dispersés dans les milieux aquatiques, en appliquant des procédés d'oxydation avancés (POA) [11-13].

Les POA d'une manière générale peuvent être définis comme étant des procédés d'oxydation en phase aqueuse basés sur l'intervention d'espèces hautement réactives telles que les radicaux hydroxyles (HO^\bullet). Grâce à leur potentiel d'oxydation standard élevé de 2,8 V/ENH [14], ces radicaux sont capables d'oxyder, avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de 10^6 à 10^9 mol/L s [15] la quasi-totalité des composés organiques et aboutissent à une minéralisation partielle ou totale en dioxyde de carbone et en eau. Les POA les plus communément appliqués vont de l'oxydation par le réactif de Fenton et de l'ozone à la lumière ultraviolette (UV), la photocatalyse, aux UV/ H_2O_2 et à la combinaison de ces procédés [12, 13, 16].

Un des nouveaux moyens employé afin de générer des radicaux hydroxyles est l'application des ultrasons à haute puissance [17,18]. Le passage de l'irradiation ultrasonore avec une fréquence comprise entre 20

et 1000 kHz à travers un liquide induit la dite cavitation acoustique, c'est-à-dire la formation, la croissance et l'effondrement implosif de microbulles contenant des gaz dissous et de la vapeur d'eau [19]. Pratiquement, tous les effets chimiques et physiques des ultrasons en solution aqueuse résultent de ce phénomène. L'effondrement rapide (plusieurs nano ou microsecondes) des bulles de cavitation est presque adiabatique, rendant de ce fait chaque bulle individuelle un microréacteur, à l'intérieur duquel des températures de l'ordre de 5000 K et des pressions d'environ 1000 atm sont atteintes [20]. En conséquence, la vapeur d'eau piégée à l'intérieur d'une bulle est dissociée en radicaux $H\cdot$ et $HO\cdot$, avec la possibilité de former d'autres espèces présentes et diverses autres entités réactives telles que $HO_2\cdot$ et O [21, 22]. Des voies de réaction parallèles existent lorsque des solutés volatils peuvent s'évaporer dans la bulle et être soumis à une pyrolyse par ses températures élevées [23]. Les espèces radicalaires produites peuvent se recombinaison, réagir avec d'autres espèces gazeuses présentes dans la phase gaz ou diffuser vers le liquide qui entoure la bulle [23]. Des réactions impliquant les radicaux libres peuvent se produire à l'interface liquide de la bulle et aussi au sein du liquide qui entoure cette dernière. En effet, la dégradation sonochimique d'un composé organique peut se produire par pyrolyse en phase gazeuse et par oxydation pour des substrats volatils, par contre pour des substrats non volatils elle se fait par réaction avec des radicaux $HO\cdot$ à l'interface bulle/liquide ainsi que dans la phase aqueuse [24]. En l'absence de solutés dans la solution, les principales espèces actives de la sonolyse se recombinaison principalement à l'interface bulle/solution pour former du peroxyde d'hydrogène (réaction III-1 et III-2) [24]. En raison des températures très élevées générées aux derniers stades de l'effondrement, les bulles de cavitation émettent de la lumière appelée sonoluminescence [25].



Malgré l'utilisation fréquente d'ultrasons pour la dégradation des composés organiques, aucune donnée n'a été fournie sur la dégradation du

colorant azoïque Basic Red 29 (BR29) en utilisant des ultrasons à haute fréquence. Le BR29 peut être considéré comme un substrat modèle qui représente toutes sortes de colorants car tous les colorants organiques sont caractérisés par un groupe chromophore et au moins un cycle aromatique. Le groupe chromophore possède une bande d'absorption dans la région visible tandis que celle de la gamme de dérivés aromatiques est située dans la région UV. Ces deux bandes caractéristiques sont très réactives à l'attaque de radicaux hydroxyles [26]. Par conséquent, le but de cette recherche est d'évaluer la dégradation du BR29, un colorant mono-azoïque, par application d'ondes ultrasonores à haute fréquence (300 kHz). Cette fréquence est réputée être la meilleure pour la dégradation des contaminants organiques non volatils [27]. L'influence de plusieurs paramètres opératoires (concentration initiale du colorant, pH, puissance et nature du gaz dissous) sur la dégradation sera clarifiée. Aussi, pour évaluer le potentiel des ultrasons à 300 kHz pour le traitement des eaux usées réelles, la dégradation du colorant a été effectuée dans des matrices complexes telles que l'eau de mer, l'eau minérale naturelle et l'eau de rivière. Enfin, la minéralisation et l'oxydation de la solution colorée par le BR29 seront examinées.

III.1. Matériel et méthode

III.1.1. Réactifs

Le Basic Red 29 (Abréviation: BR29, numéro CAS : 42373-04-6 ; formule moléculaire : $C_{19}H_{17}ClN_4S$; poids moléculaire : 368,88 g/mol) a été fourni par Sigma-Aldrich et utilisé sans aucune purification.

L'iodure de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'acide sulfurique, l'heptamolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, l'alcool tert-butyle et le glucose (tous les réactifs cités sont fournis par Sigma-Aldrich) ont été utilisés dès réception.

III.1.2. Réacteur à ultrasons

Les expériences de sonolyse ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en verre à double enveloppe. Les ondes ultrasonores à 300 kHz

ont été émises en continu du fond du réacteur à travers une céramique piézo-électrique (diamètre 4 cm) fixée sur une plaque en Pyrex (diamètre 5 cm). Le système d'émission est connecté à un générateur haute fréquence fonctionnant à puissance variable. La température de la solution a été surveillée en utilisant un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel.

III.1.3. Procédure

Toutes les solutions de BR29 ont été préparées dans l'eau distillée. Les expériences de dégradation de BR29 dans les différentes conditions ont été réalisées en utilisant un volume de solution constant de 300 mL. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant NaOH ou H₂SO₄. La température de la solution traitée aux ultrasons a été maintenue constante à 25±2 °C en faisant circuler de l'eau de refroidissement à travers une enveloppe entourant la cellule. Les échantillons aqueux ont été prélevés périodiquement à partir de la solution et les concentrations du colorant ont été déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Lightwave II). Toutes les expériences ont été réalisées au moins trois fois.

La concentration du peroxyde d'hydrogène au cours de la sonolyse de l'eau a été déterminée analytiquement par la méthode iodimétrique [63]. Des aliquotes des échantillons périodiquement prélevés du réacteur au cours de la sonolyse ont été ajoutées dans la cellule en quartz du spectrophotomètre contenant 1 mL d'iodure de potassium (0,1 M) et 20 µL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Les ions iodures (I⁻) réagissent avec H₂O₂ pour former les ions tri-iodures (I₃⁻). Le mélange de solutions est laissé durant 5 min avant que l'absorbance ne soit mesurée. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lightwave II) à la longueur d'onde maximale de I₃⁻ (352 nm ; coefficient d'extinction = 26300 L/mol cm).

Un analyseur UniTOC-Lab de MembraPure a été utilisé pour les mesures du carbone organique total (COT). L'instrument, équipé d'un injecteur automatique, utilise une oxydation UV/persulfate suivie d'une détection infrarouge non dispersive hautement sélective au CO₂.

La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée selon la méthode présentée par Thomas et Mazas [64] en utilisant une solution de dichromate de potassium (Sigma-Aldrich) comme oxydant en milieu fortement acide. La solution à analyser (2 mL) a été transférée dans le tube contenant le réactif de dichromate et mise en digestion à 150 °C pendant 2 heures. La densité optique de la solution de dichromate a été déterminée par spectrophotométrie à 440 nm.

III.2. Modèle de sonochimie à une seule bulle

Afin de prouver la formation des radicaux libres lors de l'effondrement des bulles de cavitation acoustique dans l'eau liquide et donc d'estimer leurs concentrations, on a utilisé un algorithme mathématique basé sur un modèle de sonochimie à bulle unique. Ce modèle, qui combine une équation dynamique pour une bulle oscillant dans l'eau aérée sous l'action d'une onde ultrasonore avec une cinétique chimique consistant en 73 réactions chimiques réversibles se produisant dans la bulle lors de son violent effondrement, a été bien décrit par le modèle élaboré par Merouani et al. [28-31].

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Spectre UV-Vis de BR29 durant le traitement ultrasonore

La Figure III.1 montre l'évolution du spectre UV-Vis enregistré avant et pendant le traitement par ultrasons à 300 kHz et 80 W d'une solution aqueuse de BR29 (concentration initiale : 30 mg/L) à pH naturel. Cette figure montre que la solution initiale de BR29 présente deux bandes d'absorption caractéristiques : la première apparaît dans la région du visible avec $\lambda_{max} = 511 \text{ nm}$, c'est celle du groupe chromophore du colorant et la deuxième dans la région du domaine ultraviolet avec $\lambda_{max} = 285 \text{ nm}$ (absorption du cycle aromatique). Comme l'illustre la Figure III.1, les pics d'absorption de BR29 dans le visible et l'UV diminuent le long du temps d'irradiation jusqu'à 120 min où ils ne seront plus observés. Cela implique la dissociation des liaisons N-N et/ou C-N de la molécule du colorant ainsi que la destruction des cycles aromatiques. En raison du caractère hydrophile et

non volatil de BR29 (solubilité dans l'eau : ~ 50 g/L), l'attaque de BR29 par les radicaux $\text{HO}\cdot$ à l'extérieur de la bulle de cavitation est la principale voie suspectée pour la dégradation du colorant. La destruction de ce dernier s'accompagne par la formation d'un nouveau pic à 205 nm, ce qui représente l'absorption des sous-produits de dégradation formés au cours du processus sono-oxydatif ainsi que la formation de l'acide nitreux et l'acide nitrique.

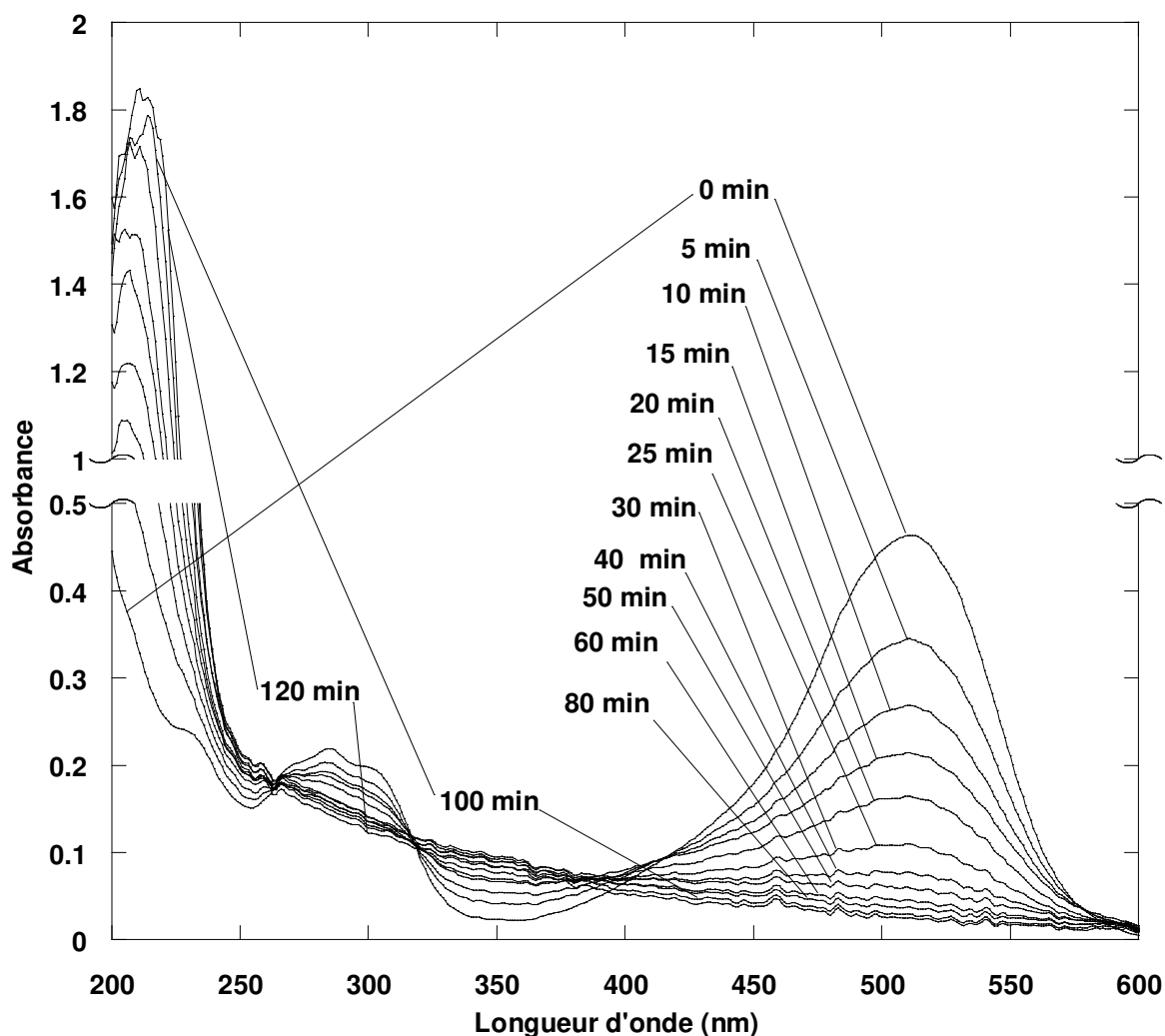


Figure III.1 : Variation des spectres UV-Vis de la solution de BR29 lors du traitement ultrasonore en fonction du temps (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W).

L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation du temps de sonication (Figure III.1), indiquant l'augmentation de la concentration des sous-produits ainsi que celle des acides nitreux et nitriques. Dans le but

d'éviter la confusion entre BR29 et ses sous-produits de dégradation dans la région UV, la destruction du colorant pendant la période de réaction a été évaluée à 511 nm, dans laquelle seul BR29 absorbe.

III.3.2. Zone de réactivité et mécanisme de sono-oxydation

Dans le traitement sonochimique, la localisation exacte de la zone où la dégradation du polluant a lieu et l'identification des espèces réactives impliquées dans ce processus sont d'une importance majeure dans l'interprétation des effets de l'ensemble des paramètres sur la dégradation du contaminant. Le but de cette partie de travail est donc la caractérisation de la sonolyse du substrat en déterminant la zone locale et les espèces engagées dans le processus de sono-dégradation du colorant. Pour cela, des expériences sonolytiques (300 kHz, 80 W et 30 mg/L de BR29) ont été réalisées en présence de deux piègeurs de radicaux HO•, l'alcool tert-butyle en tant que piègeur en phase gazeuse tandis que le glucose en tant que piègeur dans le reste de la solution [32-34].

La Figure III.2 montre les effets de l'alcool tert-butyle et du glucose, à diverses concentrations, sur la vitesse de dégradation de BR29. Cette figure montre que la présence du tert-butanol diminue considérablement la dégradation du colorant, en particulier à des teneurs élevées en alcool. Le tert-butanol est un composé très volatil qui pénètre facilement au sein de la bulle pendant sa phase d'expansion et se dégrade ultérieurement lors de l'effondrement de la bulle par un mécanisme de pyrolyse radicalaire durant lequel l'alcool consomme les radicaux HO• et empêche leur accumulation à l'interface de la bulle. Par conséquent, les expériences menées en présence d'alcool tert-butyle confirment (i) la dégradation non pyrolytique de BR29 à l'intérieur de la bulle et (ii) les molécules du colorant sont dégradées par les radicaux HO• à l'extérieur de la bulle. Plus d'informations sur la zone exacte de dégradation ont été fournies par l'ajout de glucose. Le glucose est plus soluble dans l'eau (solubilité : 661 g/L) que la molécule cible (BR29).

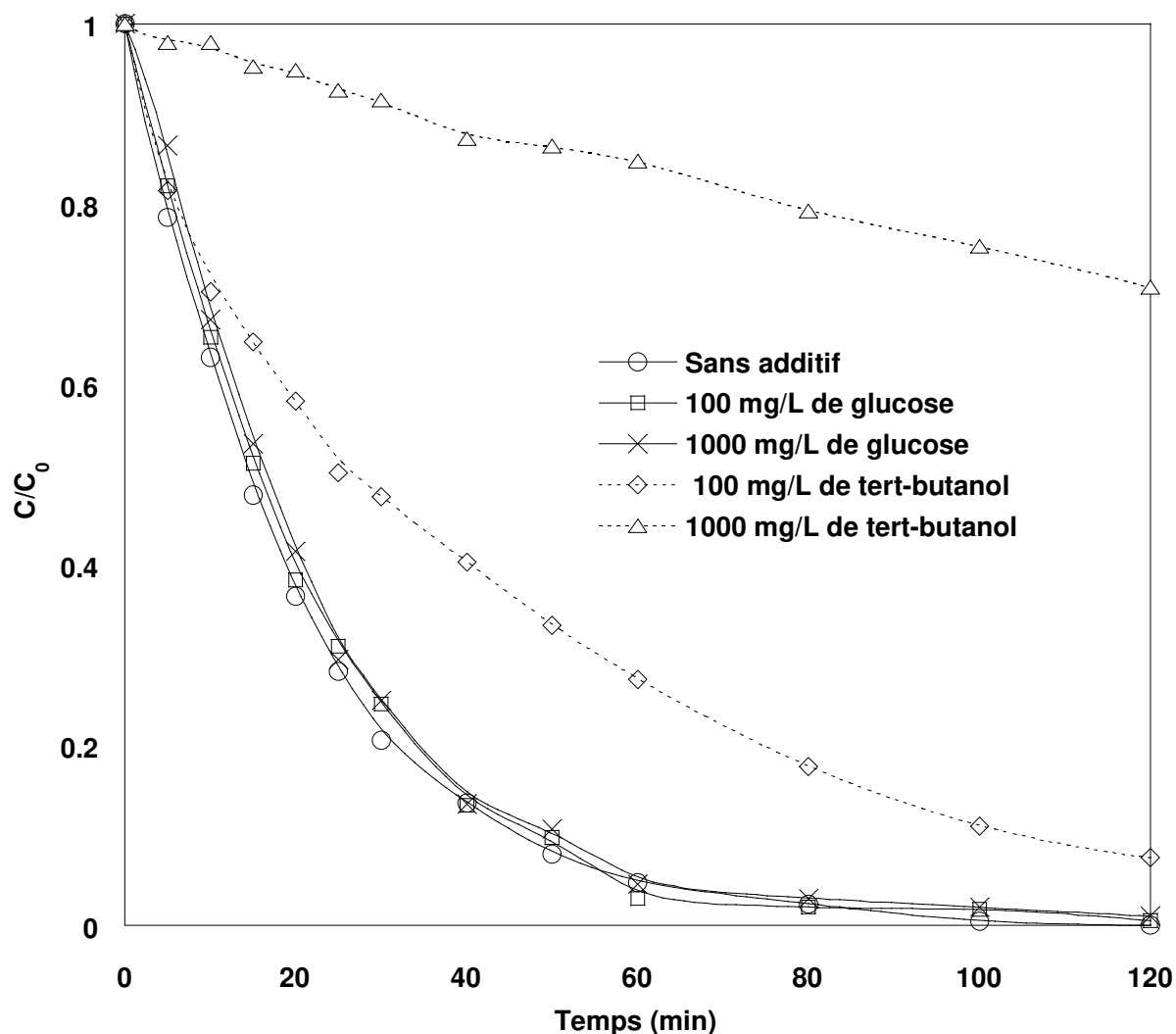


Figure III.2 : Effet des piégeurs de radicaux, l'alcool tert-butylique et le glucose, à 100 et 1000 mg/L sur la dégradation sonochimique de BR29 (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH \sim 5,6$, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W).

Ce monosaccharide se dégrade principalement par réaction avec les radicaux HO^\bullet au sein de la solution [34]. Comme illustrer sur la Figure III.2, l'addition de glucose à des concentrations importantes n'a pratiquement aucun effet sur la dégradation sonolytique du colorant, ce qui signifie que la dégradation de BR29 par le biais des radicaux HO^\bullet se déroule principalement à la surface de la bulle de cavitation, loin de la zone de réactivité du glucose (le volume de la solution).

III.3.3. Évidence expérimentale et numérique de la formation du radical HO• à 300 kHz

La formation du radical HO• pendant la sonolyse de l'eau à basse fréquence (50 kHz) a été démontrée expérimentalement par Makino et *al.* [21]. Il est intéressant de vérifier si le réacteur sonochimique fonctionnant à haute fréquence (300 kHz) est capable de produire des radicaux en quantité suffisante pour dégrader les polluants. Par conséquent, une caractérisation du réacteur sonochimique, en termes de production de radicaux, est nécessaire. Dans cette étude, la dosimétrie KI est utilisée pour mettre en évidence la formation des radicaux hydroxyles en surveillant, par spectrophotométrie, l'oxydation des ions iodure (I⁻) en ions tri-iodure (I₃⁻). Pour cela, 300 mL de solutions aqueuses de KI (0,1 M) sont irradiés à 300 kHz et 80 W. Les ions I⁻ sont oxydés en I₃⁻ par les radicaux HO• selon les réactions (III-3)-(III-5) [35,36]. La quantité générée des ions I₃⁻ est quantifiée par spectrophotométrie à 352 nm (coefficient d'extinction = 26000 L/mol cm). Les radicaux hydroxyles formés durant de la sonolyse sont quantifiés en déterminant la quantité des ions tri-iodure produite.



L'évolution de la concentration des ions tri-iodure en fonction du temps durant une heure de sonolyse est traduite par une relation linéaire et la vitesse de formation des I₃⁻ est estimée à 4,38 μM/min. selon la stœchiométrie de la réaction, la production des radicaux HO• devrait être le double de celles des ions tri-iodures, soit une valeur de 8,76 μM/min.

La formation des radicaux HO• durant la sonolyse de l'eau à 300 kHz est également démontrée théoriquement en utilisant un modèle de sonochimie à bulle unique. Les Figures III.3a et III.3b montrent les résultats calculés de la pression du liquide ainsi que le rayon de la bulle en fonction du temps pour quatre cycle acoustiques (~ 13,5 μs) sous une fréquence de

300 kHz et une puissance électrique de 80 W. Le rayon ambiant de la bulle est de 5 μm car c'est la valeur typique d'une bulle active aux alentours de 300 kHz [37-39]. On constate initialement que la bulle se dilate durant la phase de raréfaction de l'onde ultrasonore, atteint un maximum ($\sim 23 \mu\text{m}$) au début de la phase de compression, puis s'effondre fortement pendant la phase de compression et se dilate à nouveau lors de la phase de raréfaction ultérieure de l'onde ultrasonore. La forte implosion de la bulle est clairement reflétée par la grande vitesse de la paroi de la bulle ($\sim 250 \text{ m/s}$ au stade final de l'implosion de la bulle) durant la phase de compression, comme le montre Figure III.3c. Cet important effondrement génère des conditions extrêmes au sein de la bulle. En effet, la pression et la température internes de la bulle peuvent augmenter jusqu'à 2200 atm et 5100 K à la fin de chaque effondrement de la bulle, comme on peut le voir sur les Figures III.3d et III.3e. Dans de telles conditions, les réactions de combustion se produisent à l'intérieur de la bulle durant une échelle de temps de $\sim 0,03 \mu\text{s}$ et de nombreux produits se forment par la dissociation de H_2O et O_2 ainsi que leurs réactions associées, comme le montre la Figure III.4, qui représente une vue agrandie des résultats de simulation numériques de la chimie interne de la bulle à la fin du premier effondrement ($\sim 3,136 \mu\text{s}$). D'après cette figure, il est clairement constaté que parmi plusieurs produits oxydants formés, le radical hydroxyle HO^\bullet est l'oxydant le plus dominant de la réaction de combustion au sein de la bulle. Il atteint sa concentration maximale ($5,208 \times 10^{-15} \text{ mol}$) à la fin de l'effondrement de la bulle de cavitation (à R_{\min}), suivi d'une production quasi-constante à mesure que la température de la bulle diminue soudainement après cet instant. Le radical HO^\bullet constitue $\sim 30\%$ de la quantité totale des oxydants formés dans la bulle. Le nombre de bulles actives formées dans le milieu réactionnel peut être déduit par la formule suivante [31] :

$$N = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,5(n_{\bullet\text{OH}} + n_{\text{HO}_2^\bullet})}$$

Dégradation sonochimique du Basic Red 29 en milieu aqueux

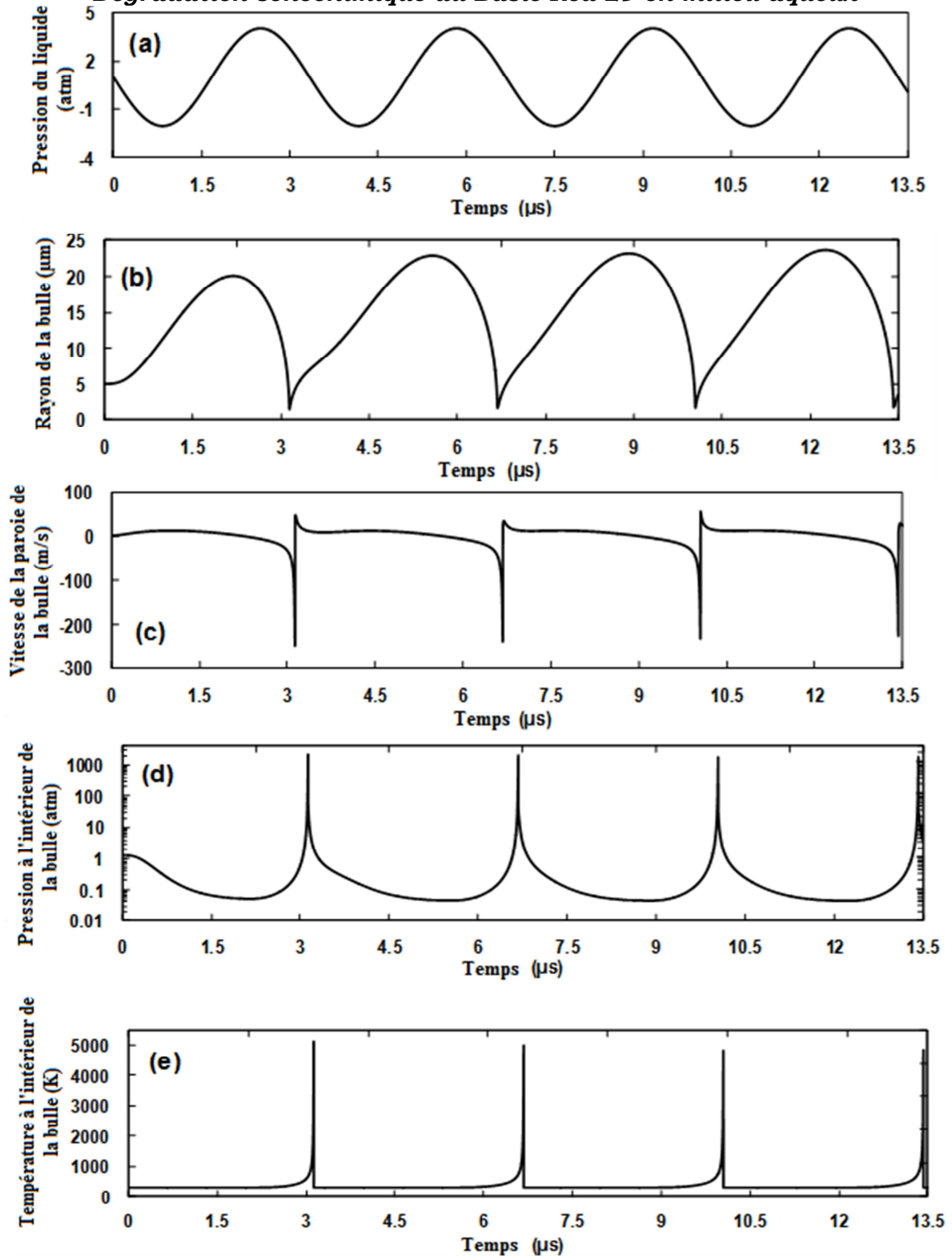


Figure III.3 : Les résultats calculés de la pression de liquide (a), du rayon de la bulle (b), de la vitesse de la paroi de la bulle (c), de la pression à l'intérieur de la bulle (d) et de la température à l'intérieur de la bulle durant quatre périodes à 300 kHz (conditions – rayon ambiant de la bulle : 5 μm , $p = 80 \text{ W}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). La pression du liquide dans (a) est la somme de la pression acoustique et de la pression statique (1 atm).

où $r_{H_2O_2}$ est la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène dans l'eau pure (estimée analytiquement à $5,15 \mu\text{M}/\text{min}$ en utilisant la méthode iodimétrique) et les entités $n_{H_2O_2}, n_{\cdot\text{OH}}, n_{HO_2\cdot}$ sont le nombre de moles de H_2O_2 , $HO\cdot$ et $HO_2\cdot$ formé par chaque bulle à la fin de la première implosion (obtenu à partir de la Figure III.4).

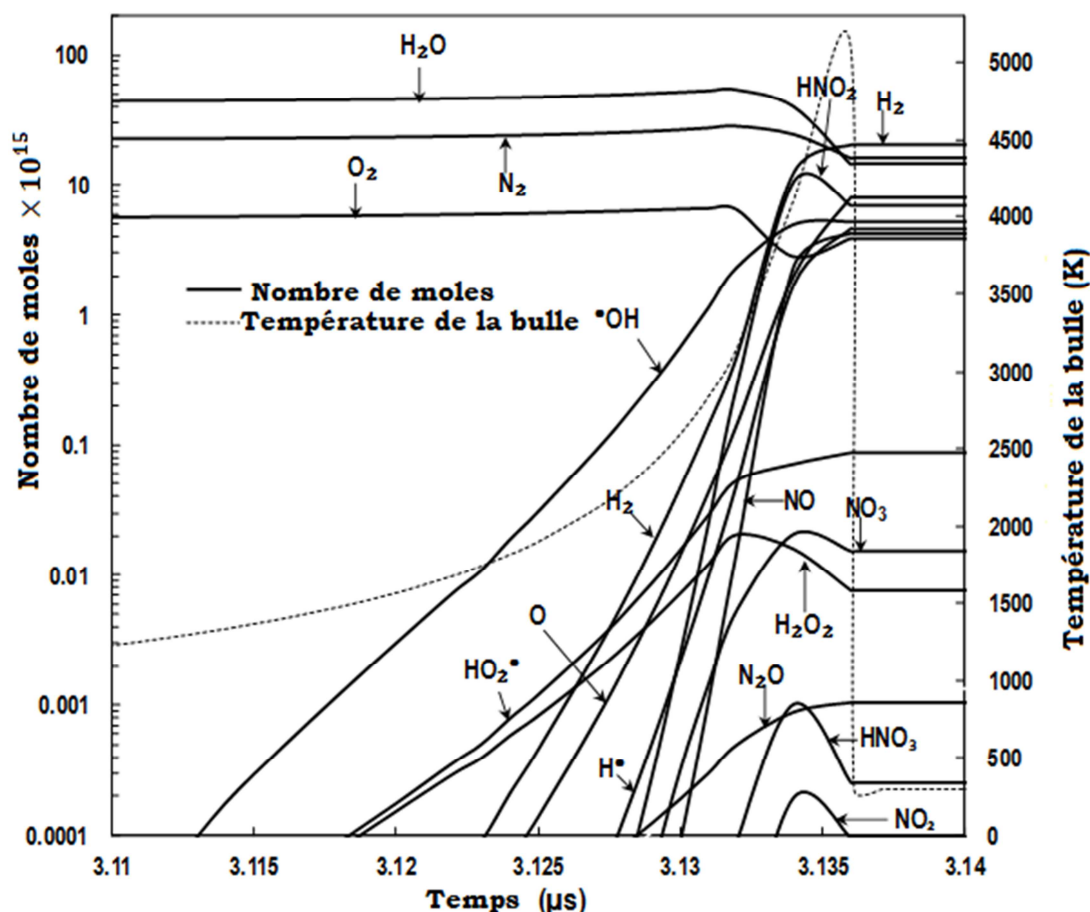


Figure III.4 : Évolution du système réactionnel à l'intérieur d'une bulle en fonction du temps à la fin de la première implosion, dans les mêmes conditions de la Figure III.3.

A 300 kHz et 80 W, le nombre des bulles actives est estimé à une valeur égale à $3,23 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$, qui donne une vitesse totale de production des $HO\cdot$ (nombre de bulle multiplié par le rendement d'une seule bulle) de $10,1 \mu\text{M}/\text{min}$. La vitesse de production des radicaux hydroxyles prédite ($10,1 \mu\text{M}/\text{min}$) est du même ordre que celui déterminé par la dosimétrie KI ($8,76 \mu\text{M}/\text{min}$). Par conséquent, la simulation numérique confirme la formation du radical hydroxyle durant la sonolyse à 300 kHz.

III.3.4. Effet de la concentration initiale de BR29

L'effet de la concentration initiale de BR29 sur sa dégradation sonolytique est étudié dans un intervalle de concentration variant de 5-200 mg/L à 300 kHz et 80 W. Quelle que soit la concentration initiale du colorant, la sonolyse est capable d'éliminer le BR29 comme le prouve la Figure III.5a.

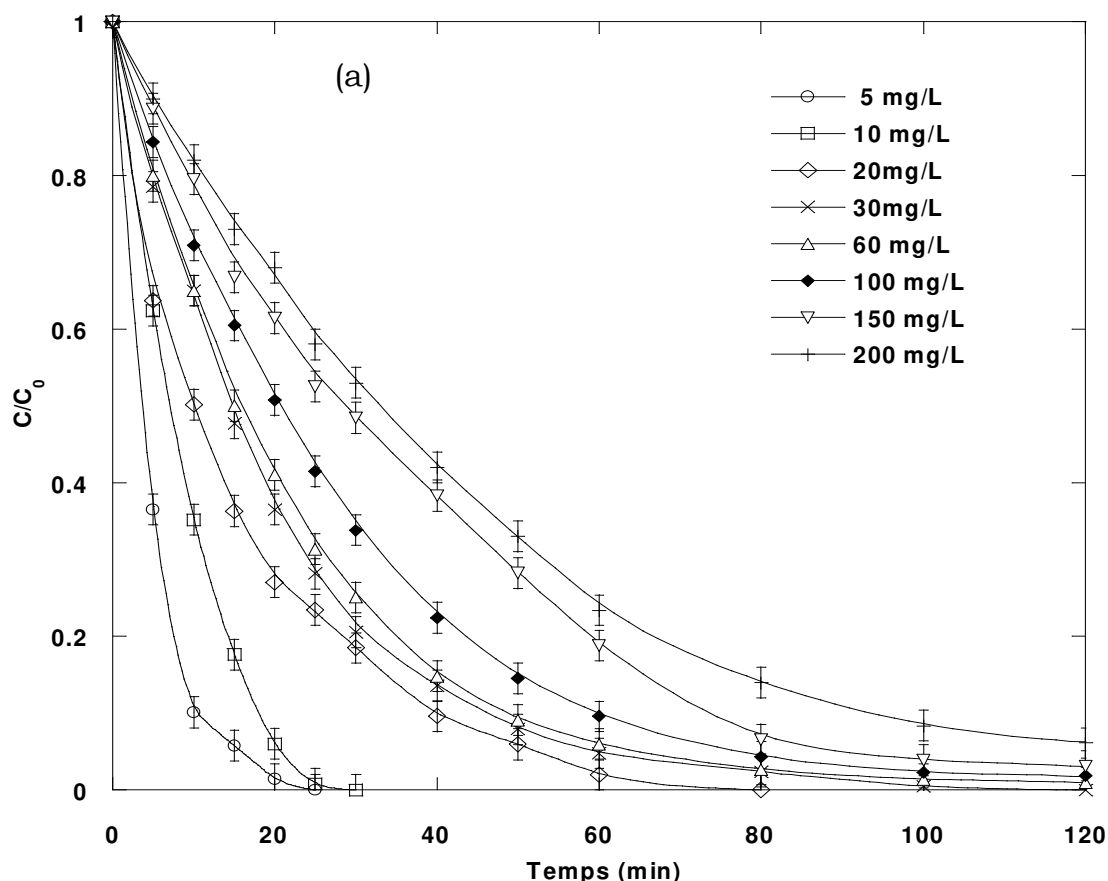


Figure III.5(a) : Cinétique de dégradation de BR29 à différentes concentrations initiales (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 5-200$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W).

La quantité éliminée du polluant augmente de manière significative avec l'augmentation de la teneur du colorant (Figure III.5b), par exemple une augmentation de 4,3 à 11,7 fois est enregistrée lorsque la concentration initiale de BR29 passe, respectivement, de 5 à 30 et 100 mg/L. D'un autre côté, même si le profil de concentration de BR29 diminue exponentiellement avec le temps (Figure III.5a), la vitesse de dégradation

sonolytique ne peut être décrite par une cinétique de pseudo- premier ordre. La vitesse initiale de dégradation augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale, on constate que l'évolution n'est pas linéaire, comme le montre la Figure III.6.

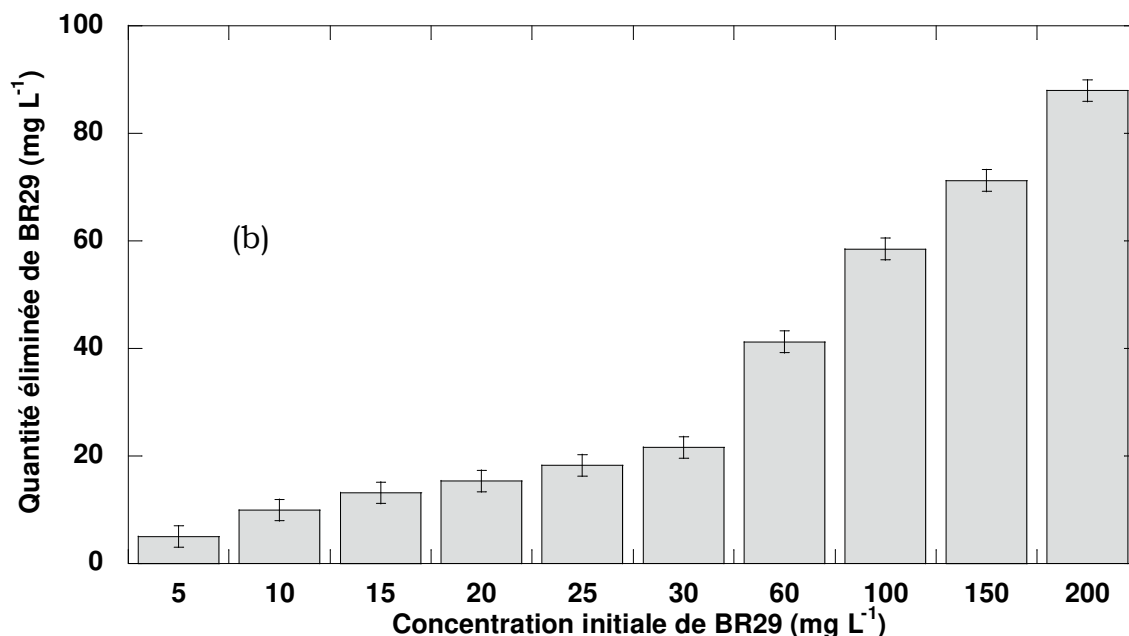


Figure III.5(b) : Quantité éliminée de BR29 à différentes concentrations initiales (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 5-200$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH \sim 5,6$, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W).

Un modèle de cinétique hétérogène basé sur l'équation de Langmuir (Eq. III-7) est appliqué pour décrire les données expérimentales [40]. Ce modèle qui est largement employé pour la description de la vitesse de dégradation sonochimique, suppose automatiquement que les réactions prennent place au niveau de la surface de la bulle de cavitation [41-43].

$$r = \frac{kKC_0}{1+KC_0} \quad \text{(III-7)}$$

où, r est la vitesse initiale de dégradation (mg/L min), k est la pseudo-constante de vitesse (mg/L), K est la constante d'équilibre (L/mg) et C_0 (mg/L) est la concentration initiale de BR29. Les paramètres du modèle ($k = 5,5272$ mg/L min et $K = 0,0102$ L/mg) sont déterminés par une régression non linéaire en utilisant le logiciel KaleidaGraph et la courbe

théorique est superposée sur les points représentant les données expérimentales (Figure III.6). Le modèle cinétique de Langmuir décrit parfaitement la vitesse de dégradation de BR29, ce qui signifie que le processus de dégradation de BR29 est principalement un phénomène interfacial. On se basant sur ce résultat, on peut conclure que la dégradation du colorant dépend à la fois des concentrations du substrat et des radicaux hydroxyles à l'interface bulle/solution. À faibles concentrations de BR29, une fraction des radicaux HO[•] formés lors de la sonolyse peut attaquer les molécules de BR29 et les radicaux HO[•] restants se recombinent pour produire H₂O₂ (Eq. III-1).

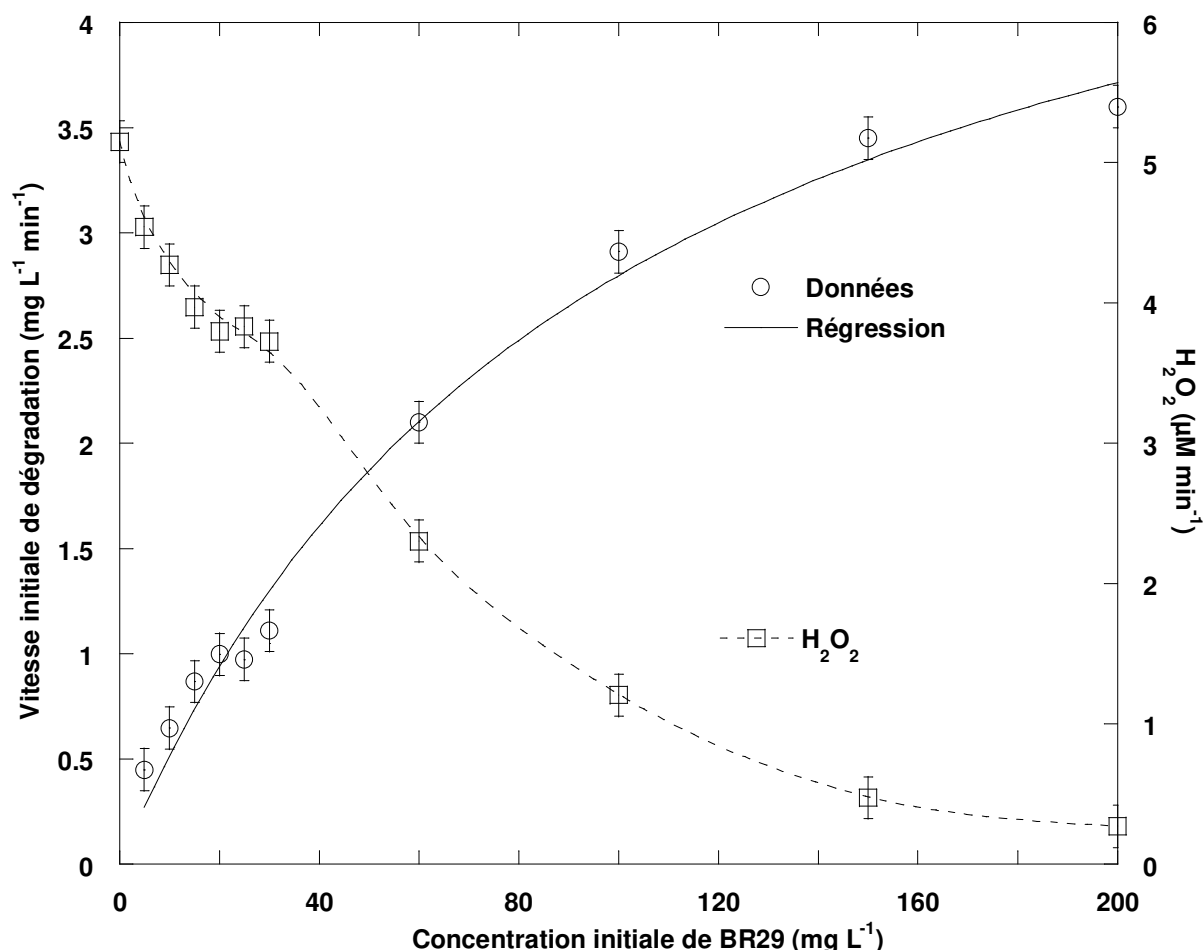


Figure III.6 : Vitesse initiale de dégradation et le taux de production de H₂O₂ (conditions : V = 300 mL, C₀ = 5 – 200 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH ~ 5,6, f = 300 kHz, p = 80 W).

Cependant, lorsque la concentration de BR29 augmente, la fraction des radicaux HO[•] qui subit une recombinaison diminue et sera impliquée

dans le processus de dégradation d'où l'augmentation de la vitesse de dégradation. Cela a été rapporté par plusieurs études [41,43,44] et confirmé par le fait que les vitesses de production de H₂O₂ diminuent avec l'augmentation de la concentration en polluant (Figure III.6).

III.3.5. Effet du pH initial

Dans le domaine du traitement des eaux et des eaux usées, le pH est un paramètre crucial. Il affecte les structures chimiques des polluants organiques et leur réactivité. Afin d'étudier l'influence du pH initial de la solution sur la dégradation par ultrasons de BR29 (30 mg/L), quatre valeurs de pH différentes ont été choisies : pH 3,0, pH naturel 5,6, pH 8,2 et 10,1. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.7. Cette figure montre que la dégradation de BR29 est plus rapide à pH acide et beaucoup plus lente à des conditions alcalines de pH. La différence entre les vitesses de dégradation entre pH 3,0 et pH 5,6 est relativement élevée, ce qui concorde avec les résultats obtenus par Ferkous et al. [43] lors de la dégradation sonochimique du Noir Bleu Naphtol à une fréquence de 585 kHz. Cependant, l'écart est non significatif entre le pH naturel et les pH basiques. Ceci est conforme au rapport présenté par Ince et Tezcanli-Guyer [45] concernant la dégradation sonochimique de deux colorants aryl-azo-naphtol à 300 kHz. La vitesse initiale de dégradation de BR29 augmente par un facteur de 1,65 lorsque le pH de la solution passe de 10,1 à 3,0 insertion sur la (Figure III.7). La détermination de la limite de la forme protonée et ionisée de BR29 n'est pas possible en raison de l'absence de sa constante de dissociation (pKa). Cependant, sur la base des résultats obtenus (Figure III.7), on peut suggérer que la fraction de la forme ionisée hydrophile augmente avec l'élévation du pH. A pH 3,0, une fraction élevée de BR29 dans sa forme protonée hydrophobe s'accumule à l'interface bulle/solution, ce qui entraîne une vitesse de dégradation plus élevée.

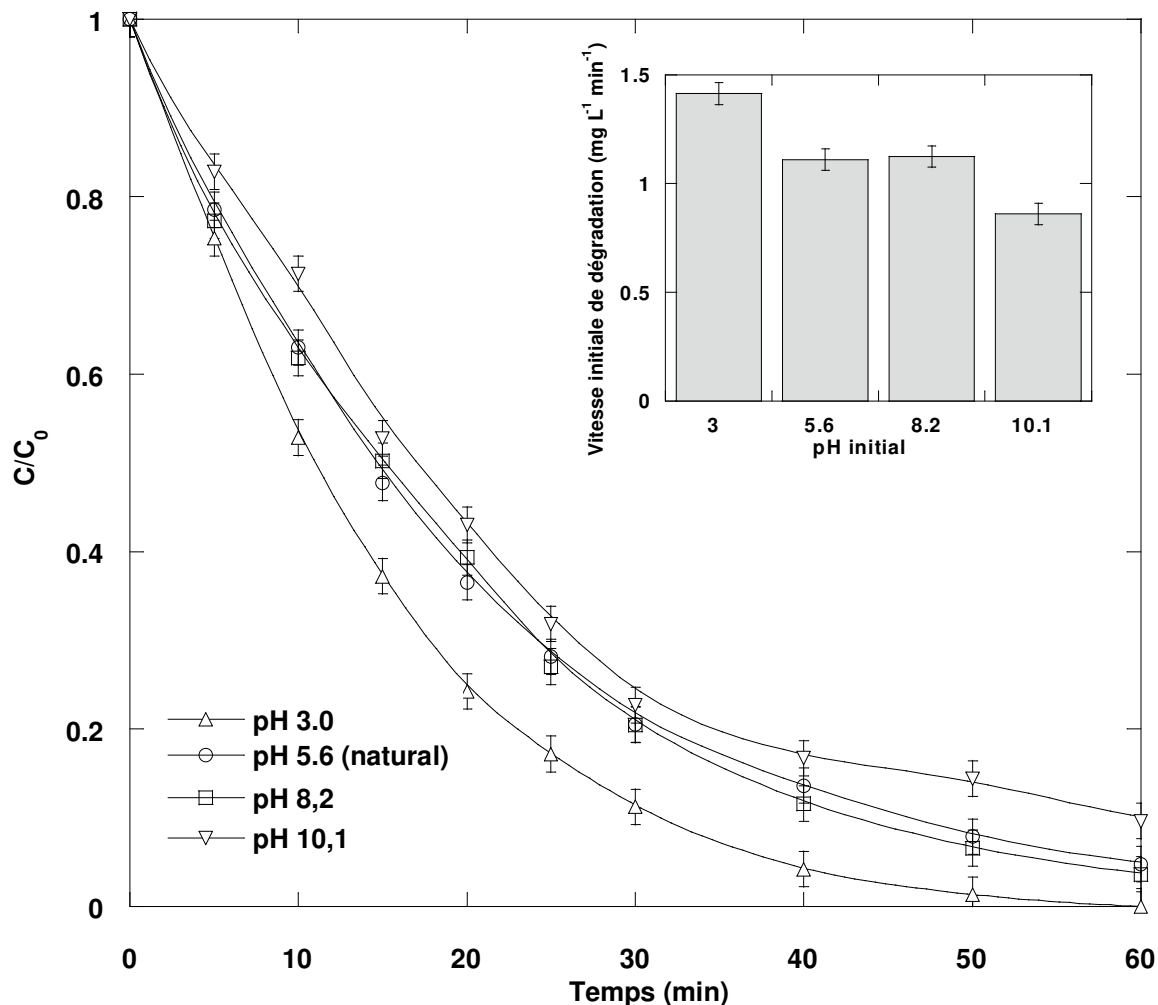


Figure III.7 : Effet du pH initial sur la dégradation sonochimique de BR29 (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, pH 3,0 – 10,1, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W).

Cependant, un pH plus élevé favorise l'ionisation du colorant, ce qui rend la molécule plus hydrophile et la dégradation aura lieu par conséquent dans la solution où une plus faible quantité de radicaux hydroxyle peut y arriver avant la recombinaison.

III.3.6. Effet de l'intensité acoustique

Les puissances acoustiques dissipées dans la solution, estimées à l'aide de la méthode standard calorimétrique [46], se sont révélées être de $\sim 50\%$ des puissances électriques délivrées. L'amplitude acoustique P_A est directement liée à l'intensité acoustique I_a , ou à la puissance acoustique par unité de surface, $P_A = (2I_a\rho_Lc)^{1/2}$.

L'effet de l'intensité acoustique dans la gamme de 0,8-3,2 W/cm² sur la dégradation sonolytique de BR29 (30 mg/L) est étudié et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.8. Comme le montre cette figure, plus la puissance délivrée est élevée, plus la vitesse de dégradation du colorant est élevée. La vitesse initiale de dégradation passe de 0,318 mg/L min à 0,8 W/cm² à 0,566, 0,992 et 1,110 mg/L min pour respectivement, 1,6, 2,4 et 3,2 W/cm². Des résultats similaires ont été signalés par Torres-alma et al. [27], Moumeni et al. [47] et Ferkous et al. [48].

Avec l'augmentation de l'amplitude acoustique, la bulle atteindra la valeur la plus élevée de R_{\max} et la plus basse de R_{\min} avec une quantité plus élevée de vapeur d'eau piégée dans la bulle au moment de l'effondrement (R_{\max} et R_{\min} sont respectivement les rayons maximum et minimum de la bulle atteints pendant l'oscillation) [49]. Cela engendre de violentes implosions avec une température et une pression élevées à l'intérieur de la bulle durant la phase finale d'effondrement, associées à une grande quantité de vapeur d'eau piégée, une concentration élevée de radicaux hydroxyles sera générée car elle provient principalement de la dissociation des molécules de vapeur d'eau piégées à l'intérieur de la bulle. De plus, il a récemment été rapporté que l'amplitude acoustique affecte la gamme du rayon ambiant de la bulle pour la production du radical HO[•] et plus l'amplitude acoustique est élevée, plus la gamme de bulles actives pour la production des oxydants est large [39]. Cela implique qu'une amplitude acoustique plus élevée engendre un plus grand nombre de bulles et conduit à une concentration plus élevée de radicaux [•]OH dans la solution du colorant. Par conséquent, les résultats d'une augmentation de l'intensité acoustique sont des effets sonochimiques importants aux échelles microscopiques et macroscopiques (bulle et solution respectivement), ce qui entraîne des vitesses de dégradation de BR29 plus élevées.

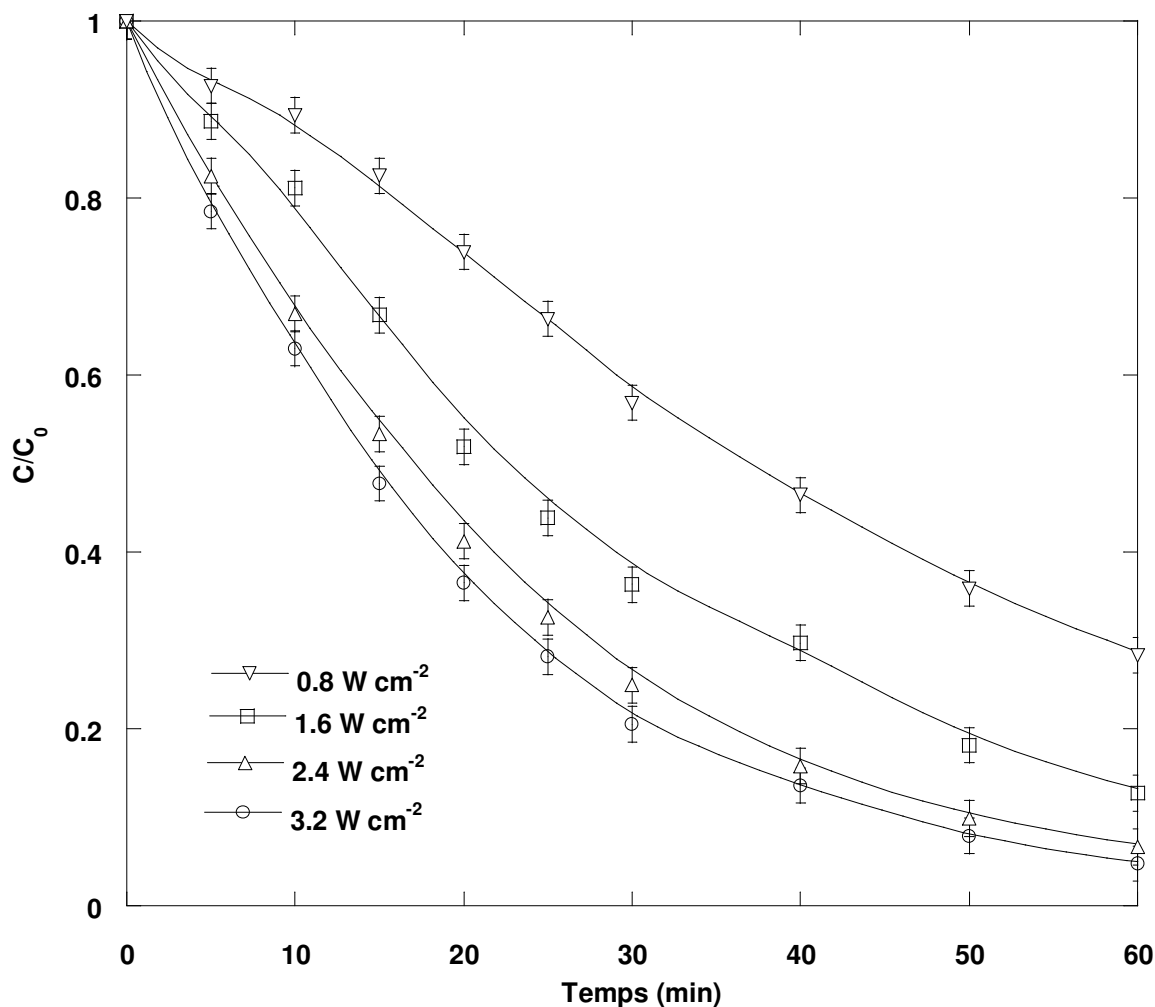


Figure III.8 : Effet de l'intensité acoustique sur la dégradation de BR29 (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 300$ kHz).

III.3.7. Effet de la nature des gaz dissout

L'effet de l'argon, de l'air et de l'azote en tant que gaz de saturation sur la dégradation sonochimique de BR29 (30 mg/L) a été examiné. Dans chaque expérience, le gaz a été barboté pendant 20 min avant le début de la manipulation et la saturation continue jusqu'à l'achèvement de l'expérience. Les résultats obtenus sont tracés sur la Figure III.9. La vitesse de dégradation est dans cet ordre $Ar > \text{air} > \text{contrôle} > N_2$. Sous une saturation d'Ar une élimination totale est obtenue après 60 min de sonication avec une vitesse de dégradation initiale de 1,876 mg/L min. Le pourcentage d'élimination de BR29 diminue à 97% et 89% avec une vitesse initiale de dégradation de 1,335 et 0,901 mg/L min, respectivement, pour l'air et N_2 .

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans le cas de plusieurs polluants organiques non volatils [27, 43,44].

Les gaz dissout influent sur la sonolyse par trois aspects [50]. En premier lieu, les gaz monatomiques ont typiquement des indices polytropiques plus importants γ ($\gamma = c_p/c_v$) que les gaz polyatomiques, et un indice polytropique supérieur entraîne une température plus élevée dans la bulle lors de l'effondrement. Deuxièmement, les gaz à faible conductivité thermique peuvent réduire la dissipation de la chaleur, ce qui facilite l'augmentation des températures et l'amélioration de la réactivité sonochimique. Troisièmement, le gaz avec une solubilité plus élevée peut créer plus de sites de nucléation et améliorer les événements de cavitation. Dans cette étude, l'argon présente le plus grand rapport polytropique ($\gamma_{Ar} = 1,66$) et la solubilité ($x_{Ar} = 2,748 \times 10^{-5}$) [51] la plus élevée avec la plus faible conductivité thermique ($\lambda_{Ar} = 0,018 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) [52] par rapport à l'air et N_2 , qui ont les mêmes γ et λ ($\gamma = 1,41$, $\lambda = 0,026 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) [52] et une légère différence de solubilité ($x_{air}=1,524 \times 10^{-5}$, $x_{N_2}= 1,276 \times 10^{-5}$) [51]. Par conséquent, la dégradation sous Ar atteint la vitesse de dégradation la plus élevée car il permet de générer le rendement le plus élevé en radicaux HO^\bullet et le plus grand nombre de bulles. Cependant, l'effet bénéfique de l'air par rapport à N_2 est principalement attribué à la chimie à l'intérieur de la bulle. Dans un récent article [31], une étude numérique détaillée sur l'influence de la nature du gaz dissout sur la sonochimie à bulle unique a été réalisée. Il a été constaté que la vitesse de production du radical HO^\bullet dépend fortement de la quantité piégée de N_2 lors de l'effondrement, et plus la concentration de N_2 est élevée, plus la vitesse de production de HO^\bullet sera faible [31]. La raison de cette tendance est associée à la consommation du radical $\bullet OH$ par la réaction $NO + HO^\bullet + M \rightleftharpoons HNO_2 + M$. NO est formé principalement par les réactions $N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ et $NO_2 + M \rightleftharpoons O + NO + M$, plus la concentration de N_2 dans la bulle est élevée, plus la concentration de NO sera élevée et cela accélère la vitesse de consommation du radical $\bullet OH$ par la réaction $NO + HO^\bullet + M \rightleftharpoons HNO_2 + M$.

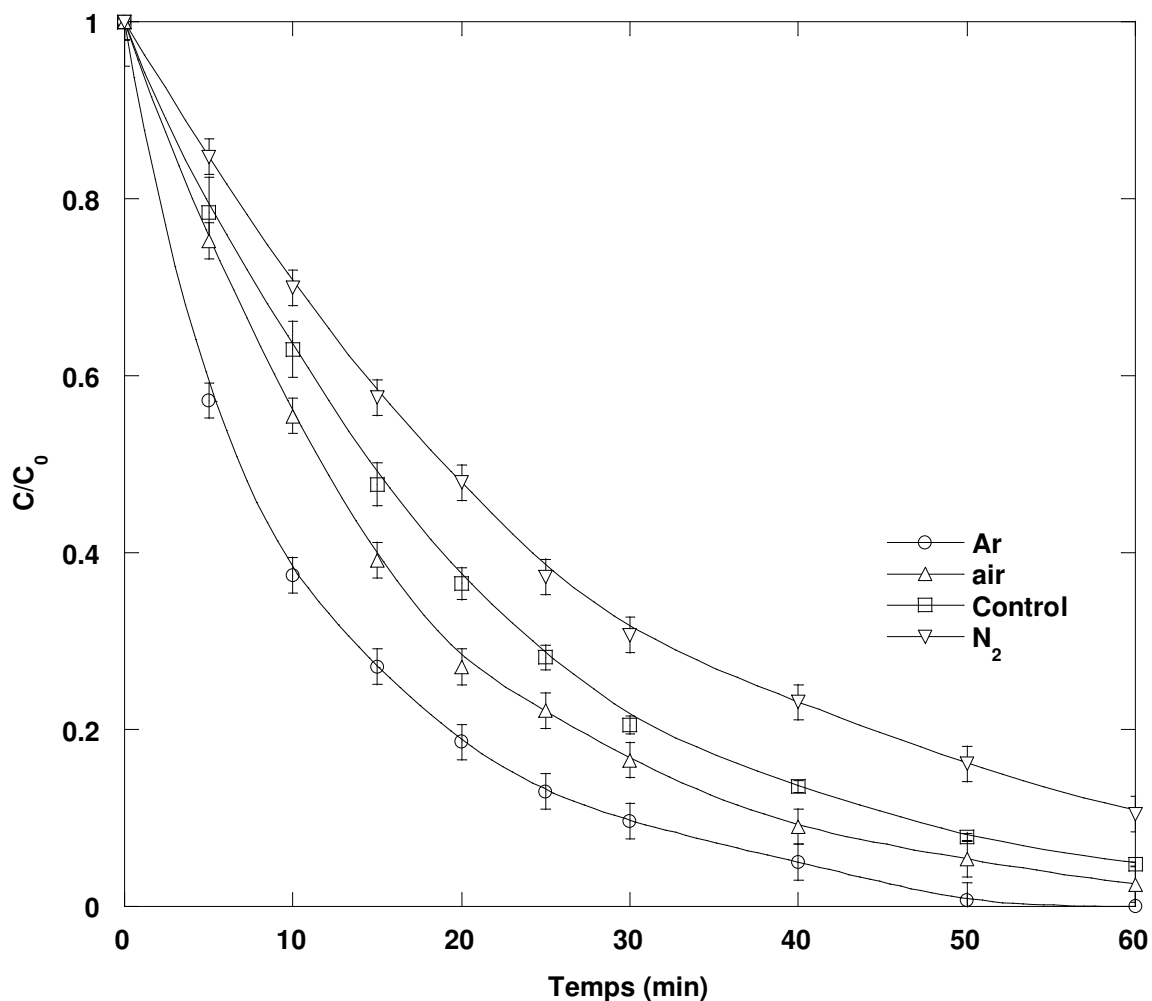


Figure III.9 : Effet de la nature du gaz dissout sur la dégradation sonochimique de BR29 (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W).

III.3.8. Effet des matrices naturelles

Les sels et la matière organique naturelle (MON) existants dans les eaux naturelles sont des inhibiteurs potentiels pour plusieurs procédés d'oxydation avancés tels que Fenton [53], UV/H₂O₂ [54] et UV/O₃ [55]. Pour vérifier l'impact de la présence de sels et des MON sur le traitement sonochimique, des expériences de dégradation (300 kHz, 80 W et 30 mg/L BR29) ont été réalisées dans différentes matrices environnementales, à savoir une eau minérale naturelle, l'eau de mer et l'eau de la rivière Rhumel de Constantine à pH naturel. Les principales caractéristiques de l'eau minérale et de l'eau de mer utilisées dans cette étude sont résumées dans le Tableau III.1. L'eau de la rivière (pH~7,7) contient des sels et des MON

(principalement des acides humiques et des acides fulviques) avec des concentrations inconnues. Les résultats de la cinétique de dégradation sont présentés sur la Figure III.10. Les matrices naturelles améliorent considérablement la dégradation ultrasonore du colorant. La meilleure élimination est obtenue pour l'eau minérale naturelle, suivie de l'eau de la rivière Rhumel et ensuite l'eau de mer. Sanchez-Prado et al. [56] qui ont étudié la dégradation sonochimique du Triclosan dans l'eau et les eaux usées ont rapporté un effet bénéfique de l'eau de mer et ensuite de l'eau de ruissellement urbain sur la vitesse de dégradation par rapport à celle observée dans l'eau désionisée. Compte tenu, que le pH de la solution dans la gamme 5,6 à 2,8 n'a pas d'incidence sur la dégradation sonochimique de BR29 (Figure III.7), l'effet bénéfique observé de l'eau naturelle est entièrement attribué à l'effet "salting-out" sur le polluant et le gaz dissous ainsi que l'inhibition de la coalescence des bulles [57]. Avec l'augmentation de la force ionique induite par la présence de sels, on s'attend à ce que le soluté migre de la solution à l'interface bulle/solution où la concentration des radicaux hydroxyles est élevée et la dégradation peut de se produire rapidement [58]. Simultanément, la présence des sels réduit la quantité de gaz dissout et, par conséquent, la coalescence des bulles sera également réduite, ce qui entraînera un plus grand nombre de petites bulles avec une activité sonochimique supérieure [37]. Cependant, l'effet positif faible de l'eau de mer par rapport à celui des eaux minérales et des eaux de rivière est attribué à l'atténuation ultrasonore due à la viscosité et à la tension superficielle élevée induites par l'importante quantité de sels présents dans l'eau de mer. La dégradation sonochimique (vitesse initiale) dans l'eau de rivière est environ 1,4 fois plus rapide que celle obtenue dans l'eau désionisée. Ceci peut être expliqué, en plus de l'effet "salting-out", les solides dissous facilitant la nucléation des bulles. Keck et al. [59] qui ont étudié la dégradation sonochimique de divers composés aromatiques en présence et en absence de particules de quartz inertes dans la gamme de 2 à 25 μm ont rapporté que la performance est améliorée en présence de solides et ceci est attribué aux solides altérant la forme des bulles de sphérique à asymétrique,

ce qui donne plus de surfaces disponibles pour réagir avec plus de molécules de soluté.

Tableau III.1 : Principales caractéristiques de l'eau minérale naturelle et de l'eau de mer utilisée dans cette étude

	Eau minérale naturelle	Eau de mer
pH	7,0	7,5
Ca ²⁺	59,0 mg/L	0,4 g/L
Mg ²⁺	45,0 mg/L	1,3 g/L
Na ⁺	15,0 mg/L	11,0 g/L
K ⁺	2,0 mg/L	-
Cl ⁻	22,0 mg/L	20,0 g/L
SO ₄ ²⁻	40,0 mg/L	3,0 g/L
HCO ₃ ⁻	378,2 mg/L	-

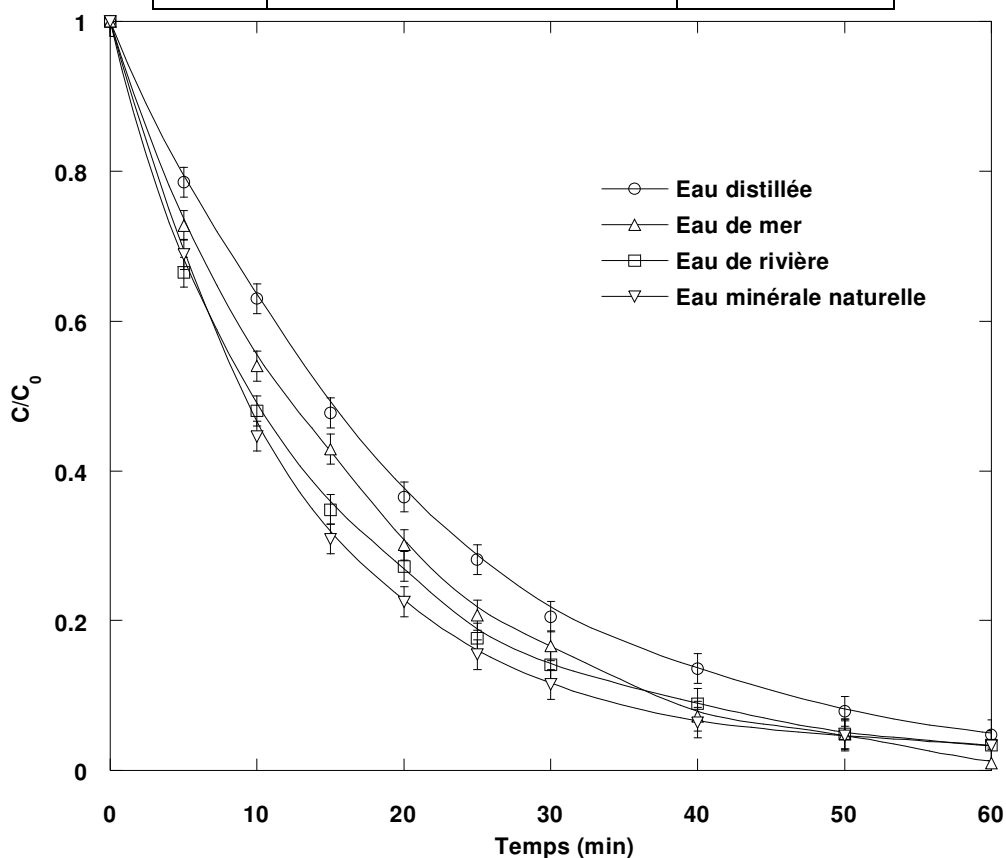


Figure III.10 : Dégradation sonochimique de BR29 dans l'eau de mer, l'eau de la rivière Rhumel et l'eau minérale naturelle (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, f = 300 kHz, p = 80 W).

III.3.9. Dégradation de BR29 par le procédé Sono-Fenton US/Fe²⁺

Bien que les ondes ultrasonores de 300 kHz sont efficaces pour éliminer le BR29, il est intéressant d'évaluer l'action de cette technique sur le degré d'oxydation et de minéralisation de la solution de colorant. Les expériences sont menées à 300 kHz et 80 W avec 30 mg/L de BR29 et à pH naturel pour évaluer l'élimination de la DCO et du carbone organique totale (COT) pendant le traitement sonochimique. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la Figure III.11.

La Figure III.11 montre que l'élimination de BR29 est achevée après 120 min, mais seulement 7% de COT et 27% de DCO ont été éliminés et cela après un important temps d'irradiation (240 min), avec des abattements de COT et de DCO estimés, respectivement, à 15% et 28%. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Torres-Palma et al. [60] pour la dégradation du bisphénol A sous les mêmes conditions opératoires (300 kHz, 80 W). Villegas-Guzman et al. [61] ont également rapporté une faible élimination de COT et de DCO (~ 5% et ~ 20%, respectivement) après 200 minutes d'irradiation à 600 kHz et 60 W d'une solution aérée de Dicloxacilline (0,211 mM). Les faibles conversions de COT et de DCO obtenues confirment que l'action des ultrasons sur les polluants organiques non volatils conduit à des intermédiaires très hydrophiles, qui sont moins susceptibles de se rapprocher de l'interface cavité/liquide où la concentration du radical hydroxyle est élevée. En fait, environ 80% du radical généré par la sonolyse se recombine, et seulement une faible quantité de radicaux HO• s'échappe de la bulle et réagit avec les molécules organiques en solution [62]. Cela implique que la probabilité que ces produits puissent entrer en contact avec les radicaux HO• est très faible, produisant un faible degré de minéralisation.

L'une des solutions proposées pour surmonter la faiblesse des ultrasons vis-à-vis de l'élimination du COT est l'association d'un traitement par ultrasons avec une faible quantité de fer, c'est-à-dire Fe²⁺. Dans ce cas, le H₂O₂ généré par ultrasons en présence de substrat se décompose par la

réaction de Fenton (Equations III-8 à III-11) en générant un excès de radical $\cdot\text{OH}$ dans la solution [60].

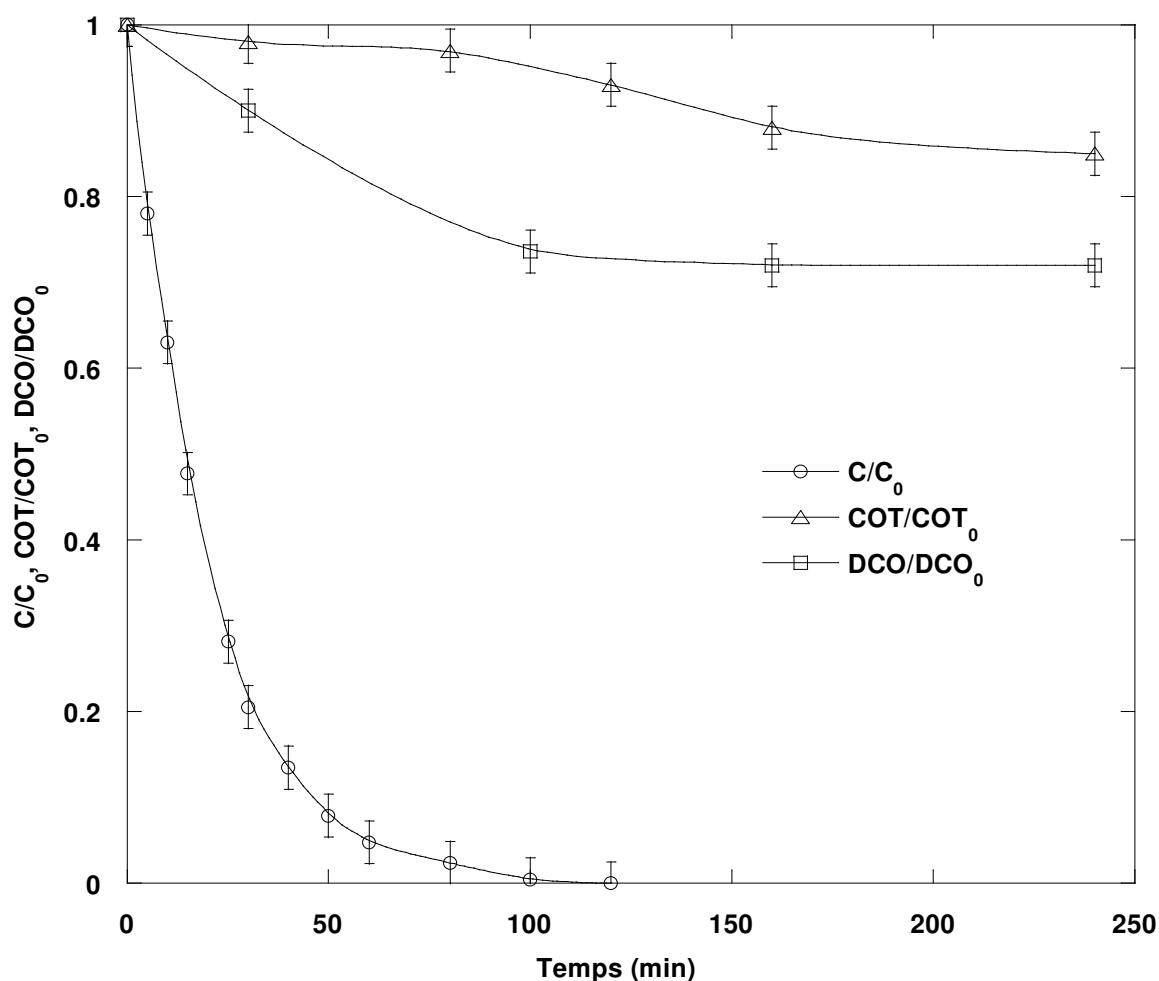
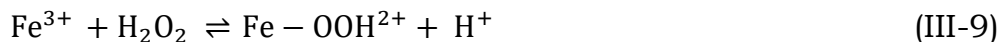


Figure III.11 : Abattement du carbone organique total (COT) et de la demande chimique en oxygène (DCO) au cours du traitement ultrasonore de la solution de BR29 (conditions : $V = 300 \text{ mL}$, $C_0 = 30 \text{ mg/L}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 300 \text{ kHz}$, $p = 80 \text{ W}$).

Afin de vérifier cette hypothèse, on a évalué la minéralisation sonochimique (300 kHz, 80 W) de BR29 (30 mg/L) en présence de

Chapitre III

Dégradation sonochimique du Basic Red 29 en milieu aqueux

15 mg/L de Fe^{2+} à pH 3 pour éviter la précipitation de Fe^{2+} sous forme d'hydroxyde de fer (la quantité de fer est optimisée). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III.2 pour différents temps de réaction. Il est observé que la minéralisation et l'oxydation du colorant ont nettement augmentées en présence de Fe^{2+} .

Tableau III.2 : Enlèvement du COT et de la DCO durant la dégradation sonochimique de BR29 15 mg/L de Fe^{2+} (conditions : $V = 300$ mL, $C_0 = 30$ mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 3$, $f = 300$ kHz, $p = 80$ W, $\text{DCO}_0 = 46,08$ mg/L, $\text{COT}_0 = 5,80$ mg/L).

Temps (min)	Abattement de COT (%)	Abattement de DCO (%)
30	31,0	81,3
60	50,0	83,5
100	51,0	85,3

L'élimination du COT est passée de 2,5% avec l'action des ultrasons seuls à 35% avec le système ultrasons/ Fe^{2+} après 30 minutes de traitement et de 5% avec les ultrasons seuls à 50% avec le procédé ultrasons/ Fe^{2+} après 1h de traitement. De même, la réduction de la DCO est passée de 27% avec les ultrasons seuls à 83% avec le système ultrasons/ Fe^{2+} après 100 minutes de sonication. Ceci est dû au fait que le Fe^{2+} joue le rôle de catalyseur et initie la décomposition de H_2O_2 produit par voie sonochimique pour générer un excès de radicaux HO^\bullet dans la totalité de la solution [60]. La vitesse d'accumulation de H_2O_2 en présence de BR29 (30 mg/L) a été mesurée et s'est révélé être égale à 4,53 Mm/min. Tous ces résultats concordent avec ceux rapportés par Ricardo-Torres et *al.* [60] pour la dégradation du Bisphénol A dans les mêmes conditions sonochimiques, mais pour 7 mg/L de Fe^{2+} .

Conclusion

Le procédé sonochimique utilisant des ultrasons à haute fréquence (300 kHz) offre une alternative intéressante pour la dégradation du colorant BR29 en solutions aqueuses, en particulier celles contenant divers composants de matrice tels que les sels et les matières organiques naturelles, qui sont considérés comme des inhibiteurs potentiels pour plusieurs techniques d'oxydation avancées. Des tests de piégeage du radical HO• avec de l'alcool tert-butyle et du glucose a révélé que le radical HO• est responsable de la dégradation de BR29. La vitesse de production du radical HO• a été estimée à 8,76 mM/min à 300 kHz et 3,2 W/cm². Des simulations numériques de l'oscillation des bulles dans les conditions expérimentales ont confirmé la formation du radical hydroxyle, qui atteint sa concentration maximale à la fin de l'effondrement de la bulle. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BR29 dans la gamme de 5-200 mg/L, selon un modèle cinétique de type Langmuir. Les résultats ont montré que la dégradation la plus rapide s'est produite à un pH initial de 3,0. La dégradation sonochimique est plus efficace aux puissances les plus élevées. La vitesse de dégradation est plus rapide dans les matrices environnementales que dans l'eau désionisée. Le meilleur rendement d'élimination a été observé dans l'eau naturelle, suivie par l'eau de rivière et ensuite l'eau de mer. Bien que de faibles degrés de minéralisation et d'oxydation aient été obtenus avec les ultrasons seuls (~ 7% de COT et ~ 20% de COD), une méthode améliorée basée sur l'ajout de faible quantité de fer dans la solution de sonication permet de résoudre ce problème. Le procédé sono-Fenton a augmenté l'élimination du COT à 50% et l'élimination de la DCO à 83% en seulement 1 h de traitement.

Références bibliographiques

- [1] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu, Textile dyeing wastewater treatment, In *Advances in Treating Textile Effluent* ; P. Hauser, Ed. InTech : Rijeka, Croatia, 2011, 91-116.
- [2] W. Przystas, E. Zablocka-Godlewska, E. Grabinska- Sota, Biological removal of azo and triphenylmethane dyes and toxicity of process by-products, *Water Air Soil Pollution* 223 (2012)1581-1592.
- [3] L. Pereira, M. Alves, Dyes-environmental impact and remediation, In *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustain-ability* ; A. Malik, E. Grohmann, Springer : London, UK, 2012, pp. 111-162.
- [4] C. Zaharia, D. Suteu, Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, In *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention - Environmental And Analytical Update* ; T. Puzyn, InTech : Rijeka, Croatia, 2012, pp. 55-86.
- [5] M. A. Brown, S. C. De Vito, Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology Journal* 23 (1993) 249-324.
- [6] M. Arslan, S. Sayin, M. Yilmaz, Removal of Carcinogenic Azo Dyes from Water by New Cyclodextrin-Immobilized Iron Oxide Magnetic, *Water Air Soil Pollution Journal* 224 (2013)1527-1536.
- [7] A. Latif, S. Noor, Q. M. Sharif, M. Najeebullah, Different techniques recently used for the treatment of textile dyeing effluents: A review, *Journal chemistry society pakistan* 32 (2010) 115-124.
- [8] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255.
- [9] Y. Choi, B. Park, D. K. Cha, Enhancing biological treatment of dye wastewater with zero-valent iron, *Korean Journal of Chemical Engineering* 32 (2015) 1812-1817.

Chapitre III

Références bibliographiques

- [10] E. Zabłocka-Godlewska, W. Przysaś, E. Grabińska-Sota, decolourisation of different dyes by two pseudomonas strains under various growth conditions, *Water, Air and Soil Pollution* 225 (2014) 1846.
- [11] H. J. Lee, D. W. Kang, J. Chi, D. H. Lee, Degradation kinetics of recalcitrant organic compounds in a decontamination process with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ processes, *Korean Journal of Chemical Engineering* 20 (2003) 503-508.
- [12] J. L. Wang, L. J. Xu, Advanced oxidation processes for waste-water treatment: formation of hydroxyl radical and application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (2012) 251-325.
- [13] S. Parsons, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, IWA Publishing : London, UK, 2004.
- [14] J. F. Hunsberger, In *Handbook of chemistry and physics* ; Weast, R. C. eds. CRC Press, USA, 1977, pp. D141-144.
- [15] M. A. Tarr, *Chemical degradation methods for wastes and pollutants*; Marcel Dekker Inc. : New York, USA, 2003.
- [16] J. Y. Park, I. H. Lee, Decomposition of acetic acid by advanced oxidation processes, *Korean Journal of Chemical Engineering* 26 (2009) 387-391.
- [17] Y. G. Adewuyi, Sonochemistry in environmental remediation 1: Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40 (2001) 4681-4715.
- [18] I. Kim, S. J. Yoa, J. K. Lee, C. P. Huang, Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene, *Korean Journal of Chemical Engineering* 20 (2003) 1045-1053.
- [19] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara, M. M. Mdleleni, M. M. Wong, Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Philosophical Transactions of the Royal*

Chapitre III

Références bibliographiques

- Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences 357 (1999) 335-353.
- [20] K. S. Suslick, D. J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Annual Review of Physical Chemistry* 59 (2008) 659-683.
- [21] K. Makino, M. M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals ($\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{H}$) by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537-3539.
- [22] M. M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, ESR-spin trapping study on the sonochemistry of liquids in the presence of oxygen : Evidence for the superoxide radical anion formation, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 17-22.
- [23] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, Sonochemistry: Science and Engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999)1215-1249.
- [24] 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.
- [25] S. J. Putterman, K. R. Weninger, Sonoluminescence: How Bubbles Turn Sound into Light, *Annual Review of Fluid Mechanics* 32 (2000) 445-476.
- [26] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in Aqueous Solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 515-886.
- [27] R. A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A : Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 605-611.

Chapitre III

Références bibliographiques

- [28] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical procedure for the characterization of acoustic cavitation bubbles, *Acta Acustica united with Acustica* 100 (2014) 823-833.
- [29] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 53-59.
- [30] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry* 22 (2015) 41-50.
- [31] S. Merouani, H Ferkous, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, A method for predicting the number of active bubbles in sonochemical reactors *Ultrason Sonochem* 22 (2015) 51-58.
- [32] A. Tauber, G. Mark , H. P. Shuchmann, C. Von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1999) 1129-1135.
- [33] D. G. Wayment, D. J. Casadonte, Frequency effect on the sonochemical remediation of alachlor, *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002)251-257.
- [34] 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.
- [35] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal* 80 (2005) 159-164.
- [36] 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* 187 (2010)1007-1014.

Chapitre III

Références bibliographiques

- [37] A. Brotchie, T. Statham, M. Zhou, L. Dharmarathane, F. Grieser, M. Ashokkumar, Acoustic bubble sizes, coalescence, and sonochemical activity in aqueous electrolyte solutions saturated with different gases *Langmuir* 26 (2010) 12690-12695.
- [38] S. Labouret, J. Frohly, Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore, 10ème. Congrès Français d'Acoustique, Lyon, 2010.
(<http://hal.archivesouvertes.fr/docs/00/55/11/51/PDF/000441.pdf>).
- [39] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles – Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815-819.
- [40] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration OH radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 255-262.
- [41] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, Y. Deng, J.S. Gu, Y.L. Gu, D. Zhang, Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 1401-1407.
- [42] E. Villaroel, J. Silva-Agredo, C. Petrier, G. Taborda, R. A. Torres-Palma, Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1763-1772.
- [43] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 30-39.
- [44] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Peñuel, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during

Chapitre III

Références bibliographiques

- the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 440-446.
- [45] N.H. Ince, G. Tezcanli-Güyer, Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes, *Ultrasonics* 42 (2004) 591-596.
- [46] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry : casting some light on a 'black art', *Ultrasonics* 30 (1992) 40-42.
- [47] O. Moumeni, O. Hamdaoui, C. Pétrier, Sonochemical degradation of malachite green in water, *Chemical Engineering and Processing* 62 (2012) 47-53.
- [48] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 30-39.
- [49] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Computer simulation of chemical reactions occurring in collapsing acoustical bubble: dependence of free radicals production on operational conditions, *Research on Chemical Intermediates* 41 (2015) 881-897.
- [50] J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 1-11.
- [51] P. G. T. Fogg, W. Gerrard, *Solubility of gases in liquids*; John Wiley & Sons Ltd. : Chichester-New York, USA, 1990.
- [52] C. F. Beaton, G. F. Hewitt, *Physical property data for the design engineer* ; Hemisphere Publishing Corporation: New York, USA, 1989.
- [53] 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.

Chapitre III

Références bibliographiques

- [54] S. Guittonneau, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Honnel, Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux, *Revue des Sciences de l'Eau* 1 (1988) 35-54.
- [55] T. Tanaka, K. Tsuzuki, T. Takagi, Chemical oxidation of 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.
- [56] L. Sanchez-Prado, R. Barro, C. Garcia-Jares, M. Llompарт, M. Lores, C. Petrakis, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, E. Psillakis, Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 689-694.
- [57] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz : effects of salts, complex matrices and persulfate, *Journal of Water Process Engineering* 9 (2016) 67-77.
- [58] J.D. Seymour, R.B. Gupta, Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt induced enhancement, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997) 3453-3457.
- [59] A. Keck, E. Gilbert, R. Koester, Influence of particles on sonochemical reactions in aqueous solutions, *Ultrasonics* 40 (2002) 661-665.
- [60] R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment, *Environmental Science & Technology* 41(2007) 297-302.
- [61] P. Villegas-Guzman, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, O. Flórez-Acosta, C. Petrier, R.A. Torres-Palma, Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin, *Ultrasonics Sonochemistry* 22 (2015) 21-219.
- [62] S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup, Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye : influence of parameters and effect of

Chapitre III

Références bibliographiques

- mineral ions, *International Journal of Environmental Science and Technology* 12 (2015) 35-44.
- [63] C. Kormann, D. Bahnemann, M.R. Hoffman, Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environmental Science & Technology* 22 (1988) 798-806.
- [64] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis* 14 (1986) 300-302.

Chapitre IV

**Intensification de la
minéralisation
sonolytique du Basic
Red 29 dans l'eau par
le traitement combiné
US/Fe²⁺/TiO₂**

**Intensification de la minéralisation sonolytique du
Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné
ultrasons/ Fe²⁺ / TiO₂**

Introduction

Les procédés d'oxydation avancés (POA), basés sur l'oxydation induite par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ont rapidement attiré une attention mondiale puisqu'ils ont prouvé leur efficacité dans l'élimination d'un large spectre de contaminants organiques et inorganiques dans l'eau [1]. Le radical hydroxyle a un potentiel d'oxydation plus élevé que les oxydants classiques tels que l'ozone et le chlore [2]. Les polluants cibles en phase aqueuse représentent un large spectre qui s'étend des phénols, aux composés chlorés et aux colorants [3-5], qui se trouvent à des concentrations relativement élevées dans les eaux usées industrielles, aux matières organiques naturelles, aux produits pharmaceutiques et aux perturbateurs endocriniens [6-9], également détectés à de très basses teneurs dans l'écosystème naturel. Les POA les plus appliqués vont de l'oxydation par le réactif de Fenton et l'ozone à la lumière ultraviolette (UV), à la photocatalyse, aux UV/H₂O₂ et aux combinaisons de ces procédés [1,10]. Dans l'oxydation de Fenton, les $\cdot\text{OH}$ sont générés à partir de l'activation de H₂O₂ par un catalyseur homogène de fer ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}\cdot$) tandis que dans la photocatalyse, le radical hydroxyle est produit par photo-excitation de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes tels que TiO₂ [11,14].

Récemment, un intérêt considérable a été porté à l'utilisation des ultrasons pour la destruction des composés organiques dangereux et réfractaires en phase aqueuse [9,10,15-18]. L'effet chimique des ultrasons en milieu aqueux est appelé sonochimie. La sonochimie est l'un des POA prometteurs pour le traitement de l'eau. L'effet sonochimique provient de la cavitation acoustique, c'est-à-dire la formation, la croissance et l'effondrement de microbulles dans un liquide irradié par une onde

ultrasonore [19]. Des températures et des pressions extrêmes ont été démontrées (plusieurs milliers de Kelvin et plusieurs centaines d'atmosphères) au sein de la bulle au dernier stade de l'effondrement [20-21]. Dans de telles conditions, les molécules piégées dans la bulle (vapeur d'eau, gaz et solutés vaporisés) peuvent être amenées à un état excité et se dissociées. Par conséquent, des espèces réactives telles que $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$, O et H_2O_2 sont générées à partir de la dissociation de H_2O et O_2 et de leurs réactions d'association dans la bulle [20-21]. Ces produits chimiques peuvent diffuser hors de la bulle et se dissoudre dans le liquide environnant. Des réactions impliquant des radicaux libres peuvent se produire lors de l'effondrement de la bulle et cela à l'interface du liquide et au sein du liquide environnant [4]. De ce fait, la dégradation sonochimique d'un composé organique peut se produire par pyrolyse en phase gazeuse pour les substrats volatils et par réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ à l'interface gaz-liquide et dans la phase aqueuse pour les substrats non volatils [4]. Ainsi, chaque bulle de cavitation peut être considérée comme un microréacteur capable de détruire les polluants soit par des réactions radicalaires, soit par pyrolyse. Le traitement par ultrasons est considéré comme plus efficace pour la dégradation des composés volatils [4]. Cependant, une grande faiblesse est enregistrée envers la dégradation des composés non volatils car une forte fraction des radicaux $\cdot\text{OH}$ se recombine à l'interface des bulles, avant de réagir avec les substrats hydrophiles (non volatils) [7]. Plusieurs chercheurs ont tenté d'améliorer la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ en utilisant plusieurs méthodes, à savoir le barbotage de gaz [27,28], l'addition de produits chimiques [29-32] ou de particules microscopiques [33]. Plus précisément, les résultats ont indiqué que les combinaisons ultrasons/ TiO_2 et ultrasons/ Fe^{2+} sont des procédés intéressants pour la dégradation des contaminants organiques non volatils [34-37]. Les particules de TiO_2 peuvent faciliter la formation de cavitation, entraînant une quantité élevée d'oxydants libérés ($\cdot\text{OH}$, H_2O_2). Cependant, une charge élevée de TiO_2 a un effet néfaste sur la cavitation et les meilleurs effets ont lieu donc à de faibles quantités de TiO_2 [38]. Des expériences

(sonolyse seule) ont indiqué qu'une quantité importante de H₂O₂ résultant des ultrasons reste dans la solution de polluants [33,34]. Ainsi, l'ajout de faibles quantités de fer pour produire la réaction de Fenton pourrait améliorer l'efficacité de l'élimination des polluants organiques. La combinaison des ultrasons avec divers POA tels que les procédés Fenton [41], photo-Fenton [42] et la photocatalyse, en tant que méthodes d'amélioration, a été largement étudiée ces dernières années. Cependant, un effet synergique négatif a parfois été signalé. Par exemple, Chakma et Moholkar [41] ont enregistré une synergie négative entre la sonolyse et le procédé Fenton lors de la dégradation de deux colorants organiques. L'analyse expérimentale et la simulation, menées par les auteurs, ont révélé que le procédé Fenton a une plus grande contribution dans la dégradation des colorants que la sonolyse et que H₂O₂, ajouté au milieu comme un des réactifs Fenton, qui piège les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits par les bulles de cavitation, neutralisant leur effet et donnant lieu à une synergie négative. Le rôle des ultrasons et de la cavitation dans le procédé hybride sono-Fenton est lié uniquement au mélange intense du milieu [41]. Une synergie négative a également été observée entre la sonolyse et la photocatalyse [43] envers la dégradation de certains colorants. Les auteurs ont attribué cette observation au fait que les ondes de choc générées par les bulles de cavitation provoquent la désorption des molécules de colorant de la surface du catalyseur et réduisent l'interaction colorant-radical, réduisant ainsi l'utilité nette des radicaux $\cdot\text{OH}$ photochimiquement générés pour la dégradation du colorant.

Ce travail rapporte l'utilisation des ultrasons (US) à haute fréquence combinés simultanément avec Fe²⁺ et TiO₂ pour améliorer la dégradation et la minéralisation du Basic Red 29 (BR29) en tant que contaminant organique modèle. Le BR29 est un colorant azoïque cationique largement utilisé comme colorant dans l'industrie textile. Le choix de ce composé est motivé par sa grande solubilité dans l'eau (~ 50 g/L), ce qui suggère un mécanisme d'oxydation radicalaire par les radicaux $\cdot\text{OH}$. La dégradation de

BR29 peut également être représentative de la réactivité des colorants organiques, notamment ceux textiles, pouvant être dégradés par un traitement intégrant ultrasons/Fe²⁺/TiO₂. Les expériences sont menées dans des solutions aérées et les résultats sont discutés en termes de quantité de catalyseurs utilisée ainsi qu'en termes de dégradation et de minéralisation. La synergie entre les procédés US/Fe²⁺ et US/TiO₂ est évaluée.

IV.1. Matériel et méthode

IV.1.1. Réactifs

Basic Red 29 (Abréviation : BR29, CAS numéro : 42373-04-6; formule moléculaire: C₁₉H₁₇ClN₄S; poids moléculaire: 368.88 g mol⁻¹) a été fourni par Sigma-Aldrich et utilisé sans aucune purification.

Les autres réactifs, sulfate de fer(II) hydraté sept fois FeSO₄.7H₂O (Sigma-Aldrich), dioxyde de titane TiO₂ (Degussa), iodure de potassium KI (Riedel-de Haën), heptamolybdates d'ammonium (NH₄)₆Mo₇.4H₂O (Sigma-Aldrich), dichromates de potassium K₂Cr₂O₇ (Fluka), sulfate d'argent Ag₂SO₄ (Sigma-Aldrich), acide sulfurique H₂SO₄ (Sigma-Aldrich) et le tert- butanol (Sigma-Aldrich).

IV.1.2 Matériel

Les expériences de sonolyse ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en verre à double enveloppe. Les ondes ultrasonores à 300 kHz ont été émises en continu du fond du réacteur à travers une céramique piézo-électrique (diamètre 4 cm) fixée sur une plaque en Pyrex (diamètre 5 cm). Le système d'émission était connecté à un générateur haute fréquence fonctionnant à puissance variable. Lors de cette étude, toutes les expériences ont été effectuées à une puissance électrique unique (80 W). La puissance acoustique dissipée au sein du milieu réactionnel, 39 W était estimée par la méthode calorimétrique standard [35]. La température de la solution a été surveillée en utilisant un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel.

IV.1.3. Méthode

Toutes les solutions de BR29 ont été préparées dans l'eau distillée. Les expériences de dégradation de BR29 dans les différentes conditions ont été réalisées en utilisant un volume de solution constant de 300 mL. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant NaOH ou H₂SO₄. La température de la solution traitée aux ultrasons a été maintenue constante à 25±2 °C en faisant circuler de l'eau de refroidissement à travers une enveloppe entourant la cellule. Les échantillons aqueux ont été prélevés périodiquement à partir de la solution et les concentrations du colorant ont été déterminées en utilisant un spectrophotomètre UV-visible (Lightwave II). Toutes les expériences ont été réalisées au moins trois fois et les données ont été moyennées.

La concentration du peroxyde d'hydrogène au cours de la sonolyse de l'eau a été déterminée analytiquement par la méthode iodimétrique [63]. Des aliquotes des échantillons périodiquement prélevés du réacteur au cours de la sonolyse ont été ajoutées dans la cellule en quartz du spectrophotomètre contenant 1 mL d'iodure de potassium (0,1 M) et 20 µL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M). Les ions iodures (I⁻) réagissent avec H₂O₂ pour former les ions tri-iodures (I₃⁻). Le mélange de solutions est laissé durant 5 min avant que l'absorbance ne soit mesurée. Cette dernière a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lightwave II) à la longueur d'onde maximale de (I₃⁻) (352 nm ; coefficient d'extinction = 26300 L/mol cm).

Un analyseur UniTOC-Lab de MembraPure a été utilisé pour les mesures du carbone organique total (COT). L'instrument, équipé d'un injecteur automatique, utilise une oxydation UV/persulfate suivie d'une détection infrarouge non dispersive hautement sélective au CO₂.

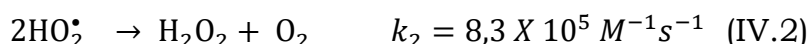
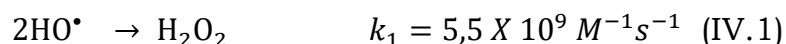
La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée selon la méthode présentée par Thomas et Mazas en utilisant une solution de dichromate (Sigma-Aldrich) comme oxydant dans un milieu fortement acide [64]. La solution à tester (2 mL) a été transférée dans le réactif de dichromate

et mise en digestion à 150 °C pendant 2 heures. La densité optique de la solution de bichromate a été déterminée par spectrophotométrie à 440 nm.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Dégradation et minéralisation sonochimique de BR29

La Figure IV.1 montre l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps, le carbone organique total (COT) ainsi que l'évolution de H₂O₂ durant le traitement d'une solution de BR29 (30 mg/L) à 300 kHz et 80 W. La concentration du colorant diminue exponentiellement avec le temps et la dégradation complète est atteinte après 60 min de traitement. Simultanément, 95% du COT sont restés dans la solution. Après ~ 3 h, seulement 10% du COT initial sont éliminés. Ceci indique que, contrairement au substrat initial, les sous-produits de dégradation de BR29 sont récalcitrants au traitement ultrasonique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Torres et al. [37] pour le Bisphénol A, Villaroel et al. [38] pour l'acétaminophène et Dalhatou et al. [39] pour le colorant Bleu Noir Naphtol. La Figure IV.1 montre également que du peroxyde d'hydrogène est produit pendant le traitement sonochimique de l'eau. La concentration de H₂O₂, en l'absence du substrat, augmente linéairement avec une vitesse de formation de 5,15 µM/min. Le peroxyde d'hydrogène est formé à partir de la recombinaison des radicaux hydroxyles et perhydroxyles à l'interface bulle-liquide (réactions IV-1 et IV-2) [30]. Cependant, comme $k_1 \gg k_2$, le peroxyde d'hydrogène est formé principalement à partir de la recombinaison des radicaux hydroxyles (réaction IV-1).



En présence de BR29, une vitesse plus faible de H₂O₂ est enregistrée (4,53 µM/min), indiquant qu'une partie de •OH formée est piégée par les molécules de colorant et, par conséquent, l'attaque des •OH à la surface de la

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

bulle de cavitation est le principal mécanisme impliqué dans la destruction de BR29 par ultrasons.

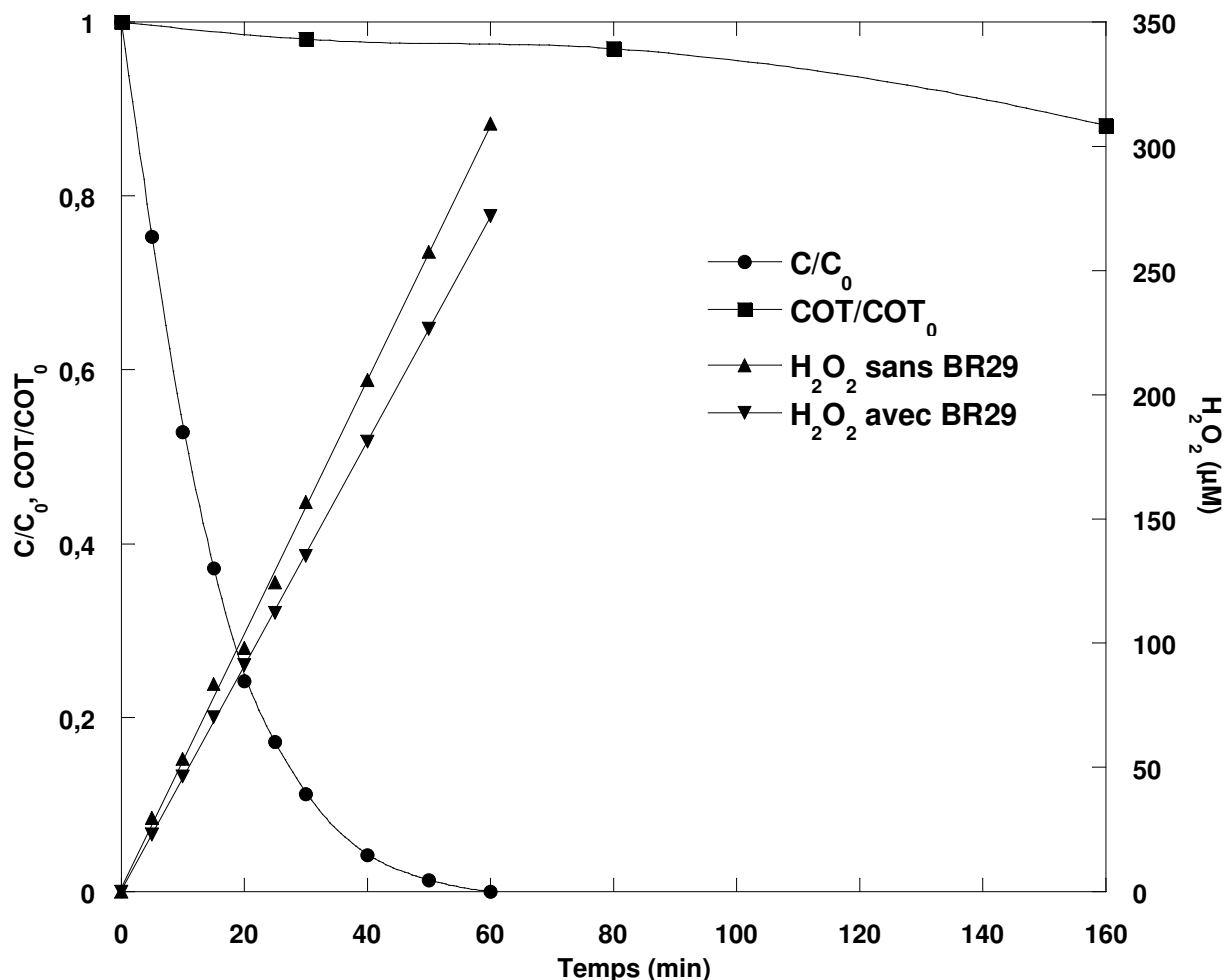


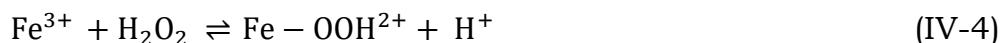
Figure IV.1 : Cinétique de dégradation, de réduction du carbone organique total et vitesse de production de H₂O₂ durant le traitement ultrasonore de solution de BR29 (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH 3, f = 300 kHz, p = 80 W).

Ceci est également vérifié par l'ajout dans le milieu réactionnel d'alcool tert-butyle, un agent de piégeage des radicaux hydroxyles. L'alcool inhibe considérablement la dégradation du colorant (Chapitre N° III). Par conséquent, le faible degré de minéralisation obtenu est principalement dû à la formation de produits plus hydrophiles (produits hydroxylés) qui restent dans la solution et qui ne s'approchent pas de la surface de la bulle pour

réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Il convient de mentionner que des travaux antérieurs ont démontré que la vitesse de dégradation de BR29 ne peut pas être associée à une loi cinétique du premier ordre [49]. Des expériences de dégradation ont été menées dans les mêmes conditions opératoires pour diverses concentrations initiales de BR29. Les vitesses initiales sont tracées en fonction des concentrations initiales de BR29 et une relation linéaire n'a pas été observée comme prévu pour une loi de cinétique du premier ordre. Cependant, un modèle cinétique hétérogène basé sur une cinétique de type Langmuir peut décrire adéquatement les données expérimentales [49], ce qui démontre que la dégradation du colorant dépend à la fois de la concentration du radical $\cdot\text{OH}$ ainsi que celle de BR29 à l'interface bulle/solution.

IV.2.2. Combinaisons US/Fe²⁺, US/TiO₂ et US/Fe²⁺/TiO₂

Afin d'augmenter le faible rendement de dégradation et de minéralisation, l'action des ultrasons est combinée avec des catalyseurs tels que Fe²⁺ et/ou TiO₂. Si le fer est présent dans la solution, le H₂O₂ accumulé (4,53 $\mu\text{M}/\text{min}$) en présence de BR29 peut être une nouvelle source de radicaux $\cdot\text{OH}$. Dans ce cas, H₂O₂ se décompose via la réaction de Fenton (réactions IV-3 et IV-6) [36, 37]. La réaction de Fenton est un outil puissant fréquemment utilisé pour la dégradation des polluants organiques.



La Figure IV.2 montre la cinétique de dégradation de BR29 en l'absence et en présence de plusieurs doses de Fe²⁺ (5-40 mg/L). Pour toutes les solutions, le pH a été ajusté à 3 avec de l'acide sulfurique pour éviter la précipitation de Fe²⁺ sous forme d'hydroxyde de fer. La dégradation du colorant est significativement influencée par l'addition de Fe²⁺ et augmente avec l'augmentation de la dose de Fe²⁺ de 1 à 15 mg/L. Une augmentation de la vitesse initiale de dégradation de 1,64, 1,86 et 2 fois est enregistrée,

Chapitre IV

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

respectivement, en présence de 5, 10 et 15 mg/L de Fe²⁺ (Insertion dans la Figure IV.2). Ceci est dû au fait que le Fe²⁺ joue le rôle de catalyseur qui initie la décomposition de H₂O₂ pour générer des radicaux •OH supplémentaires. Par conséquent, la quantité de radicaux produite augmente au fur et à mesure que la dose de Fe²⁺ augmente jusqu'à la valeur optimale de 15 mg/L.

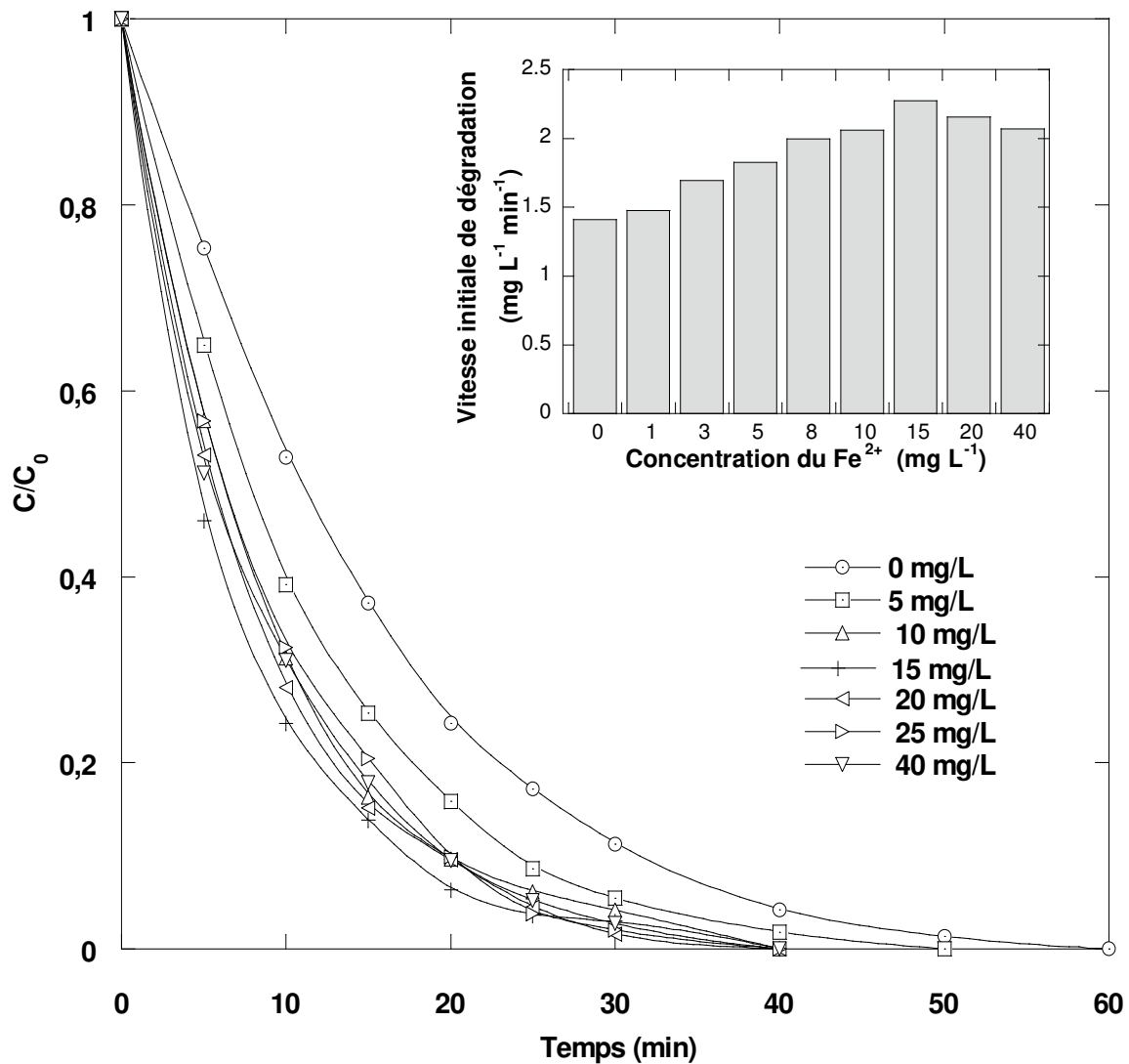


Figure IV.2 : Effet de l'addition de Fe²⁺ sur l'élimination sonochimique de BR29 (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH 3, f = 300 kHz, p = 80 W).

Cependant, une augmentation continue de la charge en fer au-dessus de 15 mg/L entraîne une diminution de la vitesse de dégradation (Figure

IV.2). Nagata et al. [50], Joseph et al. [51] et Merouani et al. [29] ont abordé l'effet de l'ajout de fer sur la dégradation sonochimique de plusieurs composés organiques. Une concentration optimale de fer a été proposée et un effet préjudiciable a été signalé dans le cas où la quantité de fer est supérieure à la dose optimale. L'excès de fer peut agir comme un piègeur direct des radicaux $\cdot\text{OH}$ (réaction IV-7) et inhibe la dégradation [7,29]. Ainsi, la meilleure performance du traitement avec le système US/Fe²⁺ doit être réalisée avec la dose optimale de fer (15 mg/L dans notre cas).



D'autre part, plusieurs auteurs ont rapporté que la présence de particules micro ou nanométriques dans le milieu irradié pourrait favoriser la génération de radicaux hydroxyles car les particules agissent comme une source supplémentaire de nucléation de bulles acoustiques [9,33-35]. Une autre approche est apparue dans ce domaine et a révélé que la lumière émise lors de l'effondrement violent de la bulle de cavitation (sonoluminescence) pouvait activer le catalyseur TiO₂ pour produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ supplémentaires (photocatalyse). Cependant, cette hypothèse a été écartée par Baladji et al [52] qui ont étudié le mécanisme d'interaction entre la sonolyse et la photocatalyse qui conduit à l'amélioration de la dégradation de certains colorants organiques. Baladji et al. [52] ont conduit des expériences en présence de tensio-actifs comme désactivateurs de la sonoluminescence et ont confirmé que la sonoluminescence est incapable d'activer le TiO₂ pour générer des radicaux supplémentaires. Les auteurs ont également rapporté que dans le système sonocatalytique le TiO₂ peut seulement agir comme adsorbant des molécules de colorant ou comme site de cavitation à cause des poches de gaz piégées dans les crevasses des particules. Pour confirmer cette hypothèse, l'effet de l'ajout de TiO₂ dans l'intervalle 5-150 mg/L sur l'élimination sonochimique de BR29 est étudié à pH naturel et les résultats sont représentés sur la Figure IV.3. Cependant, des améliorations importantes sont observées pour des teneurs de 50 et 100 mg/L de TiO₂. La vitesse initiale de dégradation augmente de 1,4 fois en présence de 100 mg/L

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

de catalyseur. Des résultats similaires ont été rapportés par Baladji et al. [52] qui ont étudié la dégradation de l'Acid Red B à 20 kHz. Des expériences de contrôle avec diverses charges de TiO₂ en l'absence d'ultrasons et avec agitation magnétique ont montré que les molécules de BR29 ne s'adsorbent pas sur les particules de TiO₂.

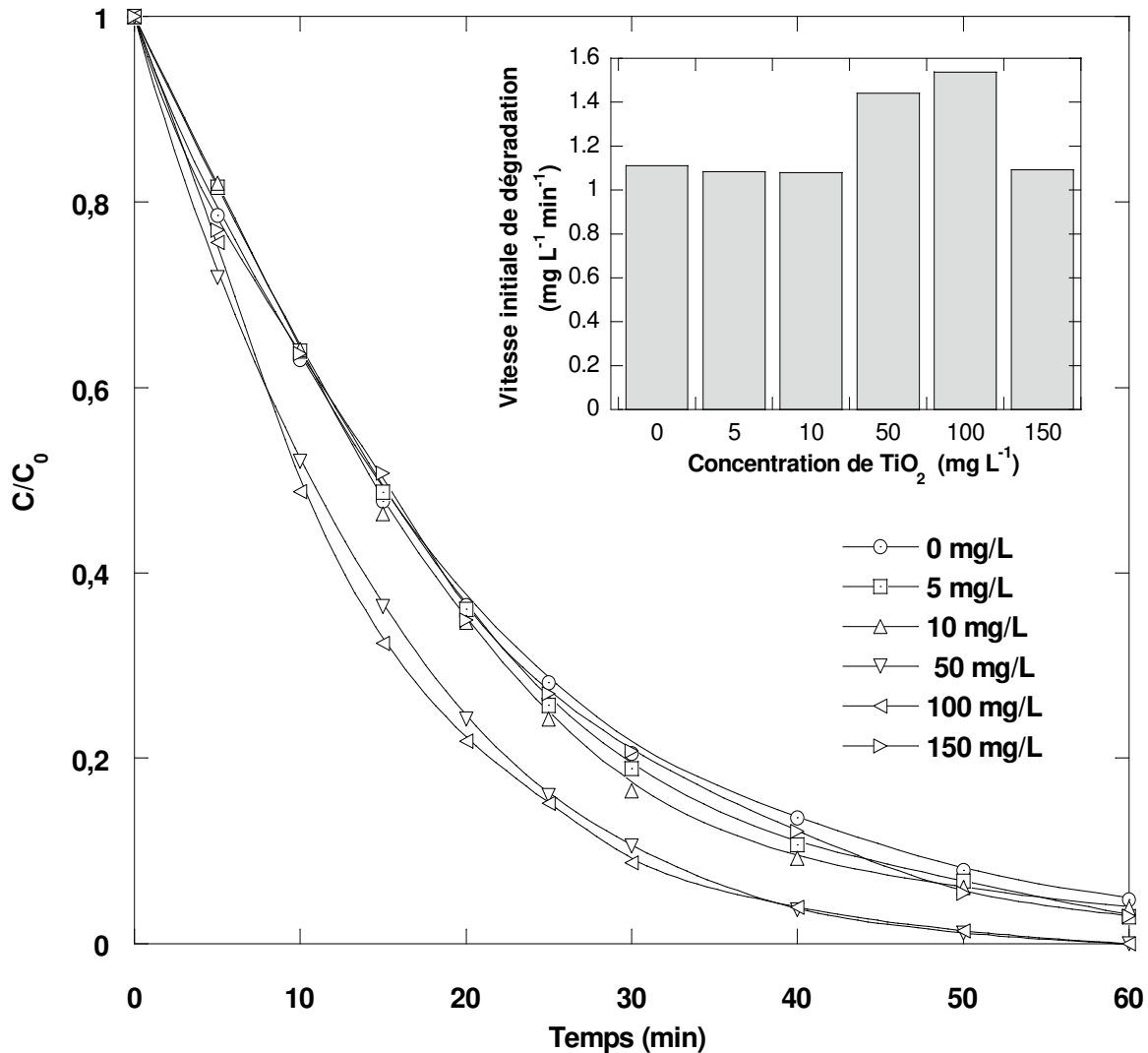


Figure IV.3 : Effet de l'addition de TiO₂ sur l'élimination sonochimique de BR29 (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH naturel, f = 300 kHz, p = 80 W).

Par conséquent, l'effet positif observé est dû aux particules du catalyseur fournissant des noyaux supplémentaires pour la formation de bulles. Cependant, l'augmentation de la concentration des particules à 150 mg/L de TiO₂ diminue l'effet positif observé. Ceci est principalement dû à

l'atténuation des ondes ultrasonores par l'excès de particules, ce qui réduit la propagation des ondes ultrasonores dans la solution. Ce phénomène a également été rapporté par Torres et al. [9] et Berberidou et al. [32]. Par conséquent, de manière similaire au catalyseur homogène Fe²⁺, un effet préjudiciable sur la dégradation sonolytique a lieu en présence du catalyseur hétérogène TiO₂ en raison de l'atténuation des ultrasons.

La combinaison d'ultrasons (US) avec Fe²⁺ et TiO₂ simultanément comme catalyseurs peut améliorer davantage la dégradation du colorant. Cette opération nécessite l'optimisation des concentrations des catalyseurs car il n'est pas certain que les valeurs obtenues (100 mg/L de TiO₂ et 15 mg/L de Fe²⁺) pour les procédés US/TiO₂ et US/Fe²⁺ soient les mêmes pour le système ternaire (US/Fe²⁺/TiO₂). Une série d'expériences sonolytiques est menée pour 30 mg/L de BR29 à différentes concentrations de catalyseurs. La Figure IV.4 montre l'effet de la concentration en Fe²⁺ sur la cinétique de dégradation de BR29 en présence de 100 mg/L de TiO₂. Comme suggéré, comparé au système US/TiO₂, le procédé ternaire améliore significativement la dégradation du colorant. Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de Fe²⁺ jusqu'à 15 mg/L et diminue par la suite. Ainsi, la concentration optimale de fer est identique à celle obtenue dans le cas du système binaire US/Fe²⁺. En présence de 15 mg/L, l'élimination complète du colorant par le système ternaire ne nécessite que 25 min alors que 60 min sont nécessaires pour le système US/TiO₂. Aussi, la vitesse initiale de dégradation est passée de 1,4 mg/L min pour le système US/TiO₂ à 3,31 mg/L min pour le système ternaire soit une augmentation de 2,34 fois. De même, l'effet de la concentration de TiO₂ sur la cinétique d'élimination de BR29 en présence de 15 mg/L est étudié et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.5. L'effet de la charge de TiO₂ dans le système ternaire n'est pas si prononcé que celui obtenu dans le cas du système US/TiO₂. Néanmoins, le meilleur rendement d'élimination est obtenu pour une concentration de 100 mg/L TiO₂, montrant la même tendance que celle du système US/TiO₂. En présence de 100 mg/L de TiO₂,

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

le système ternaire entraîne une réduction significative du temps de traitement par rapport au système binaire US/Fe²⁺ (25 min au lieu de 50 min). Par conséquent, la vitesse initiale de dégradation est passée de 2,27 mg/L min avec le système US/Fe²⁺ à 3,31 mg/L avec le système US/Fe²⁺/TiO₂.

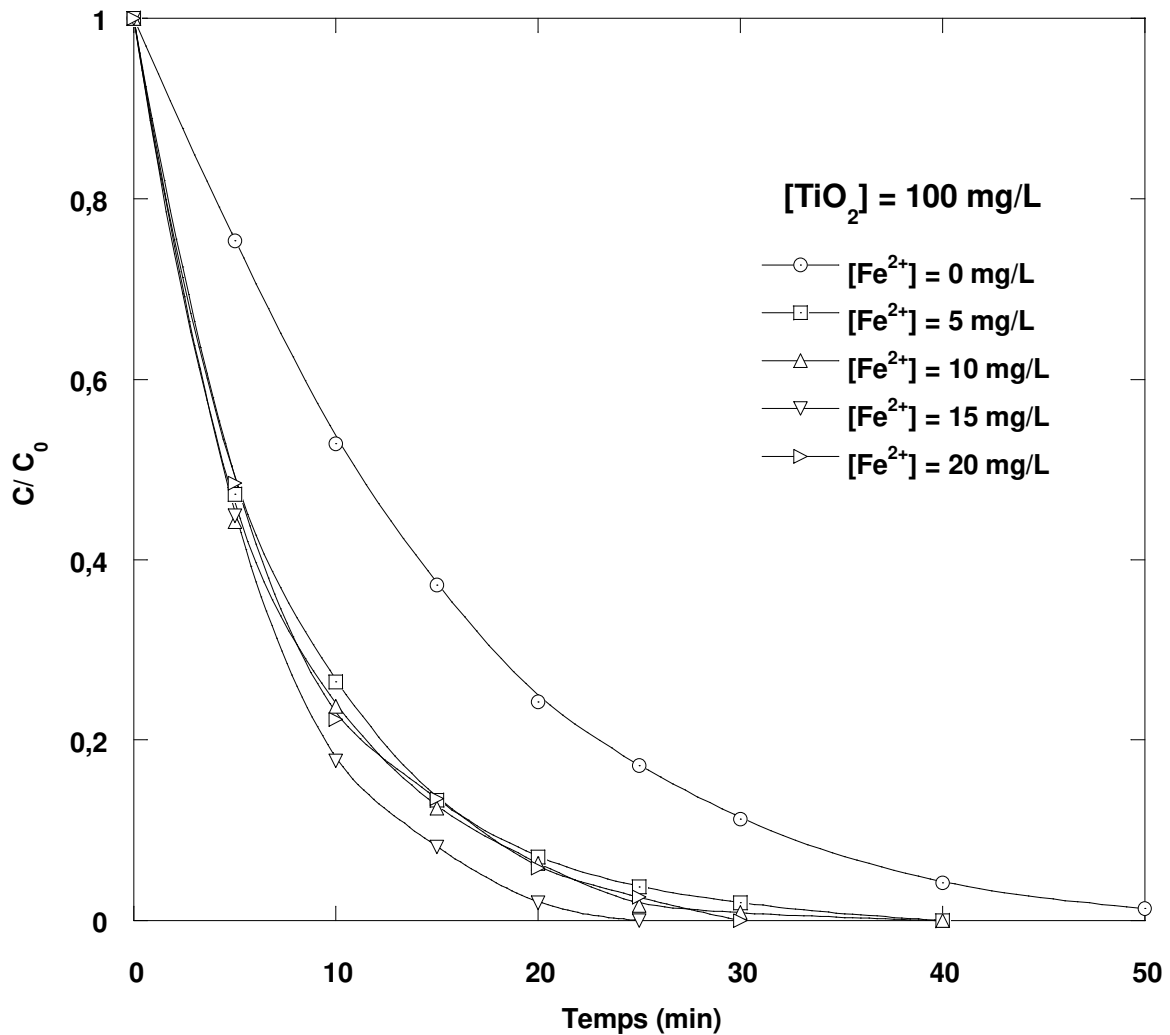


Figure IV.4 : Effet de l'addition de Fe²⁺ sur la dégradation de BR29 en présence de 100 mg/L TiO₂ (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH 3, f = 300 kHz, p = 80 W).

En conclusion, la combinaison des ultrasons avec Fe²⁺ et TiO₂ a montré un effet bénéfique par rapport aux performances obtenues pour chaque système (US/Fe²⁺ et US/TiO₂) séparé. Pour le procédé combiné, les doses optimales de fer et des particules de TiO₂ sont respectivement de

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

15 mg/L et 100 mg/L, qui sont les mêmes doses obtenues dans le cas des procédés US/Fe²⁺ et US/TiO₂.

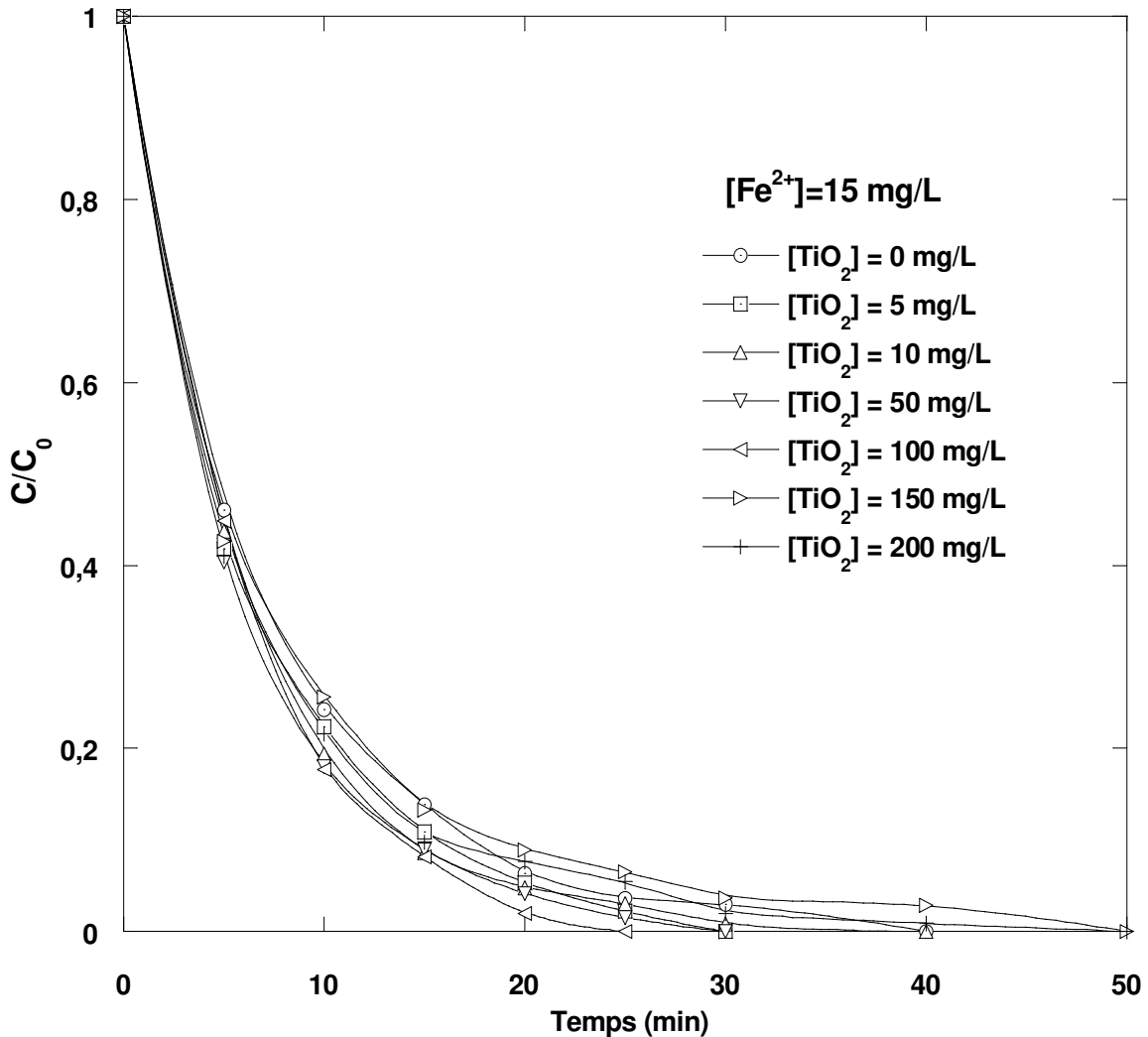


Figure IV.5 : Effet de l'addition de TiO₂ sur l'élimination de BR29 en présence de 15 mg/L de Fe²⁺ (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH 3, f = 300 kHz, p = 80 W).

IV.2.3. Minéralisation et effet synergique

L'effet bénéfique du procédé combiné US/Fe²⁺/TiO₂ est vérifié pour la minéralisation de la solution de colorant. Une série d'expériences sonolytiques (300 kHz, 80 W et 30 mg/L BR29) est réalisée à pH 3 pour les procédés US, US/Fe²⁺, US/TiO₂ et US/Fe²⁺/TiO₂ aux doses optimales de Fe²⁺ et TiO₂ (15 et 100 mg/L respectivement). La Figure IV.6 montre

l'évolution du carbone organique total au cours du traitement sonochimique pour les quatre systèmes étudiés. L'ordre de minéralisation est en accord avec celui de l'enlèvement de BR29 : US < US/TiO₂ ≪ US/Fe²⁺ ≪ US/Fe²⁺/TiO₂. Cependant, l'effet bénéfique du traitement US/Fe²⁺/TiO₂ sur la réduction de COT est très remarquable par rapport à celui observé lors de l'élimination de BR29. Après 30 min de traitement, environ 64% de BR29 sont minéralisés en utilisant le système US/Fe²⁺/TiO₂ alors que 35% sont éliminés avec le système US/Fe²⁺, 10% avec US/TiO₂ et seulement 5% avec US seul. Après 60 min de traitement, les degrés de minéralisation ont augmenté jusqu'à 81% pour le système US/Fe²⁺/TiO₂, 51% pour US/Fe²⁺, 12% avec US/TiO₂ et 10% avec US seul. La synergie (S) entre les deux systèmes US/Fe²⁺ et US/TiO₂, pour la minéralisation de BR29, peut être mieux discutée en utilisant l'expression suivante [9]:

$$S = \frac{COT_{US/Fe^{2+}/TiO_2}}{COT_{US/Fe^{2+}} + COT_{US/TiO_2}}$$

où $COT_{US/Fe^{2+}/TiO_2}$ représente le pourcentage de COT éliminé par le procédé combiné, tandis que $COT_{US/Fe^{2+}}$ et COT_{US/TiO_2} représentent, respectivement, le pourcentage de COT éliminé par les deux systèmes US/Fe²⁺ et US/TiO₂ séparés. Si S est égale à 1, l'effet de combinaison des deux méthodes est additif, par contre, si S est supérieur ou inférieur à 1, l'effet est, respectivement, synergique ou antagoniste. La valeur de S calculée après 30 min est de 1,42, alors qu'après 60 min elle est de 1,29. Ces résultats indiquent un effet synergétique important pour le système ternaire combiné. Les résultats obtenus montrent que la synergie S entre les systèmes US/Fe²⁺ et US/TiO₂ dépend du temps et que sa valeur enregistrée après 30 min est plus prononcée que celle observée à 60 min. Torres et al. [9], qui ont étudié la synergie entre la photocatalyse et la sonolyse à haute fréquence (300 kHz) afin de dégrader le Bisphénol A, ont montré que la synergie S obtenue après 2h est plus prononcée que celle obtenue après 4h de traitement. Comme mentionné précédemment, l'amélioration obtenue par l'ajout de Fe²⁺ est due à la décomposition de H₂O₂ généré par ultrasons pour le procédé de Fenton.

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

Dans ce procédé, si la réaction (IV-3) se déroule à une vitesse élevée, la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺ par le peroxyde d'hydrogène (réaction IV-4) se produit à une vitesse plus faible et la réaction (réaction IV-4) peut devenir l'étape limitante [7,36].

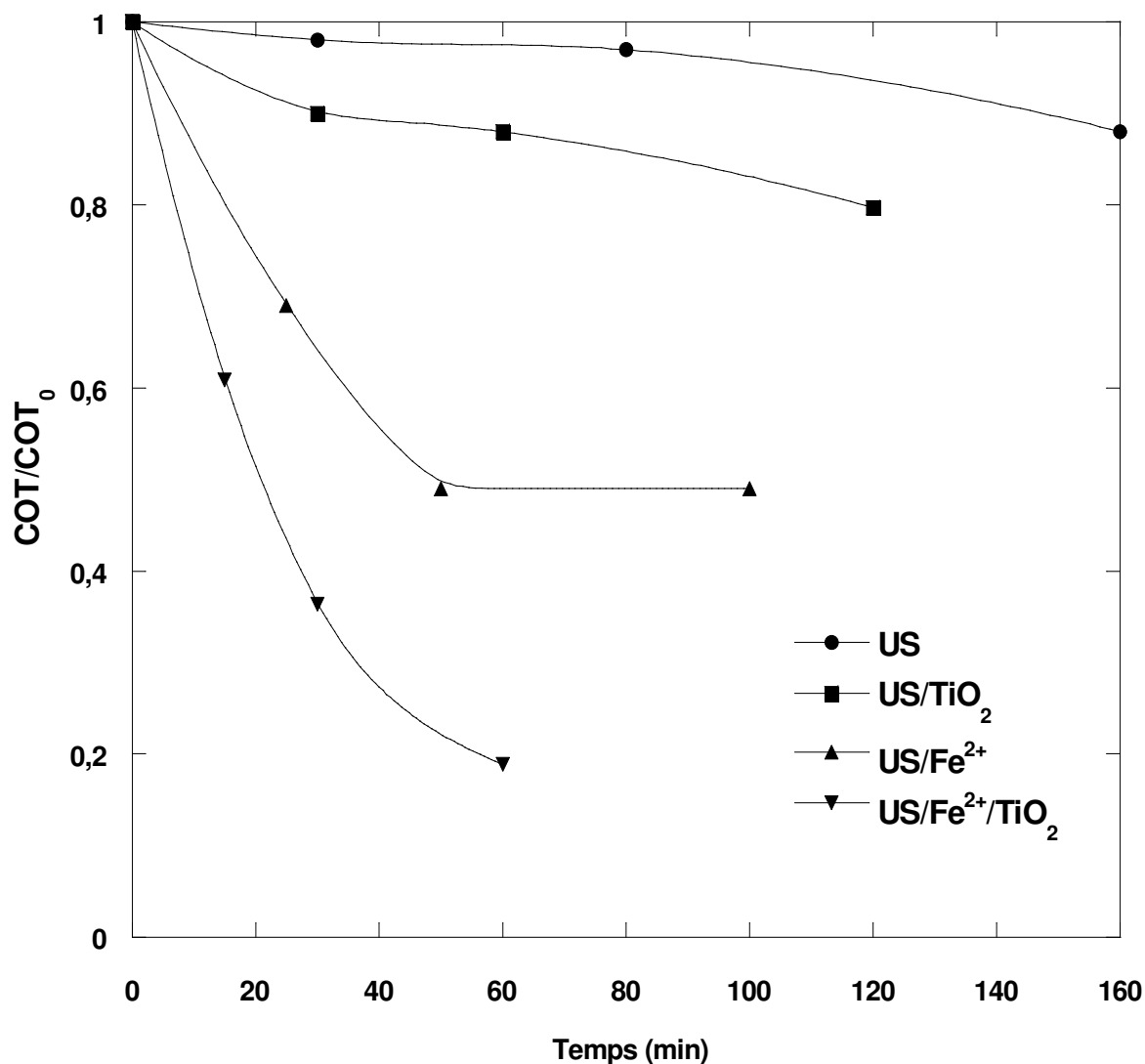


Figure IV.6 : Abattement du carbone organique total (COT) dans les différents systèmes testés durant le traitement sonochimique des solutions de BR29 (conditions : V = 300 mL, C₀ = 30 mg/L, T = 25 ± 2 °C, pH 3, TiO₂ = 100 mg/L, Fe²⁺ = 15 mg/L, pH 3, f = 300 kHz, p = 80 W).

L'addition de TiO₂ augmente le nombre de bulles de cavitation et, par conséquent, agit comme source supplémentaire de •OH et H₂O₂ dans le milieu réactionnel. Dans cette situation, l'excès de H₂O₂ contribue à

Intensification de la minéralisation sonolytique du Basic Red 29 dans l'eau par le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂

l'augmentation de la vitesse de production de $\cdot\text{OH}$ dans la solution par la réaction (réaction IV.3) et de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} par la réaction (IV-4). La réaction de Fenton pourrait être améliorée en présence de particules de TiO_2 et, ainsi, les probabilités d'attaque des sous-produits de BR29 par le radical $\cdot\text{OH}$ seraient plus élevées, ce qui donnerait des pourcentages de minéralisation plus élevés.

Conclusion

La dégradation de BR29, composé organique hydrophile, a été étudiée en combinant des ultrasons avec deux catalyseurs Fe^{2+} et TiO_2 . L'évaluation préliminaire du traitement par ultrasons seul a montré que l'attaque par les radicaux $\cdot\text{OH}$ est le principal mécanisme impliqué dans la dégradation de BR29 et que les ultrasons éliminent efficacement le substrat initial. Cependant, en raison de la formation de sous-produits hautement hydrophiles au cours du processus de sono-oxydation, une mauvaise minéralisation a été observée en utilisant cette technologie. L'association des ultrasons avec le fer a amélioré l'efficacité de la minéralisation via la décomposition catalytique de H_2O_2 (réaction de Fenton) généré acoustiquement, ce qui permet la formation d'une quantité supplémentaire des radicaux hydroxyles dans la solution. L'ajout de TiO_2 au système US/ Fe^{2+} améliore d'avantage la minéralisation en augmentant le nombre de bulles, ce qui implique la production de quantités supplémentaires de $\cdot\text{OH}$ et H_2O_2 . Dans ce cas, le H_2O_2 ajouté améliore l'efficacité de la réaction de Fenton et produit ainsi une quantité supplémentaire de radicaux hydroxyles dans la solution. Les résultats obtenus dans cette étude appuient l'interprétation ci-dessus. La minéralisation a augmenté de 5% avec les ultrasons seuls à 35% avec US/ Fe^{2+} et 64% avec US/ Fe^{2+} / TiO_2 après 30 min de traitement, et de 10% avec US seuls à 51 et 81% avec respectivement US/ Fe^{2+} et US/ Fe^{2+} / TiO_2 après 60 min de dégradation. Le traitement combiné US/ Fe^{2+} / TiO_2 semble être un procédé innovant pour la minéralisation des contaminants organiques dans l'eau.

Références bibliographiques

- [1] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical and Application, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 42 (2012) 251–325.
- [2] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing : London, 2004.
- [3] M.A. Tarr, Chemical degradation methods for wastes and pollutants, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [4] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry : environmental science and engineering applications, Industrial and Engineering Chemistry Research 40 (2001) 4681–4715.
- [5] T. Yonar, Decolorisation of textile dyeing effluents using advanced oxidation processes, in: P. Hauser (Ed.), Advances in treating textile effluent, InTech, China, 2011.
- [6] A. Matilainen, M. Sillanpää, Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, Chemosphere 80 (2010) 351–365.
- [7] F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes, Water Research 43 (2009) 3984–3991.
- [8] Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical

- means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 731–748.
- [9] R.A. Torres-Palma, J.I. Nieto, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 168–175.
- [10] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004.
- [11] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry: the use of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [12] M.R. Hoffmann, R. Hochemer, Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) S163–S172.
- [13] M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David, Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions : Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry A* 98 (1994) 10514–10520.
- [14] C. Pétrier, D. Casadonte, The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6 (2001) 91–109.

- [15] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry : Science and Engineering, Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (1999) 1215–1249.
- [16] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, The sonochemical hot spot, Journal of the American Chemical Society 108 (1986) 5641–5642.
- [17] E.J. Hart, A. Henglein, Sonochemistry of aqueous solutions : H₂O₂ combustion in cavitation bubbles, Journal of Physical Chemistry A 91 (1987) 3654–3660.
- [18] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions evidence for •OH and •H by spin trapping, Journal of the American Chemical Society 104 (1982) 3537–3539.
- [19] M.M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, P. Calle, ESR-spin trapping study on the sonochemistry of liquids in the presence of oxygen. Evidence for the superoxide radical anion formation, Ultrasonics Sonochemistry 8 (2001) 17–22.
- [20] M. Anbar, I. Pecht, The sonolytic decomposition of organic solutes in dilute aqueous solutions, Journal of Physical Chemistry A 68 (1964) 352–357.
- [21] E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall Can, The Effect of Ultrasound on Water in the Presence of Dissolved Gas, Journal of Chemistry 54 (1976) 1114–1120.
- [22] R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve, S.I. Nikitenko, Effect of operational conditions on sonoluminescence and kinetics of H₂O₂

- formation during the sonolysis of water in the presence of Ar/O₂ gas mixture, *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 169–175.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters, *Applied Catalysis B : Environmental* 77 (2007) 308–316.
- [26] 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.
- [27] T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, S. Koda, Effect of particle addition on sonochemical reaction, *Ultrasonics* 42 (2004) 597–601.
- [28] A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Burgess, D.H. Bremner, Intensification of hydroxyl radical production in sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 509–514.
- [29] M. Kubo, K. Matsuok, A. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the

- presence of TiO₂ particles, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 263–269.
- [30] R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment, *Environmental Science and Technology* 41(2007) 297-302.
- [31] C. Minero, M. Licchiari, D. Vione, V. Maurino, Fe(III)-enhanced sonochemical degradation of Methylene Blue in aqueous solution, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 8936-8942.
- [32] C. Berberidou, I. Poulios, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Applied Catalysis B : Environmental* 74 (2007) 63–72.
- [33] O. Moumeni, O. Hamdaoui, Sonochemical degradation of malachite green in water, *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* 62 (2012) 47–53.
- [34] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 943–950.
- [35] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry : casting some light on a ‘black art’, *Ultrasonics* 30 (1992) 40-42.
- [36] C. Kormann, D. Bahnemann, M.R. Hoffman, Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environmental Science and Technology* 22 (1988) 798-806.

- [37] R. A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A : Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 605-611.
- [38] E. Villaroel, J. Silva-Agreto, C. Petrier, G. Taborda, R. A. Torres-Palma, Ultrasonic degradation of acetaminophen in water : effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1763-1772.
- [39] S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup, Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye : influence of parameters and effect of mineral ions, *International Journal of Environmental Science and Technology* 12 (2015) 35-44.
- [40] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 115-120.
- [41] J.M. Joseph, H. Destailats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reaction, *Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 301-307.

Chapitre V

Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien
2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de
réaction**

Introduction

Le 2-Phénoxyéthanol (PhE) fait partie de la famille des éthers de glycol. Il se présente sous forme de liquide incolore qui a de nombreuses applications industrielles comme composant des produits cosmétiques et pharmaceutiques [1]. Dans les cosmétiques et autres produits de soins personnels dermiques, il est utilisé comme agent conservateur et antimicrobien [1]. Il est également utilisé comme antiseptique topique et comme solvant pour les insectifuges et comme fixateur pour les parfums [2]. Il a été démontré que le PhE provoque une hépato-toxicité, une toxicité rénale et une hémolyse dans des études subchroniques et chroniques chez plusieurs espèces [3]. L'Environmental Protection Agency des États-Unis a classé le PhE parmi les composés perturbateurs endocriniens (PE) [4]. De tels composés présentent un risque pour la santé humaine et la vie aquatique s'ils sont rejetés dans les eaux usées sans traitement approprié. La stabilité et la persistance des perturbateurs endocriniens contribuent à la contamination accrue des sols et des eaux de surface et au risque de bioaccumulation dans la chaîne trophique [5].

Les procédés d'oxydation avancés (AOP) incluant la photocatalyse, l'ozonation, les réactifs de Fenton et la sonolyse, ont montré une efficacité avérée pour la dégradation et la minéralisation de divers PEs en milieu aqueux [6-14]. Ces techniques sont basées sur la génération et l'utilisation *in situ* du radical hydroxyle, une espèce hautement réactive et non sélective qui réagit avec la plupart des substrats organiques avec une constante de vitesse de $10^8-10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [15]. L'irradiation ultrasonore d'un liquide entraîne la formation, la croissance et l'effondrement de bulles gaz/vapeur à l'échelle microscopique [16]. Lors de l'effondrement des bulles, un point chaud (hot spot) de température extrêmement élevée (plusieurs milliers de

Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

degrés) et de haute pression (plusieurs centaines d'atmosphères) est créé [17,18]. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{H}$ sont formés à partir de la pyrolyse de la vapeur d'eau à l'intérieur de la bulle au moment de l'implosion [19,20]. La dégradation des composés organiques dissous se fait par réaction avec ces radicaux et/ou par pyrolyse directe à l'intérieur de la bulle ou à l'interface bulle/solution [21,22]. La majeure partie de la solution apparaît comme le troisième site de réaction où peu de radicaux (~ 10% de la quantité totale formée dans la bulle [23]) peuvent atteindre cette zone [21]. En sonochimie, il est généralement suggéré que l'interface interne et l'interface gaz/liquide des bulles de cavitation sont les principales zones de réaction, et donc l'accumulation de composés organiques à l'interface des bulles est importante pour une dégradation efficace. Dans ce travail, la dégradation de PhE est réalisée en présence de plusieurs composés organiques de volatilités différentes dont l'objectif est de clarifier la voie d'oxydation et le site de réaction de ce contaminant émergent et prioritaire lors du traitement ultrasonore. Les expériences de dégradation sont menées à différentes doses de sondes chimiques sélectionnées : le 2-propanol, le Triton X-100 et le saccharose. Il est important de noter que bien qu'il y ait un certain nombre de rapports concernant la dégradation par voie sonochimique des PE [9, 24-29], l'irradiation ultrasonore appliquée à la dégradation de PhE n'a jamais été examinée.

V.1. Matériels et méthodes

De l'eau ultrapure est utilisée pour préparer les solutions ainsi que la phase mobile pour l'analyse HPLC. Le 2-phénoxyéthanol (abréviation : PhE, numéro CAS : 122-99-6, formule moléculaire : $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$, poids moléculaire : 138,166 g/mol, pureté: $\geq 99.0\%$) est fourni par Fluka. La structure moléculaire de PhE est présentée sur la Figure V.1. L'iodure de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'acide sulfurique, le 2-propanol, le Triton X-100 et l'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (tous de Sigma-Aldrich) sont utilisés dès réception (qualité analytique). L'ensemble des propriétés

physico-chimiques de PhE sont résumés dans le Tableau V.1. à la fin du chapitre.

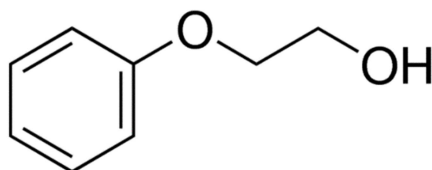


Figure V.1 : Structure de la molécule de 2-phénoxyéthanol.

Les expériences sont réalisées dans un réacteur cylindrique en verre équipé d'une double enveloppe (capacité : 500 mL). La source de l'irradiation ultrasonore de 600 kHz est un disque piézoélectrique fixé sur une plaque d'acier inoxydable au fond du réacteur et alimenté avec une puissance électrique de 120 W. La température est maintenue constante par le refroidissement de l'enveloppe et contrôlée à l'aide d'un thermocouple immergé dans la solution. L'énergie ultrasonore dissipée dans le réacteur est estimée par la méthode calorimétrique [30]. Un volume de solution constant de 200 mL est adopté pour toutes les expériences. L'analyse quantitative du polluant est réalisée par HPLC (YL9100 HPLC System) en utilisant une colonne Supelcosil LC-18 (4 μ m dp et 250 x 4,6 mm) et un détecteur UV-vis (YL9120) réglé à 254 nm. La phase mobile acétonitrile/eau, 50/50 (v/v), est véhiculée en mode isocratique (0,3 mL/min).

H₂O₂ est déterminé analytiquement par la méthode spectrophotométrique avec du KI (0,1 mol/L) et du sel d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur (0,01 mol/L). Des aliquotes prélevées du réacteur sont immédiatement ajoutées dans la cuve en quartz du spectrophotomètre (Lightwave II) contenant les réactifs et l'absorbance est mesurée après 5 min à 352 nm [31].

V.2. Résultats et discussion

V.2.1. Dégradation de PhE

La Figure V.2 montre l'effet de l'irradiation ultrasonore à 600 kHz et 120 W sur les solutions aérées de PhE (10 et 50 mg/L) à pH naturel. La sonolyse induit une réduction exponentielle des concentrations initiales

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

de PhE suivant une cinétique apparente du premier ordre. En outre, le traitement par sonolyse conduit à la formation en parallèle de peroxyde d'hydrogène qui est libéré dans la solution à des vitesses plus faibles que dans l'eau pure aérée. Le H_2O_2 , qui se forme principalement par recombinaison des radicaux hydroxyles à l'interface bulle/solution est largement utilisé comme un moyen de quantification des radicaux $\cdot OH$ sous traitement ultrasonore [31].

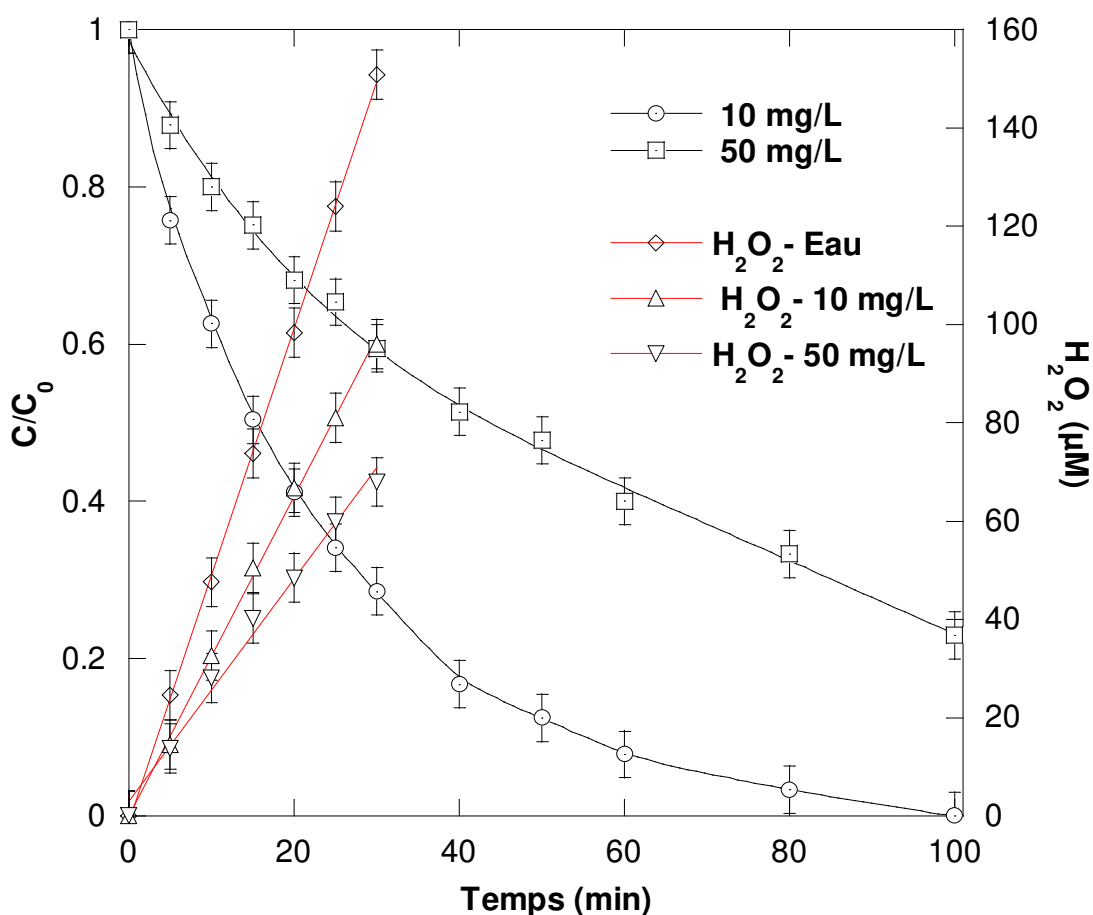


Figure V.2 : Cinétique de dégradation de PhE et évolution de H_2O_2 dans les solutions de PhE à des concentrations initiales de 10 et 50 mg/L (conditions : $V = 200$ mL, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH \sim 5,6$, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W).

La Figure V.2 indique également une plus faible élimination obtenue à une concentration de PhE initiale plus élevée, à savoir 100% d'élimination après 100 min pour $C_0 = 10$ mg/L tandis que 23% restent dans la solution pour $C_0 = 50$ mg/L. Cependant, la dégradation initiale calculée pour

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

$C_0 = 50$ mg/L est 2,67 fois plus élevée que celle à $C_0 = 10$ mg/L (1 mg/L min comparé à 0,373 mg/L min). Le PhE est hautement soluble dans l'eau (solubilité : 2,6 g/L [32]) et non volatil (pression de vapeur : 7×10^{-3} mmHg [33], $\log K_{ow}$: 1,16 [34]) qui ne peut pas s'introduire dans la bulle. Ainsi, sous l'action des ultrasons, le PhE peut être dégradé en réagissant avec les radicaux $\cdot OH$ à l'extérieur de la bulle. Cette affirmation est appuyée par le fait que la vitesse de formation de H_2O_2 est plus faible dans les solutions de PhE que dans l'eau pure (Figure V.2). Dans l'eau pure, la vitesse de production de H_2O_2 est de 5 $\mu M/min$. Cette valeur diminue à 3,25 et 2,26 $\mu M/min$ lorsque la teneur en PhE est respectivement égale à 10 et 50 mg/L, signifiant qu'une proportion considérable des radicaux hydroxyles est piégée par les molécules de PhE à l'effondrement des bulles, en particulier à concentration élevée en PhE.

Afin de démontrer la correspondance entre les vitesses de production de H_2O_2 et la dégradation de PhE, des bilans de matière pour PhE, H_2O_2 et $\cdot OH$ en phase liquide sont effectués et ont permis de déterminer une corrélation directe entre les vitesses de production de H_2O_2 dans l'eau $(r_{H_2O_2})_w$ et dans la solution de PhE $(r_{H_2O_2})_{PhE}$ ainsi que la vitesse de disparition de PhE (r_{PhE}) :

$$(r_{H_2O_2})_{PhE} = (r_{H_2O_2})_w - \frac{1}{2} r_{PhE} \quad (V-1)$$

Selon cette corrélation, la vitesse initiale de dégradation de PhE peut être prédite comme suit :

$$r_{PhE} = 2[(r_{H_2O_2})_w - (r_{H_2O_2})_{PhE}] \quad (V-2)$$

Ce qui donne une valeur de 2,5 $\mu M/min$ (0,35 mg/L min). Cette valeur est cohérente avec celle calculée à partir de la courbe pour une concentration de 10 mg/L de PhE de la Figure V.2 (0,37 mg/L min).

V.2.2. Détermination de la zone de réactivité et de la voie d'oxydation

Afin de mieux identifier la voie d'oxydation par les radicaux libres et la zone de réaction au cours de la sono-oxydation de PhE, des sondes chimiques de radicaux de volatilité variable sont utilisées. Les agents

Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

chimiques sélectionnés sont le 2-propanol, le tensioactif Triton X-100 et le saccharose. Le 2-propanol est un substrat volatil ($\log K_{ow} = 4,86$) de la famille des alcools aliphatiques, qui s'introduit facilement dans la bulle durant sa phase de croissance [35]. Au cours de l'effondrement de la bulle, le 2-propanol est efficacement dégradé par pyrolyse et par attaque des radicaux libres, conduisant au piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la bulle [36-38]. Le 2-propanol joue également le rôle de piègeur commun des radicaux $\cdot\text{OH}$ au niveau de la coquille liquide de la bulle avec une constante de vitesse de réaction élevée ($1,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [15]) [39]. Pour cette raison, le 2-propanol est utilisé comme agent de piégeage des $\cdot\text{OH}$ pour les régions gazeuse et interfaciale de la bulle de cavitation. Ainsi, si en effet le radical hydroxyle est un acteur majeur dans la dégradation sonolytique de PhE, on devrait pouvoir supprimer cette réaction en utilisant le 2-propanol.

La Figure V.3 montre les profils concentrations-temps de dégradation de PhE (10 mg/L) en présence de trois concentrations initiales de 2-propanol (1, 10 et 100 mM) accompagnés par les évolutions correspondantes du peroxyde d'hydrogène pour les mêmes doses d'alcool.

En présence d'une quantité adéquate de piègeur de radicaux $\cdot\text{OH}$ (10 mM), une très faible dégradation de PhE (~ 7%) a eu lieu. La faible diminution de la concentration de PhE enregistrée dans ces conditions expérimentales s'est accompagnée par la formation d'une plus faible quantité de H_2O_2 estimée à 45 μM après 30 min, ce qui correspond à une réduction de plus de 50% par rapport à l'essai sans alcool. A une concentration plus faible de 2-propanol (1 mM), 35% de PhE sont dégradés après 60 min de sonolyse et seulement 57 μM de H_2O_2 sont accumulés dans la solution après 30 min. Dans ce cas, la dégradation du polluant commence rapidement au cours de la première étape du traitement (5 min) puis décélère soudainement et tend ainsi vers presque un plateau à $C/C_0 = 0,68$. À cette faible dose d'alcool, le PhE est en mesure de concurrencer le 2-propanol pour piéger les radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface de la bulle. Comme le 2-propanol continue de se dégrader, plus de radicaux hydroxyles sont disponibles à l'interface de la

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

bulle pour la dégradation de PhE. Cependant, après une période de sonolyse (> 5 min), la dégradation de PhE sera ainsi affectée du fait de la formation de produits volatils provenant de la dégradation de l'alcool qui s'accumule à l'intérieur de la bulle. De tels produits volatils diminuent la température à l'intérieur de la bulle, ce qui, à son tour, ralentit les réactions sonolytiques et conduit au quasi-plateau observé sur la courbe de dégradation (Figure V.3).

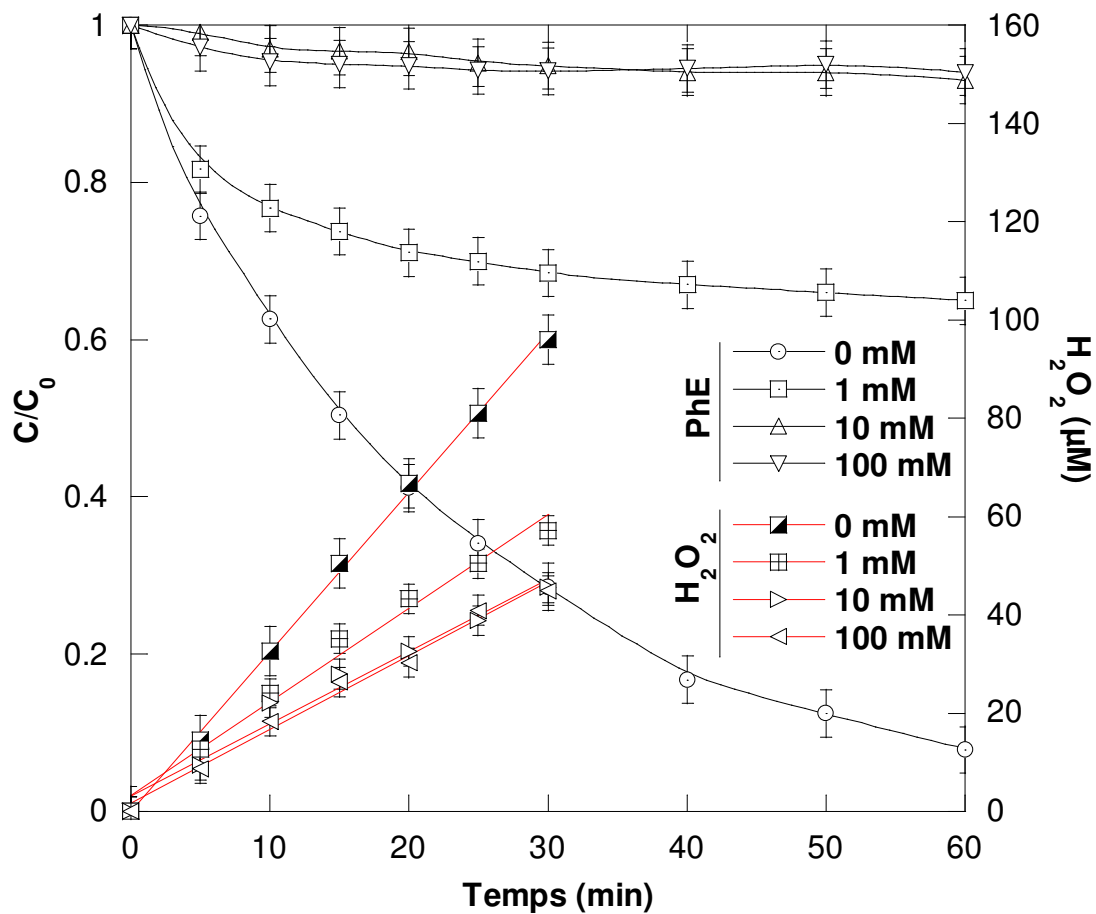


Figure V.3 : Effet de l'addition de 2-propanol sur la cinétique de dégradation de PhE et l'accumulation de H₂O₂ (conditions : V = 200 mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, concentration initiale de l'alcool : 1-100 mM, T = 25±2 °C, pH ~ 5,6, f = 600 kHz, p = 120 W).

Il convient également de noter qu'une dose plus élevée d'alcool (100 mM), qui inhibe drastiquement la dégradation de PhE, n'annule pas la formation du radical hydroxyle à l'intérieur de la bulle puisqu'une quantité considérable de H₂O₂ est mesurée dans ce cas (45 µM après 30 min).

Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

Ceci est dû au fait que des températures élevées sont atteintes à l'intérieur de la bulle de cavitation même à des concentrations élevées d'alcool. En effet, Ashokkumar et ses collaborateurs [17,40-42] ont estimé la température de la bulle à des doses variables (jusqu'à 500 mM) de plusieurs alcools (méthanol, éthanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol et t-butanol) et ont montré que la température de la bulle est toujours supérieure à 2000 K. Ainsi, dans ces conditions, la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle concurrence la pyrolyse de l'alcool et génère une quantité significative de $\cdot\text{OH}$ qui atteint l'interface de la bulle. A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que le PhE ne subit pas de pyrolyse directe dans les bulles mais il s'oxyde à l'interface en réagissant avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, la très faible dégradation de PhE ($\sim 7\%$) et la détection de H_2O_2 ($1,5 \mu\text{M}/\text{min}$) même si la teneur en alcool est très élevée (100 mM) suggère une légère dégradation de PhE au sein de la solution. Tous les constats ci-dessus sont en accord avec ceux rapportés par Peller et al. [43] pour la dégradation par voie sonochimique de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique à 640 kHz.

Pour mieux comprendre le mécanisme de réaction se produisant à l'interface bulle-solution, le tensioactif Triton X-100 est utilisé pour explorer la zone de réaction interfaciale. Le Triton X-100 ($\log K_{ow} = 4,86$) est préférentiellement adsorbé à l'interface de la bulle de cavitation et est en compétition avec les contaminants pour réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ [44,45]. Des travaux approfondis sur la sonochimie du Triton X-100 ont été rapportés par Destailats et al. [46]. Basés sur l'identification des produits de dégradation, les auteurs ont démontré que les réactions principales impliquées dans la dégradation du Triton X-100 sont la pyrolyse et l'attaque par radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la région interfaciale des bulles de cavitation. Le Triton X-100 réagit avec le radical hydroxyle avec une constante de vitesse élevée de $(8,8-9,6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [47]. Ainsi, si en effet le PhE se dégrade au niveau de la région interfaciale par réaction avec les $\cdot\text{OH}$, le Triton X-100 pourrait être capable de piéger les radicaux $\cdot\text{OH}$ empêchant sa

Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

réaction avec le PhE à l'interface de la bulle. Dans nos expériences, des concentrations variables de Triton X-100 (1, 10 et 100 mM) sont ajoutées aux solutions de PhE à 10 mg/L. Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure V.4. L'addition de Triton X-100 à faible concentration (1mM) engendre une légère réduction (~6%) de la dégradation de PhE, mais diminue significativement la formation de H₂O₂ (réduction de 36% du rendement de H₂O₂). Cependant, une diminution importante de la dégradation de PhE et de la production de H₂O₂ sont observées en présence de Triton X-100 à des concentrations élevées. La dégradation est réduite de 57% en ajoutant 10 mM de Triton X-100 et de 72% en présence de 100 mM de Triton X-100. De plus, une diminution de 56% du rendement en H₂O₂ est enregistrée en présence de 100 mM de Triton X-100. Ces résultats reflètent une forte compétition entre le contaminant cible et les molécules du tensioactif à l'interface de la bulle, ce qui prouve que la dégradation de PhE se produit principalement dans cette région par réaction avec les radicaux hydroxyles. Des constatations similaires ont été rapportées par Rayaroth et al. [48] qui ont étudié l'effet des substances tensio-actives sur la dégradation sonochimique du Bleu Brillant de Comassie et ceux d'Almarhabi et Ashokkumar [49] qui ont étudié l'effet du tensioactif du bromure de cetyltriméthylammonium sur la dégradation sonochimique de l'acide *p*-toluènesulfonique. Enfin, pour estimer la contribution de la dégradation au sein de la solution dans le processus global de dégradation, des expériences d'élimination de PhE sont réalisées en présence de saccharose, un substrat hydrophile non volatil ($\log K_{ow} = -3,69$) qui reste dans la phase aqueuse et réagit avec $\cdot\text{OH}$ avec une constante de vitesse élevée ($k = 3,12 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [50]) [51]. Ainsi, le saccharose pourrait être un bon concurrent pour sonder la zone de réaction au sein de la solution. La Figure V.5 montre l'effet du saccharose à 1, 10 et 100 mM sur la cinétique d'élimination de PhE (10 mg/L) et la production de H₂O₂ pendant le traitement sonochimique. La dégradation sonolytique de PhE ainsi que l'accumulation de H₂O₂ diminuent légèrement en présence de saccharose. La légère diminution du degré d'élimination de PhE par l'augmentation de la

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

concentration de saccharose dans le mélange est une indication claire de la prédominance des réactions interfaciales de PhE avec le radical hydroxyle.

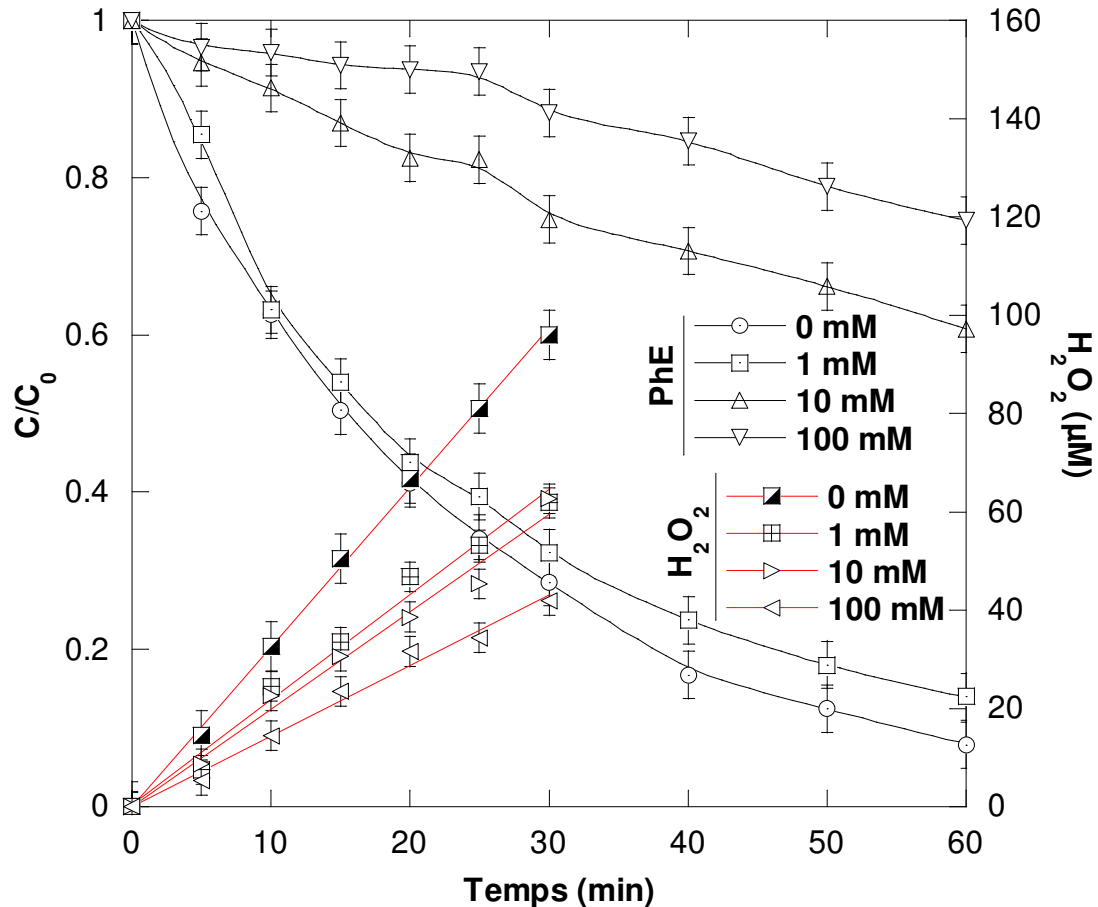


Figure V.4 : Effet de l'addition de Triton X-100 sur la cinétique de dégradation de PhE et l'accumulation de H₂O₂ (conditions : V = 200 mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, concentration initiale de Triton X-100 : 1-100 mM, T = 25±2 °C, pH ~ 5,6, f = 600 kHz, p = 120 W).

Cependant, la faible réduction de la dégradation de PhE à 100 mM de saccharose est en accord avec l'inhibition non complète de l'élimination du PhE observée en présence de fortes doses de 2-propanol et de triton X-100 (100 mM) et confirme clairement qu'une petite partie de la destruction de PhE a lieu au sein de la solution. Cette conclusion est en cohérence avec celle rapportée par Merouani et al. [51] pour la dégradation sonochimique de la Rhodamine B en présence de saccharose.

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

En conclusion, ce travail sur les piègeurs de radicaux confirme que la dégradation de PhE se produit principalement à l'interface bulle/solution par réaction avec les radicaux hydroxyles, alors que certaines réactions radicalaires prennent aussi place au sein de la solution.

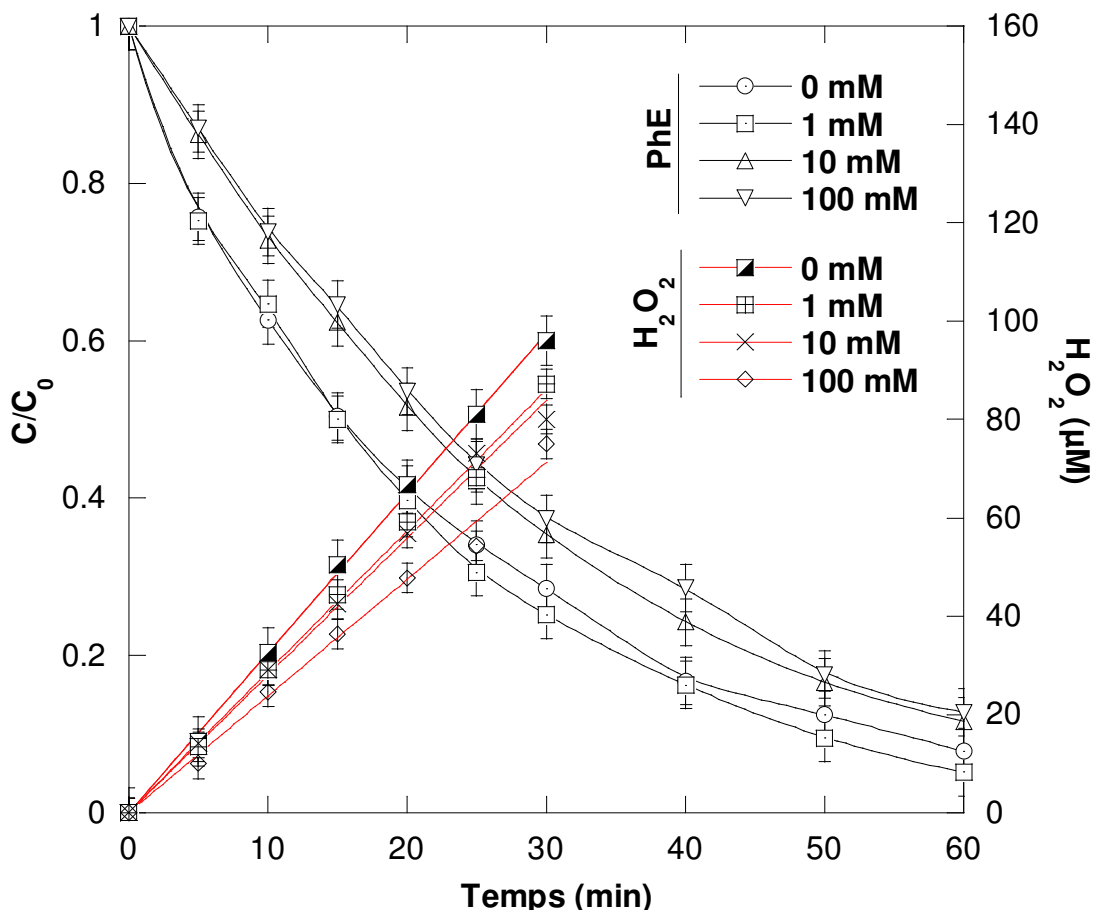


Figure V.5 : Effet de l'addition de saccharose sur la cinétique de dégradation de PhE et l'accumulation de H₂O₂ (conditions : V = 200 mL, concentration initiale du PhE : 10 mg/L, concentration initiale du saccharose : 1–100 mM, T = 25±2 °C, pH ~ 5,6, f = 600 kHz, p = 120 W).

V.2.3. Détermination de la zone de réaction pour un large intervalle de concentrations initiales de PhE

Des solutions à différentes concentrations initiales de PhE (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 et 400 mg/L) ont été soumises à une sonolyse à 600 kHz et 120 W. La Figure V.6 montre l'évolution de la vitesse initiale de dégradation

***Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction***

de PhE et la vitesse de formation de H₂O₂ en fonction des concentrations initiales de PhE. Parce que des réactions hétérogènes sont induites par irradiation ultrasonore, un modèle de cinétique hétérogène basé sur le mécanisme de Langmuir (Eq V-7) est appliqué pour décrire les données expérimentales [52-54] et sonder la zone de réaction interfaciale pour diverses concentrations initiales de PhE. Ce modèle suppose que la réaction de dégradation a lieu dans la région interfaciale.

Le modèle cinétique prend en compte les hypothèses suivantes : (i) la vitesse d'adsorption, r_1 , des molécules de PhE de la solution vers la région interfaciale des bulles de cavitation est proportionnelle à la concentration de de PhE et à $(1 - \theta)$, où θ correspond au taux d'occupation des molécules de PhE dans la région interfaciale des bulles de cavitation, (ii) la vitesse de désorption, r_{-1} , est proportionnelle à θ . Par conséquent, les vitesses r_1 et r_{-1} sont exprimées en utilisant les constantes de vitesse k_1 (min⁻¹) et k_{-1} (mg/L min), respectivement, pour l'adsorption et la désorption comme suit :

$$r_1 = k_1 C_0 (1 - \theta) \quad (V-3)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta \quad (V-4)$$

où C_0 représente la concentration initiale de PhE dans la solution. Quand l'état pseudo-stationnaire est atteint :

$$k_1 C_0 (1 - \theta) = k_{-1} \theta \quad (V-5)$$

θ est donc déterminé comme suit :

$$\theta = \frac{K C_0}{1 + K C_0} \quad (V-6)$$

où K est égale à k_1/k_2 selon l'équation (Eq. V-4)

Lorsque les molécules de PhE dans la région interfaciale des bulles de cavitation sont dégradées, la vitesse de dégradation peut être représentée par l'équation suivante :

$$r = k\theta = \frac{kK C_0}{1 + K C_0} \quad (V-7)$$

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

où r est la vitesse initiale de dégradation (mg/L min), k est la pseudo-constante de vitesse (mg/L), K est la constante d'équilibre (L/mg) et C_0 (mg/L) est la concentration initiale de PhE. Les paramètres du modèle ($k = 1,7135$ mg/L min et $K = 0,0257$ L/mg) sont déterminés par régression non linéaire en utilisant le logiciel KaleidaGraph© et la courbe théorique correspondante est superposée aux données expérimentales (Figure V.6). Il apparaît clairement que le modèle cinétique de Langmuir décrit parfaitement la vitesse de dégradation sonolytique de PhE, ce qui signifie que le processus de dégradation du substrat est principalement un événement interfacial. Basé sur un tel résultat, il est clair que la dégradation de PhE ne peut être décrite avec une cinétique de premier ordre car il n'y a pas de relation linéaire entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale du substrat. Par conséquent, la dégradation de PhE est liée à la fois à la concentration locale de ce dernier et à celle du radical hydroxyle à l'interface bulle/solution. À de faibles concentrations de PhE, une fraction des radicaux $\bullet\text{OH}$ formés au cours de la sonolyse peut attaquer les molécules de PhE et les radicaux $\bullet\text{OH}$ restants se recombinaient pour produire H_2O_2 . Cependant, à mesure que la concentration de PhE augmente, la fraction de radicaux $\bullet\text{OH}$ qui subit une recombinaison pour produire H_2O_2 diminue (Figure V.6) et sera impliquée dans le processus de dégradation, induisant l'augmentation de la vitesse de dégradation. Ces observations sont en accord avec celles rapportées par plusieurs études de recherche sur la dégradation sonochimique de divers contaminants non volatils [54, 28, 55-57].

Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques de PhE

Molécule	2-phénoxyéthanol (PhE)
Solubilité (g/L)	26 at 20 °C [53]
Pression de vapeur (mmHg)	7×10^{-3} à 25 °C [54]
coefficient de partage Octanol-eau, $\log K_{ow}$	1.16 [55]
pKa	15.1 à 25 °C [56]
longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	220 nm
Constante de vitesse de réaction avec $\bullet\text{OH}$	$4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17]

**Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau :
Sonde chimique et zone de réaction**

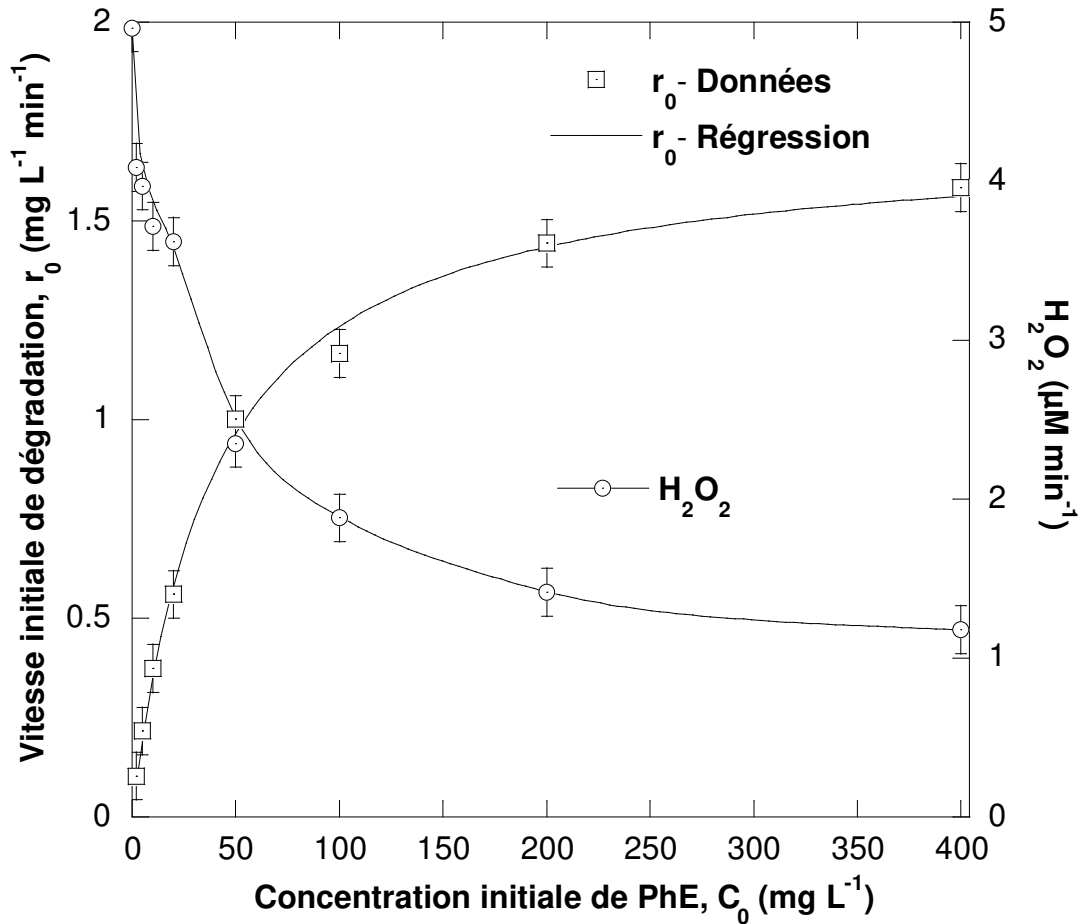


Figure V.6 : Vitesse initiale de dégradation et vitesse de production de H_2O_2 en fonction des concentrations initiales de PhE (conditions : $V = 200 \text{ mL}$, concentration initiale de PhE : 2–400 mg/L , $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 600 \text{ kHz}$, $p = 120 \text{ W}$).

Conclusion

La sonochimie impliquant des ultrasons à haute fréquence (600 kHz) offre une alternative valable pour la dégradation du perturbateur endocrinien PhE en solutions aqueuses. La zone réactionnelle et le mécanisme d'oxydation sont explorés en utilisant deux substrats organiques (2 propanol, Triton X-100) qui réagissent à différentes zones en raison de leurs différentes volatilités. Cette procédure a permis de démontrer que l'interface de bulles de cavitation est la zone de dégradation dominante et que le radical hydroxyle qui diffuse à partir de la bulle est la principale espèce impliquée dans la dégradation de PhE. Des données supplémentaires

Chapitre V

Sono-dégradation du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol dans l'eau : Sonde chimique et zone de réaction

sur la zone de réaction sont fournies avec l'ajout de saccharose en tant que sonde de dégradation au sein de la solution. Le saccharose à forte dose inhibe marginalement la dégradation de PhE, ce qui prouve que quelques réactions de dégradation peuvent avoir lieu dans la phase liquide. En tenant compte du mécanisme de type Langmuir, il est suggéré que la région interfaciale des bulles de cavitation est la zone principale de réaction pour une large gamme de concentrations initiales de PhE.

Références bibliographiques

- [1] PubChem open chemistry database, 2-Phenoxyethanol, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-phenoxyethanol>.
- [2] J. Scognamiglio, Fragrance material review on 2-phenoxyethanol, *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) S244–S255.
- [3] J.A. Troutman, D.L. Rick, S.B. Stuard, J. Fisher, M.J. Bartels, Development of a physiologically-based pharmacokinetic model of 2-phenoxyethanol and its metabolite phenoxyacetic acid in rats and humans to address toxicokinetic uncertainty in risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 73 (2015) 530–543.
- [4] U.S Environmental Protection Agency, Endocrine disruptor screening program (EDSP) estrogen receptor bioactivity, <https://www.epa.gov/endocrine-Disruption/endocrine-Disruptor-Screening-Program-Edsp-Estrogen-Receptor-Bioactivity>.
- [5] M. Auirol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, R.Y. Surampalli, Endocrine disrupting compounds removal from wastewater : a new challenge, *Process Biochemistry* 41 (2006) 525–539.
- [6] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Rocca, G. Lofrano, A. Nikolaou, et al., Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination* 215 (2007) 166–176.
- [7] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 631–642.
- [8] A.O. Ifelebuegu, J. Onubogu, E. Joyce, T. Mason, Sonochemical degradation of endocrine disrupting chemicals 17 beta-estradiol and

- 17 alpha-ethinylestradiol in water and wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (2014) 1–8.
- [9] S. Boutemedjet, O. Hamdaoui, S. Merouani, C. Pétrier, Sonochemical degradation of endocrine disruptor propylparaben in pure water, natural water, and seawater, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 27816–27826.
- [10] T.K. Lau, W. Chu, N. Graham, Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes, *Water Research* 41 (2007) 765–774.
- [11] R.A. Torres, J.I. Nieto, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water, *Applied Catalysis B : Environmental* 80 (2008) 168–175.
- [12] F.J. Real, F.J. Benitez, J.L. Acero, G. Roldan, F. Casas, Elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate, and 2-phenoxyethanol in ultrapure water and secondary effluents by photolytic and radicalary pathways, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 16209–16215.
- [13] R. Thiruvengkatachari, T.O. Kwon, J.C. Jun, S. Balaji, M. Matheswaran, I.S. Moon, Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA), *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 308–314.
- [14] 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.
- [15] G. V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17 (1988) 515–886.

- [16] M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser, Bubbles in an acoustic field: An overview, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 470–475.
- [17] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 325–329.
- [18] D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, C.G. Camara, S.J. Putterman, K.S. Suslick, Measurement of Pressure and Density Inside a Single Sonoluminescing Bubble, *Physical Review Letters* 6 (2006) 204301.
- [19] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of Evidence for $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{H}$ by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537–3539.
- [20] M.M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, P. Calle, ESR-spin trapping study on the sonochemistry of liquids in the presence of oxygen. Evidence for the superoxide radical anion formation, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 17–22.
- [21] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681–4715.
- [22] 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.
- [23] A. Henglein, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 2 (1995) 115–121.
- [24] M. Capocelli, E. Joyce, A. Lancia, T.J. Mason, D. Musmarra, M. Prisciandaro, Sonochemical degradation of estradiols: Incidence of ultrasonic frequency, *Chemical Engineering Journal* 210 (2012) 9–17.

- [25] N.H. Ince, I. Gültekin, G. Tezcanli-Güyer, Sonochemical destruction of nonylphenol: Effects of pH and hydroxyl radical scavengers, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 739–743.
- [26] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Petrier, Effect of Mineral and Organic Matrices on Sonochemical Degradation of 4-Isopropylphenol at Low Concentrations., *Separation Science and Technology* 45 (2010) 1587–1594.
- [27] M. Inoue, Y. Masuda, F. Okada, A. Sakurai, I. Takahashi, M. Sakakibara, Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions, *Water Research* 42 (2008) 1379–1386.
- [28] 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.
- [29] S. Irmak, O. Erbatur, A. Akgerman, Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques, *Journal of Hazardous Materials* 126 (2005) 54–62.
- [30] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry : on a “black art,” *Ultrasonics* 30 (1992) 40–42.
- [31] 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.
- [32] S.H. Yalkowsky, Y. He, P. Jain, *Handbook of aqueous solubility Data*, Second edition, RC Press, Boca Raton, 2010.
- [33] D.C. Co, *The glycol ethers handbook*, Dow Chem Co, Midland, MI, 1990.
- [34] SRI International, *2000 Directory of Chemical producers - United States*, Menlo Park, 2000.

- [35] M. Ashokkumar, R. Hall, P. Mulvaney, F. Grieser, Sonoluminescence from aqueous alcohol and surfactant solutions, *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 10845–10850.
- [36] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2 (1999) 1129–1136.
- [37] K. Yasui, Effect of volatile solutes on sonoluminescence, *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002) 2945–2954.
- [38] C.M. Krishna, T. Kondo, P. Riesz, Sonochemistry of Alcohol-Water Mixtures: Spin-Trapping Evidence for Thermal Decomposition and Isotope-Exchange Reactions, *The Journal of Physical Chemistry B* 93 (1989) 5166–5172.
- [39] M. Ashokkumar, L. a Crum, C.A. Frensley, F. Grieser, T.J. Matula, W.B. Mcnamara III, et al., Effect of solutes on single-bubble sonoluminescence in water, *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 8462–8465.
- [40] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies., *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 13656–13660.
- [41] M. Ashokkumar, F. Grieser, A comparison between multibubble sonoluminescence intensity and the temperature within cavitation bubbles, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 5326–7.
- [42] E. Ciawi, M. Ashokkumar, F. Grieser, Limitations of the methyl radical recombination method for acoustic cavitation bubble temperature measurements in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 9779–81.

- [43] J. Peller, O. Wiest, P.V. Kamat, Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solutions, evidence for $\cdot\text{OH}$ -Radical-Mediated Degradation, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 3176–3181.
- [44] K. Vinodgopal, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical degradation of a polydisperse nonylphenol ethoxylate in aqueous solution, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 3338–3342.
- [45] L. Yang, J.Z. Sostaric, J.F. Rathman, L.K. Weavers, Effect of ultrasound frequency on pulsed sonolytic degradation of octylbenzene sulfonic acid, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 852–8.
- [46] H. Destailats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 311–317.
- [47] J. Perkowski, J. Mayer, L. Kos, Reactions of non-ionic surfactants, triton X-n type, with OH radicals. A review, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 13 (2005) 81–85.
- [48] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar, Sonochemical degradation of Coomassie Brilliant Blue: Effect of frequency, power density, pH and various additives, *Chemosphere* 119 (2014) 848–855.
- [49] S. Almarhabi, M. Ashokkumar, Sonochemical degradation of p-toluenesulfonic acid in aqueous environment, *Energy and Environment Focus* 4 (2015) 239–244.
- [50] J.E. Toth, K.A. Rickman, A.R. Venter, J.J. Kiddle, S.P. Mezyk, Reaction kinetics and efficiencies for the hydroxyl and sulfate radical based oxidation of artificial Sweeteners in water, *The Journal of Physical Chemistry A* 116 (2012) 9819–9824.
- [51] 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.

- [52] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: A new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 255–262.
- [53] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, Sonochemical degradation of alkylbenzene sulfonates and kinetics analysis with a langmuir type mechanism, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 3735–3739.
- [54] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 773–782.
- [55] F. Méndez-Arriaga, R.A.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, et al., Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Research* 42 (2008) 4243–4248.
- [56] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, Y. Deng, J.S. Gu, Y.L. Gu, D. Zhang, Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 1401–1407.
- [57] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 40–47.

Chapitre VI

**Dégradation
sonochimique et
photo-sonochimique du
perturbateur endocrinien
2-phénoxyéthanol en
milieu aqueux**

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien 2- Phénoxyéthanol en milieu aqueux

Introduction

La perturbation endocrinienne a suscité récemment beaucoup de préoccupations publiques et scientifiques en raison de la détection et de l'identification de nombreux perturbateurs endocriniens (PE) dans l'environnement [1]. Les perturbateurs endocriniens sont par définition des xénobiotiques qui interfèrent avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la liaison, l'action ou l'élimination des hormones naturelles du corps qui sont responsables du maintien de l'homéostasie, de la reproduction, du développement et/ou du comportement [1]. De nombreuses études ont signalé la présence de divers PE, tels que les phthalates, les pesticides, les biphényles polychlorés, les alkylphénols et les bisphénols, dans différents cours d'eaux, y compris des eaux de surface, des eaux usées ainsi que des cours d'eau récepteurs, à des concentrations allant de ppm à ppb [1,2]. Les preuves d'effets nocifs de ces composés sur la faune ont également soulevé des inquiétudes d'effets potentiels sur la santé humaine, en particulier le dysfonctionnement hormonal [3]. Plus récemment, l'incidence accrue de certains types de cancer et le dysfonctionnement du système reproductif chez les humains a été liée aux perturbateurs endocriniens [3]. La stabilité et la persistance de la plupart des perturbateurs endocriniens contribuent à la contamination accrue des sols et des eaux de surface ainsi qu'au risque de bioaccumulation dans la chaîne trophique [4]. Pour cette raison, les eaux usées qui pourraient être mises au contact avec les habitants devraient être traitées de manière appropriée afin d'augmenter l'élimination des perturbateurs endocriniens et réduire leur risque potentiel. Le 2-phénoxyéthanol (PhE) est l'un des nombreux PE utilisés à l'échelle industrielle [5].

Le PhE appartient de la famille des éthers de glycol. C'est un liquide incolore qui a de nombreuses applications comme composant des produits

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

cosmétiques, des produits pharmaceutiques et des vaccins ainsi que dans d'autres produits de soins personnels appliqués par voie cutanée, il est utilisé en tant qu'agent conservateur et antimicrobien [6]. Il est utilisé aussi comme antiseptique, solvant pour les agents insecticides et également en tant que fixateur de parfums [7].

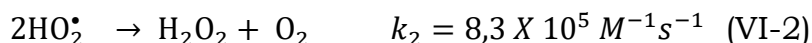
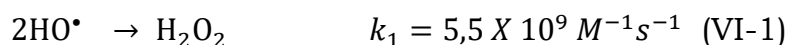
Plusieurs méthodes de traitement, à savoir les boues activées, la sorption et la biodégradation, ont été testées pour l'élimination des PE et les résultats ont confirmé qu'elles ne sont pas fiables pour l'élimination des PE [9, 10]. Les spécialistes de l'environnement, préoccupés par la contamination des eaux par les perturbateurs endocriniens, ont cherché d'autres méthodes pour dégrader complètement ces composés. Parmi celles-ci, les procédés d'oxydation avancés (POA) tels que la photolyse, la photocatalyse hétérogène, les procédés Fenton et photo-Fenton, l'ozonation et le traitement UV/O₃ [11-17]. Cependant, la littérature sur la destruction des PE par ultrasons et par le couplage ultrasons/irradiation UV est très limitée.

L'irradiation ultrasonore (US) d'un liquide génère des bulles de cavitation, qui croissent pendant les cycles de compression/raréfaction jusqu'à atteindre une taille critique, puis implosent en produisant des espèces radicalaires très réactives [18]. A l'intérieur des bulles de cavitation, la température et la pression s'élèvent respectivement à 5000 K et 1000 atm [19]. Dans de telles conditions, les molécules de vapeur d'eau piégées dans la bulle libèrent des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{H}$ [20]. Ces radicaux peuvent réagir avec d'autres espèces, à savoir O₂ et H₂O, à l'intérieur de la bulle, pour générer de nouvelles entités telles que HO₂ \cdot et O ou diffuser à l'extérieur de la bulle pour servir d'oxydants [21]. Des réactions impliquant des radicaux libres peuvent se produire à l'intérieur de la bulle de cavitation, à l'interface liquide et dans le liquide environnant [21]. Les solutés, c'est-à-dire les polluants en milieux aqueux, peuvent facilement être oxydés par les oxydants tels que $\cdot\text{OH}$, qui est considérée comme la première espèce oxydante primaire lors de la sonolyse de solutions aqueuses. Dans la coquille liquide entourant la cavité, ces radicaux peuvent se combiner de différentes manières, conduisant à la formation de H₂O₂

Chapitre VI

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

(réaction VI-1 et VI-2), qui sert d'indicateur pour quantifier l'effet chimique des ultrasons dans les solutions aqueuses [22,23].



L'important avantage du procédé ultrasonore est le fait que l'élimination du soluté peut être réalisée sans produire de boues ou un autre produit qui doit être déchargé par la suite.

Le but de ce travail est l'étude de l'efficacité et la cinétique d'élimination ultrasonore à 600 kHz du perturbateur endocrinien PhE dans diverses conditions opératoires. La combinaison des ultrasons et de l'irradiation UV est également évaluée pour éventuellement améliorer l'efficacité du traitement sonochimique. Il est très important de noter qu'aucun travail de recherche n'a été effectué pour étudier la dégradation sonochimique et photo-sonochimique de PhE dans l'eau.

VI.1. Matériel et méthodes

VI.1.1. Réactifs

Tous les réactifs utilisés dans cette partie de travail de recherche sont déjà décrits dans le précédent chapitre.

VI.1.2. Réacteurs US et US/UV

Les expériences de sonolyse sont réalisées dans un réacteur cylindrique en verre équipée d'une double enveloppe (capacité : 500 mL). La source d'irradiation ultrasonique est un disque piézoélectrique fixé sous une plaque d'acier inoxydable placée au fond du réacteur. La puissance électrique appliquée est réglable de 40 à 120 W tandis que la fréquence est fixée à 600 kHz. La température est contrôlée à travers la chemise de refroidissement et suivie par un thermocouple immergé dans la solution. L'énergie ultrasonore dissipée dans le réacteur (~ 50% de la puissance électrique) est estimée par la méthode calorimétrique [24].

Chapitre VI

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

Pour les expériences photo-sonochimiques, une lampe à vapeur de mercure basse pression (15 mW/cm², Oriel 6035, longueur d'onde de rayonnement inférieure à 280 nm avec un pic à 253,7 nm), placée dans un tube en quartz, est totalement immergée dans la solution au centre du réacteur ultrasonore.

VI.1.3. Procédures

La procédure suivie lors des expériences menées est décrite dans le précédent chapitre.

La demande chimique en oxygène (DCO) est mesurée selon la méthode présentée par Thomas et Mazas [25], en utilisant une solution de dichromate de potassium (Sigma-Aldrich) comme oxydant en milieu sulfurique concentré. L'échantillon (2 mL) est transféré dans le réactif au dichromate et porté à 150 °C pendant 2 heures. Le changement de la densité optique de la solution de dichromate est déterminé par spectrophotométrie à 440 nm.

VI.2. Résultats et discussion

VI.2.1. Effet de la concentration initiale de PhE

Des essais de dégradation de PhE dans des solutions aérées sont effectués pour diverses concentrations initiales de 2, 10, 20, 50 et 100 mg/L, alors que la puissance et le pH initial de la solution sont maintenus constants, respectivement, à 120 W et 5,6. La Figure VI.1 présente les profils C/C_0 obtenus en fonction du temps à partir des divers essais. Comme le montre cette figure, le pourcentage d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en PhE. Par exemple, après 50 min de sonication, le PhE a été complètement éliminé pour $C_0 = 2$ mg/L ; mais des pourcentages plus faibles de 90%, 77%, 52% et 31% sont obtenus pour, respectivement, $C_0 = 5, 20, 50$ et 100 mg/L. Cependant, la quantité éliminée de PhE est passée de 4,95 mg/L pour $C_0 = 5$ mg/L à 8,75, 15,41, 26,11 et 31,76 mg/L pour, respectivement, $C_0 = 10, 20, 50$ et 100 mg/L, reflétant une vitesse initiale de dégradation plus élevée pour des concentrations initiales élevées de PhE.

**Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur
endocrinien PhE en milieu aqueux**

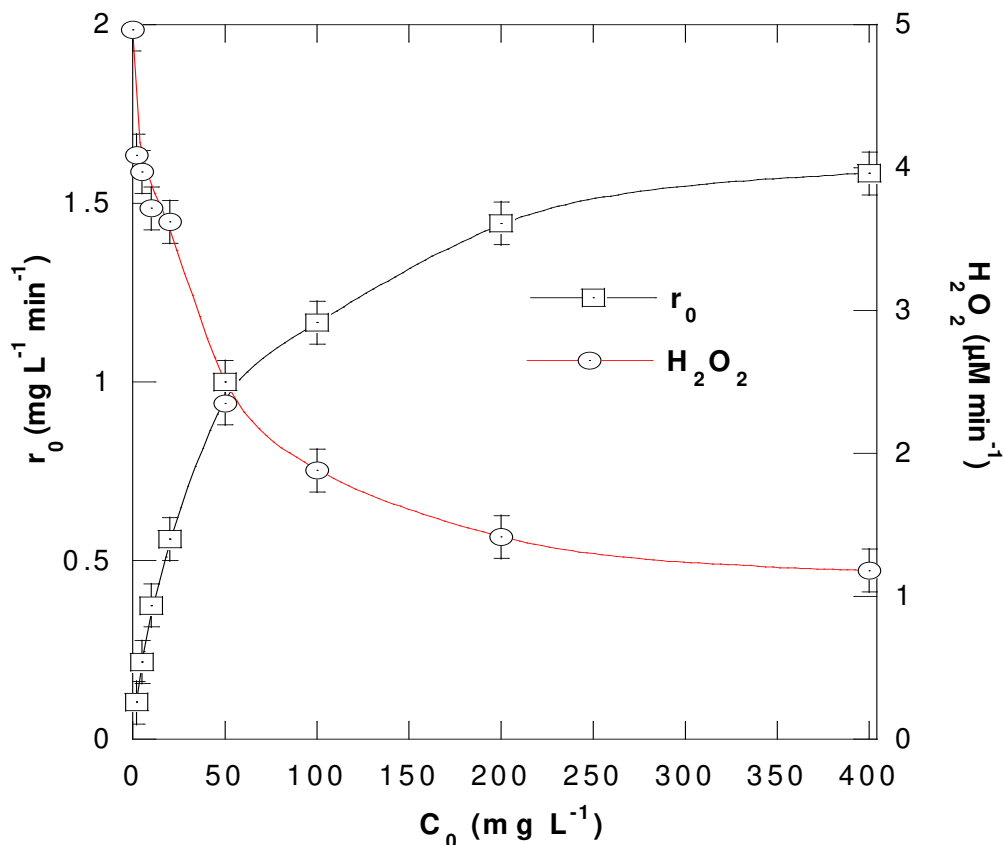


Figure VI.1 : Vitesse initiale de dégradation de PhE et la vitesse de production de H_2O_2 en fonction des concentrations initiales de PhE (conditions : $V = 200$ mL, concentration initiale de PhE : 2-400 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W).

La Figure VI.1 illustre la variation de la vitesse initiale de dégradation (r_0) en fonction de la concentration initiale en PhE (C_0). On peut remarquer que plus la concentration du substrat est élevée, plus la vitesse initiale de décomposition est élevée, mais une cinétique de premier ordre est inapplicable, puisqu'il n'y a pas de relation linéaire entre r_0 et C_0 . Des résultats similaires ont été rapportés pour la dégradation sonochimique de l'ibuprofène et du 4-cumymphénol [26,27]. La dégradation sonochimique des perturbateurs endocriniens dans les milieux aqueux a fait l'objet de plusieurs rapports [27-33]. Les vitesses de réaction et les mécanismes de transformation chimique dépendent fortement de la volatilité et des propriétés hydrophobes du polluant étudié. Communément, une molécule volatile est capable de se loger à l'intérieur de la bulle de cavitation et peut donc être dégradée thermiquement par pyrolyse. Cependant, une substance

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

organique non volatile est principalement éliminée par les radicaux $\cdot\text{OH}$ à l'extérieur de la bulle de cavitation : la dégradation d'un composé hydrophobe s'effectue à l'interface bulle-solution, tandis que celle des substrats hydrophiles se fait au niveau de la solution environnante [28]. Le PhE est très soluble dans l'eau (solubilité : 2,6 g/L (Tableau 1, chapitre V)), non volatil, caractérisé par une très faible pression de vapeur (7×10^{-3} mmHg) et un coefficient de partage octanol-eau de 1,16 (Tableau 1, chapitre V)). Ainsi, sous l'action des ultrasons, le PhE ne peut accéder à l'intérieur de la bulle et sa dégradation se déroule principalement par réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ à l'extérieur de la bulle. Donc, la vitesse de dégradation de PhE dépend des concentrations de $\cdot\text{OH}$ et de PhE dans la région interfaciale des bulles de cavitation. Pour de faibles concentrations en PhE, la vitesse de dégradation est faible, car la concentration remarquablement élevée des radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface des bulles effondrées [34] mène à la recombinaison d'une importante proportion de $\cdot\text{OH}$ produisant du H_2O_2 qui est moins actif. Ce constat est clairement confirmé par le rendement élevé de H_2O_2 mesuré à faibles concentrations en substrat comme le montre les Figures VI.1 et VI.2. Par contre, pour des concentrations plus élevées de polluants, les molécules de PhE peuvent être soumises à un flux élevé de radicaux hydroxyles dans la région interfaciale des bulles, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation de PhE et une diminution subséquente de formation de H_2O_2 , ce qui est établi par la Figure VI.1. Par conséquent, l'interface bulle/solution est la zone la plus favorable pour la dégradation des concentrations élevées en polluant, tandis que pour de faibles concentrations de PhE, le volume de la solution est suspecté d'être le siège des réactions de dégradation. Tous ces résultats sont en parfait accord avec ceux rapportés pour plusieurs PE [27, 28, 32].

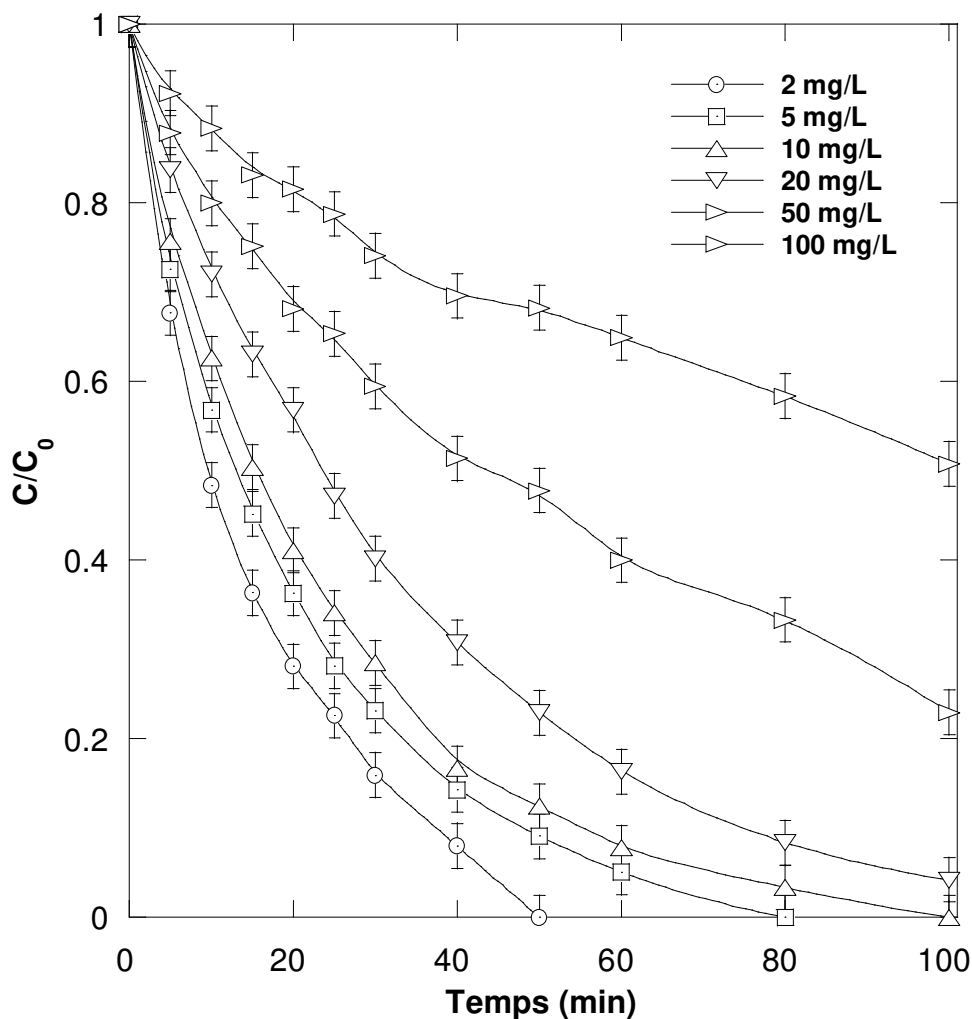


Figure VI.2 : Cinétique de dégradation de PhE pour différentes concentrations initiales (conditions : $V = 200$ mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W).

VI.2.2. Effet de la puissance

Afin d'étudier l'effet de la puissance appliquée sur la dégradation de PhE (10 mg/L), des solutions aérées sont soumises à des puissances de 40, 60, 80, 100 et 120 W. La Figure VI.3 montre l'effet des puissances électriques appliquées sur la cinétique de dégradation du substrat. Les vitesses initiales de dégradation correspondantes et les vitesses de formation de H_2O_2 (en absence et en présence de PhE) par rapport aux puissances fournies sont présentées sur la Figure VI.4.

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

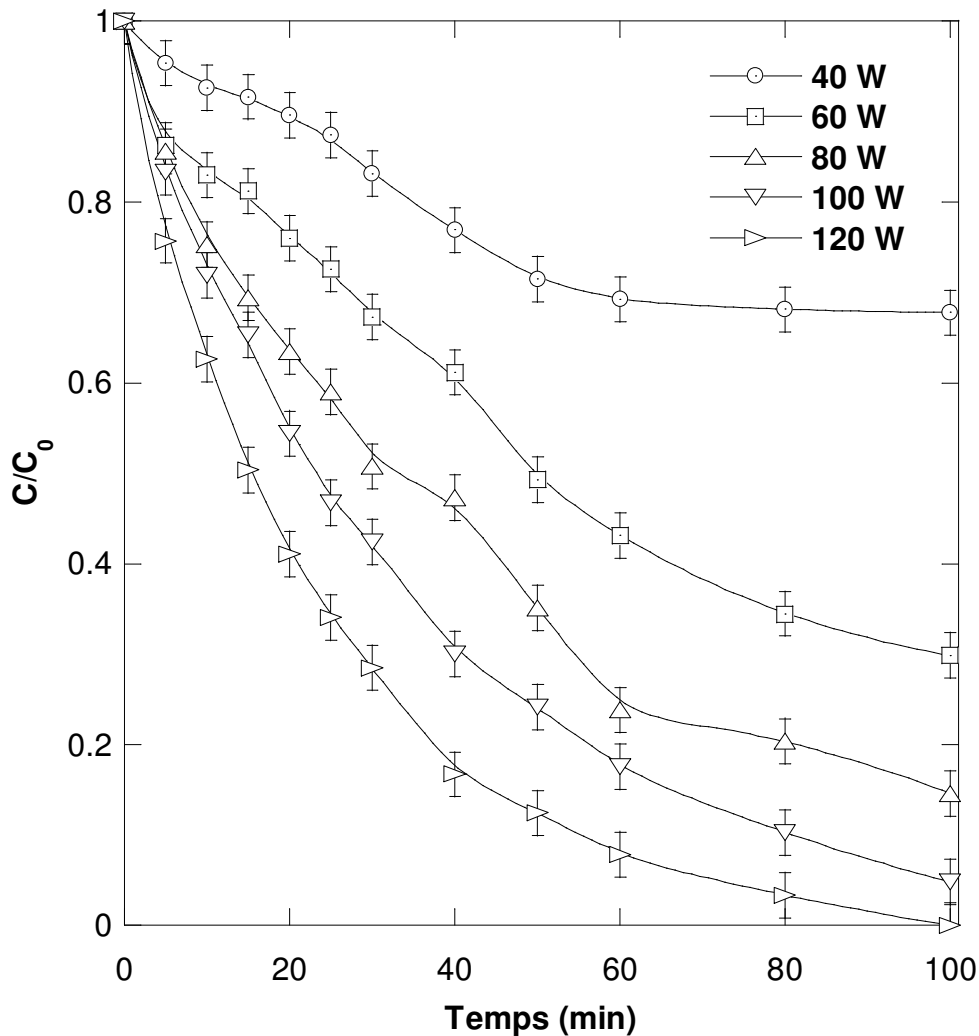


Figure VI.3 : Cinétiques de dégradation de PhE pour différentes puissances électriques (conditions : V = 200 mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, T = 25±2 °C, pH ~ 5,6, f = 600 kHz, p = 40-120 W).

Les résultats obtenus montrent une augmentation à la fois du rendement de dégradation et de la vitesse de production de H_2O_2 avec l'augmentation de la puissance appliquée. Pour une irradiation ultrasonore de 40 W, 69,2% de PhE sont restés dans la solution après 1 h de traitement, alors que des pourcentages plus faibles de 23,8% et seulement 8% sont, respectivement, mesurés à 80 et 120 W. La vitesse initiale de dégradation ainsi que la vitesse de formation de H_2O_2 augmentent linéairement avec l'augmentation de la puissance dans l'intervalle 40 - 120 W (Figure VI.4). De plus, les vitesses de formation de H_2O_2 dans l'eau sont toujours plus élevées que celles mesurées dans les solutions de PhE. Aussi, la pente de la

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

courbe de formation de H_2O_2 dans l'eau est beaucoup plus élevée que celle enregistrée dans la solution de PhE, indiquant une vitesse de génération de radicaux hydroxyles plus élevée pour des puissances plus importantes. Cependant, une plus grande partie des radicaux est piégée par les molécules de PhE, ce qui conduit à l'augmentation des vitesses de dégradation de PhE. Ferkous et al. [39] ont récemment mené une étude portant sur l'effet de la puissance sur le rendement d'une bulle unique et sur le nombre de bulles actives. Les auteurs ont utilisé les résultats numériques obtenus pour interpréter l'effet d'amplification de la puissance sur la dégradation sonochimique du colorant Bleu Noir Naphtol à diverses hautes fréquences [39]. Brièvement, des puissances plus élevées engendrent des rapports d'expansion et de compression des bulles plus élevés, ce qui entraîne une quantité plus importante de vapeur d'eau piégée et des températures plus importantes de la phase gazeuse des bulles. Ainsi, une plus grande quantité de radicaux hydroxyles pourrait être générée à l'intérieur de la bulle à partir de l'implosion de cette dernière car elle résulte principalement de la dissociation des molécules de vapeur d'eau. D'autre part, de récentes recherches expérimentales et théoriques ont montré que la gamme de variation du rayon ambiant des bulles générées par sonochimie ou par sonoluminescence dans le milieu cavitationnel est beaucoup plus importante pour des puissances plus élevées [40-42]. De plus, Labouret et Frohly [43] ont estimé la distribution de la taille des bulles dans un champ de cavitation ultrasonique (308 kHz) par la vitesse de dissipation de vide dans un liquide saturé de gaz et ont rapporté que le nombre de bulles augmente avec l'élévation des puissances électriques appliquées (dissipées en tant que pression acoustique). A partir de tous ces rapports, il est conclu que les résultats de l'augmentation de la puissance dans l'intervalle de 40 - 120 W représentent des effets sonochimiques importants au niveau des échelles microscopique et macroscopique (bulle et solution respectivement), entraînant des vitesses de dégradation de PhE plus élevées.

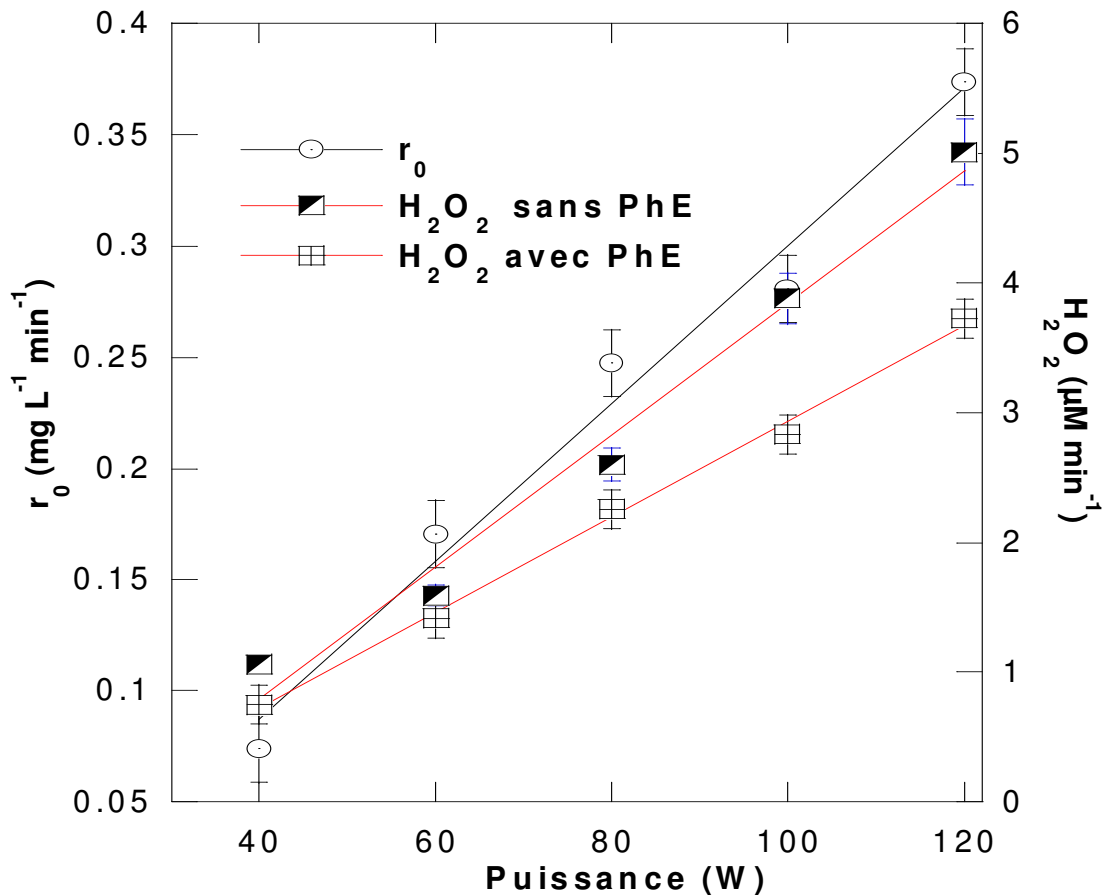


Figure VI.4 : Vitesse initiale de dégradation de PhE et vitesse de production de H_2O_2 en fonction des puissances électriques (conditions : $V = 200 \text{ mL}$, concentration initiale de PhE : 10 mg/L , $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 600 \text{ kHz}$, $p = 40 - 120 \text{ W}$).

VI.2.3. Effet de la saturation par l'azote

L'injection (barbotage) de gaz pendant l'irradiation ultrasonore est un outil courant pour améliorer le phénomène de cavitation. En effet, le choix du gaz approprié est très important, car en fonction de ses propriétés physiques l'efficacité de la dégradation peut être modifiée. L'impact relatif du gaz est testé par barbotage continu d'air ou d'azote à des débits équivalents tout en surveillant la concentration de PhE et celle de H_2O_2 . Les courbes d'évolution de la concentration de PhE en fonction du temps durant l'injection d'air ou d'azote sont présentées sur la Figure VI.5.

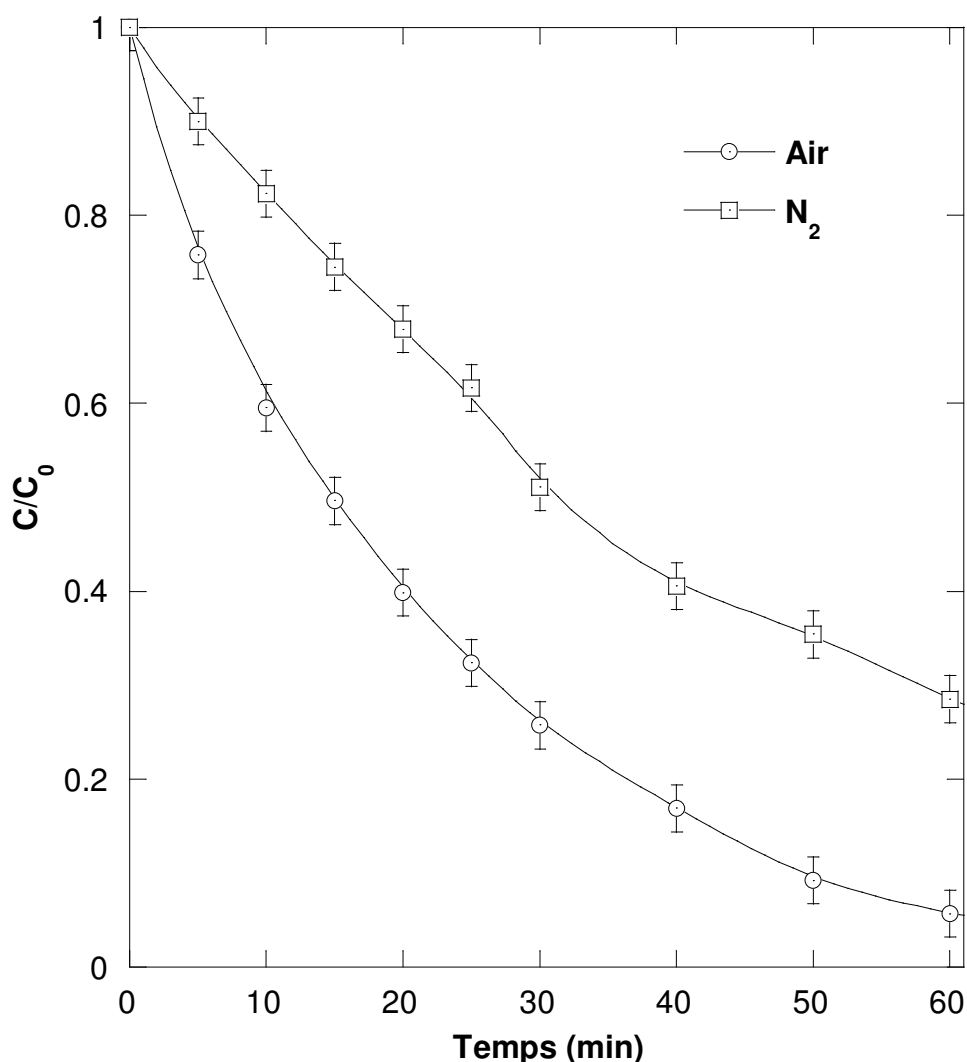
Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

Figure VI.5 : Cinétiques de dégradation de PhE pour différents gaz de saturation (conditions : $V = 200$ mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W).

L'évolution des vitesses initiales de dégradation et des vitesses de production de H_2O_2 (en présence et en absence de PhE) est présentée sur la Figure VI.6.

Les données expérimentales montrent que la vitesse de dégradation de PhE est affectée par le type de gaz. Elle est plus rapide pour des solutions barbotées par de l'air et plus lente pour ces mêmes solutions mais saturées par de l'azote. La vitesse initiale de dégradation ralentie de 2,27 fois lors de l'utilisation de N_2 par rapport à l'air.

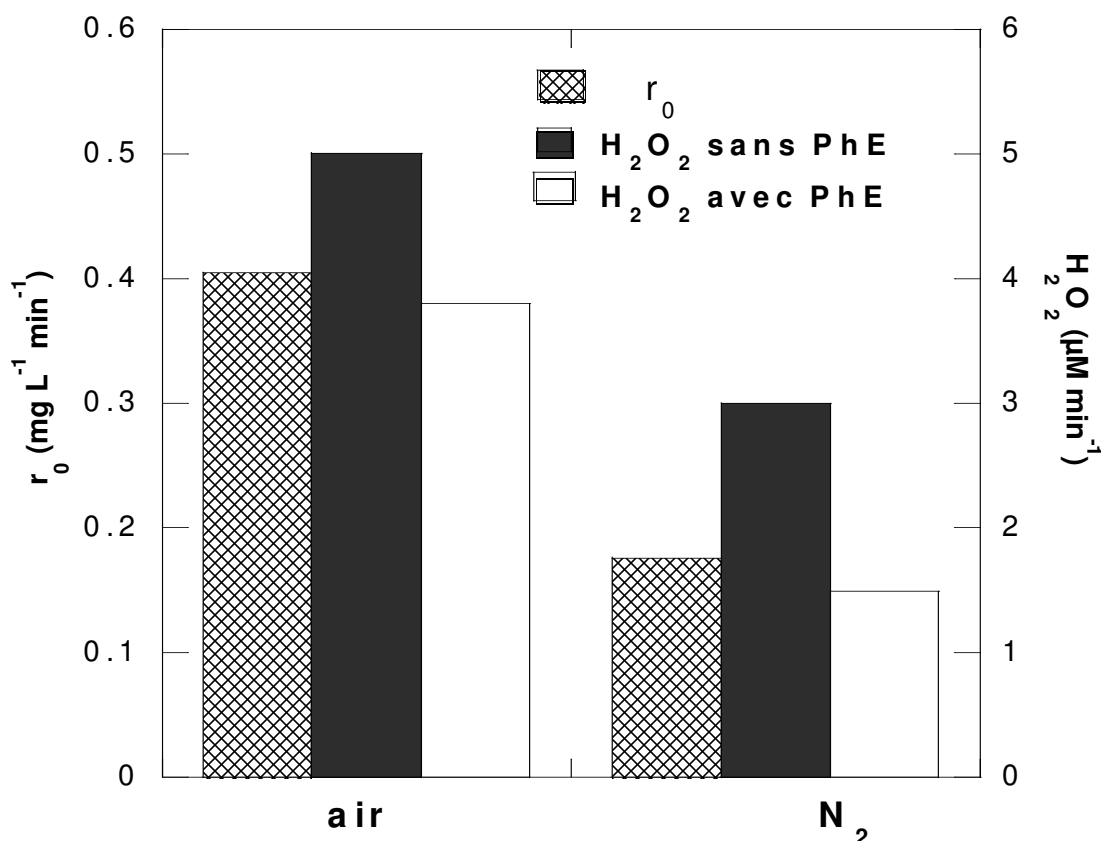


Figure VI.6 : Vitesse initiale de dégradation de PhE et vitesse de production de H_2O_2 en fonction des gaz de saturation (conditions : $V = 200 \text{ mL}$, concentration initiale de PhE : 10 mg/L , $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 5,6$, $f = 600 \text{ kHz}$, $p = 120 \text{ W}$).

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans le cas de plusieurs perturbateurs endocriniens [27, 28, 31]. Le fait que la vitesse de production de H_2O_2 soit plus élevée pour des milieux saturés par de l'air que par N_2 (Figure VI.6) indique que l'azote agit comme un inhibiteur de formation des radicaux hydroxyles dans les bulles de cavitation. L'azote a le même rapport polytropique et la même conductivité thermique que l'air ($\gamma = 1,4$, $\lambda = 0,026 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) et donc l'implosion pour les deux gaz produira la même température au sein de la bulle [44]. Par conséquent, l'effet inhibiteur de N_2 est principalement attribué à la nature des réactifs piégés dans la bulle au moment de l'effondrement ($\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans le cas de l'air et $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans le cas de N_2) et la quantité de gaz dissous dans le liquide.

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

Les simulations numériques des réactions chimiques à l'intérieur des bulles d'air et d'azote lors de l'implosion ont démontré que la vitesse de production des radicaux hydroxyles est fortement sensible à la quantité de N_2 emprisonnée dans la bulle au moment de l'effondrement. Ainsi plus la concentration de N_2 est élevée, plus la vitesse de production du radical $\cdot OH$ est faible. Ceci est attribué à la consommation du radical $\cdot OH$ par la réaction $NO + \cdot OH + M \rightleftharpoons HNO_2 + M$. Le NO est formé principalement par les réactions $N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ et $NO_2 + M \rightleftharpoons O + NO + M$ et ainsi, plus la concentration de N_2 dans la bulle est élevée, plus la teneur de NO sera importante et ceci accélérera la vitesse de consommation du radical $\cdot OH$ par la réaction $NO + \cdot OH + M \rightleftharpoons HNO_2 + M$. Ajoutant à cela la solubilité de N_2 qui est relativement plus faible que celle de l'air ($x_{air} = 1,524 \times 10^{-5}$, $x_{N_2} = 1,276 \times 10^{-5}$ [45]) et par conséquent, N_2 fournira un nombre de sites de nucléation inférieur à celui fourni par l'air, ce qui entraîne une baisse du nombre de bulles de cavitation dans le milieu réactionnel.

VI.2.4. Effet du pH initial des solutions

Dans le procédé de dégradation sonochimique, le pH de la solution affecte les propriétés physico-chimiques des contaminants cibles et leur réactivité. Dans ce travail, la dégradation de PhE (10 mg/L) à 600 kHz et 120 W est étudiée dans des solutions aérées à des pH de 2, 4, 6, 8 et 10. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI.7 qui montre clairement qu'aucun impact significatif du pH n'est observé sur la vitesse de dégradation de PhE. Par contre, la dégradation sonochimique de plusieurs PE à savoir, le bisphénol A, le 4-cumylphénol, le 17β -œstradiol, le 17α -éthinyloestradiol et le propylparabène [27, 31, 32, 46] diminue avec l'augmentation du pH initial des solutions dans l'intervalle 2-10, ceci est attribué à l'accumulation des substrats à l'interface réactive de la bulle dans des conditions acides où la plupart des perturbateurs endocriniens mentionnés existent sous forme protonée ($pH < pK_a$). Cependant, dans le cas où $pH > pK_a$ l'état chargé des substrats déplace la zone de réaction au sein de la solution où seulement $\sim 10\%$ des radicaux hydroxyles formés dans les bulles de cavitation peuvent atteindre cette zone [47].

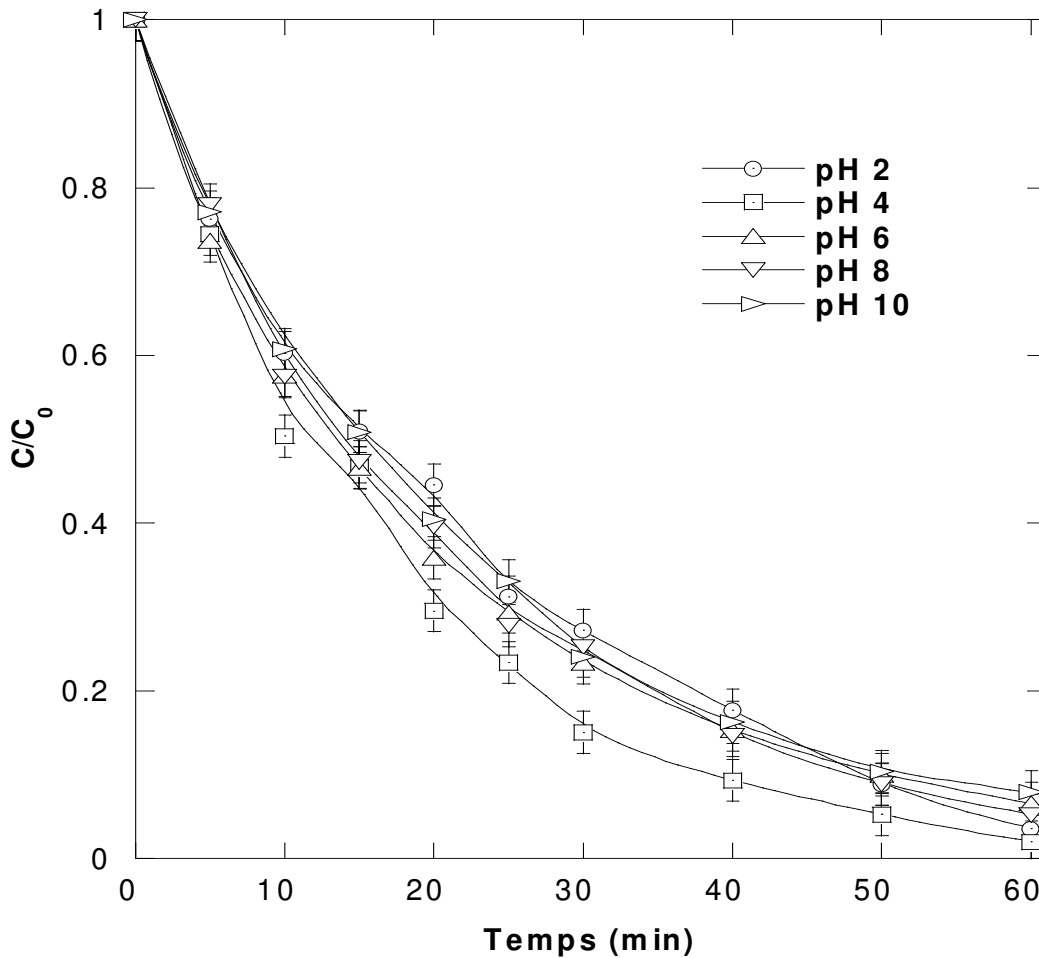


Figure VI.7 : Cinétiques de dégradation de PhE pour diverses valeurs de pH initial des solutions (conditions : $V = 200$ mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, pH 2-10, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W).

Le PhE a une constante de dissociation de ($pK_a = 15,1$, Tableau 1, chapitre V). Cela signifie que pendant les expériences effectuées à différentes valeurs de pH initial, le PhE est toujours sous sa forme protonée, donc le pH initial de la solution (dans la gamme 2-10) a un effet insignifiant sur la dégradation sonochimique du substrat, comme le montre la Figure VI.7. Guzman-Duque [35] a rapporté un résultat similaire lors de la dégradation du Cristal Violet ($pK_a = 0,8$) à 800 kHz, dans lequel le colorant existe principalement sous sa forme cationique pour des valeurs de pH variant dans la gamme 3-9.

VI.2.5. Effet de la température des solutions

La dégradation de PhE (10 mg/L) ainsi que le dosage de H₂O₂ à 600 kHz et 120 W sont étudiés dans des solutions aérées pour quatre températures différentes (15, 25, 35 et 45°C), les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures VI.8 et VI.9. De même que l'effet du pH, l'élévation de la température du liquide de 15 à 45°C n'a pratiquement aucun effet significatif sur la vitesse de dégradation de PhE.

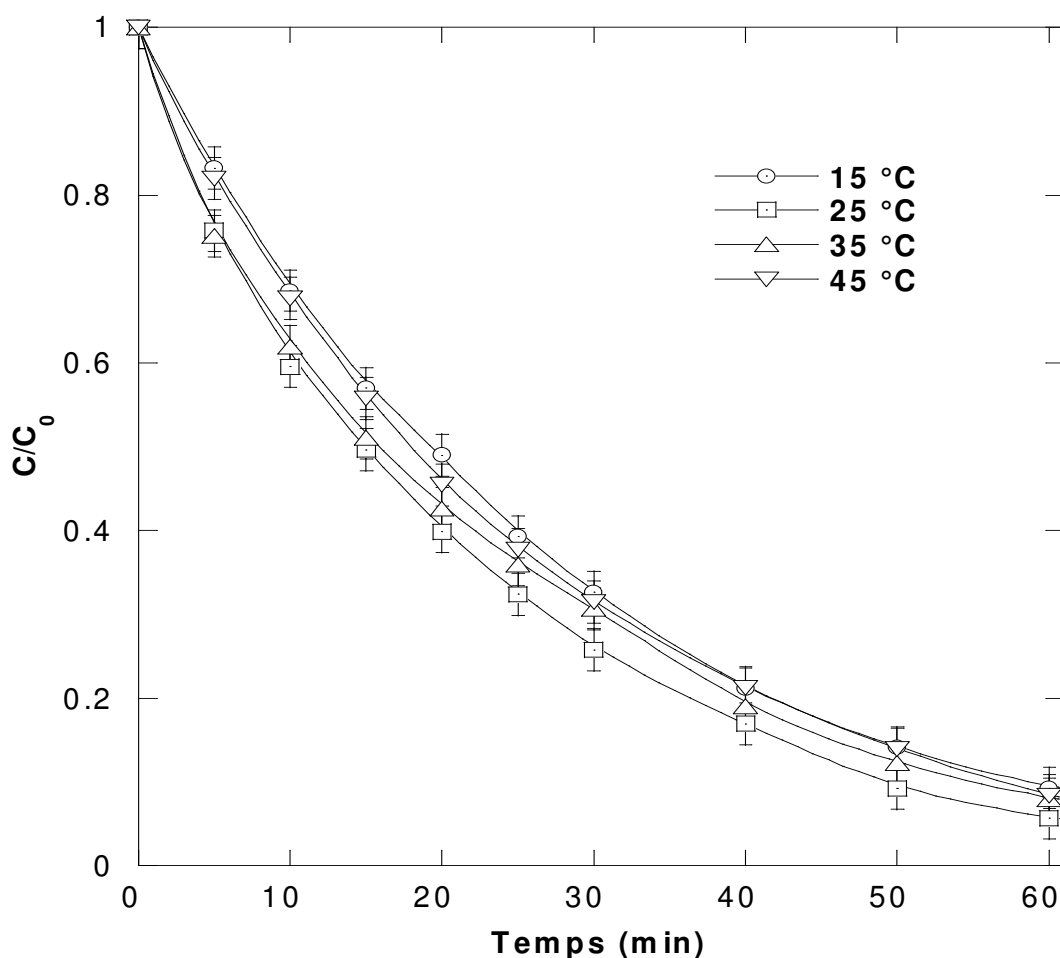


Figure VI.8 : Cinétiques de dégradation de PhE pour différentes températures (conditions : V = 200 mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, T = 15- 45 °C, pH ~ 5,6, f = 600 kHz, p = 120 W).

D'un autre côté, la vitesse de production de H₂O₂ dans l'eau pure augmente avec l'augmentation de la température de 15 à 25°C puis diminue à 35°C (Figure VI.9), montrant un optimum à ~30°C pour la production sonochimique des radicaux hydroxyles. En présence de PhE, des vitesses de production de H₂O₂ plus faibles sont obtenues également avec un optimum à

Chapitre VI

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

environ 30°C (Figure VI.9). Ainsi, la vitesse de dégradation sonochimique et l'analyse de H₂O₂ montrent une tendance différente, qui peut être attribuée aux raisons suivantes : la hausse de la température du liquide pourrait augmenter considérablement le nombre de bulles actives mais elle peut, simultanément, entraîner une diminution significative du rendement d'une bulle unique (voir la confirmation quantitative pour les deux cas dans la référence [48]).

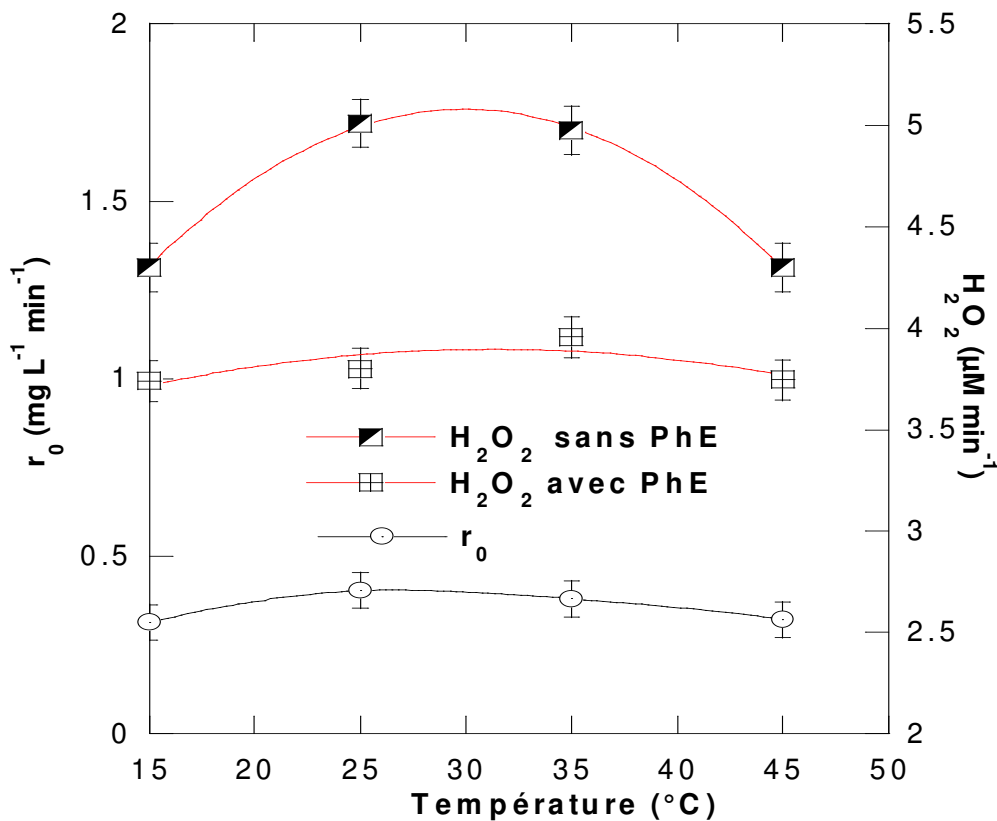


Figure VI.9 : Vitesse initiale de dégradation de PhE et la vitesse de formation de H₂O₂ en fonction des températures des solutions (conditions : V = 200 mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, T = 15- 45 °C, pH ~ 5,6, f = 600 kHz, p = 120 W).

La compétition entre ces deux paramètres en ce qui concerne la température du liquide pourrait conduire à une température optimale pour la production des radicaux hydroxyles, comme celle obtenue pour la production de H₂O₂ dans le cas de l'eau pure (Figure VI.9). Cependant, la réactivité chimique siège toujours au niveau de la région interfaciale des

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

bulles acoustiques et, par conséquent, le processus de dégradation sera affecté principalement si le polluant est hydrophobe, ce qui implique que les molécules seront soumises à un flux élevé de $\cdot\text{OH}$ résultant de la montée de la température du liquide de 15 à 30° C. Le fait que la température du liquide dans l'intervalle 15 - 45°C n'a pratiquement aucun impact sur la vitesse initiale de dégradation, signifie que le PhE à 10 mg/L, se dégrade principalement dans la solution environnante loin de la région réactive interfaciale, ce qui en fait de PhE un composé hydrophile qui ne sera pas affecté par l'effet bénéfique de l'élévation de la température du liquide.

VI.2.6. Effet de la combinaison des ultrasons et de l'irradiation ultraviolette

La principale faiblesse du traitement par ultrasons (US) est sa faible efficacité de dégradation vis-à-vis des polluants organiques hydrophiles non volatils due à la faible proportion de radicaux hydroxyles atteignant cette zone. Pour surmonter ce problème, plusieurs recherches ont tenté d'assister le traitement sonochimique par irradiation UV, principalement à 254 nm, et une importante amélioration de la vitesse de dégradation du phénol et du 4-chlorophénol a été observée [49,50]. Les auteurs [49,50] ont utilisé une lampe UV partiellement immergée dans la solution et ont attribué l'amélioration apportée par la combinaison US/UV à l'association de trois processus oxydatifs différents : action photochimique directe, sonochimie haute fréquence et réaction avec l'ozone (produit par l'irradiation UV de l'air). D'autre part, Wu et al. [51] ont rapporté que la combinaison des ultrasons (20 kHz) et de la photochimie améliorerait peu l'élimination des contaminants cibles, néanmoins un plus important accroissement a été observé au niveau de la minéralisation et l'oxydation de la solution (abattement du COT et de la DCO). Le même constat a été rapporté par Torres et al. [52] pour la dégradation photo-sonochimique du Bisphénol A par irradiation ultrasonore à 300 kHz.

Dans cette étude, l'effet d'association des ultrasons (600 kHz, 120 W) et de l'irradiation UV (lampe totalement immergée dans la solution) sur la

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

dégradation et l'oxydation de PhE (10 mg/L) est examinée dans des solutions aérées à pH naturel et à 25°C. La Figure VI.10 montre les évolutions avec le temps de C/C_0 et DCO/DCO_0 sous UV seul, US seul et combinaison US/UV. On remarque qu'il n'y a pas de différence entre le traitement combiné et celui de chaque processus opérant individuellement vis-à-vis de l'élimination de PhE (l'insertion sur la Figure VI.10). Toutefois, l'oxydation de la matière organique enregistre une amélioration significative, ce qui est en bon accord avec les résultats de Torres et al. [52] et Wu et al. [51].

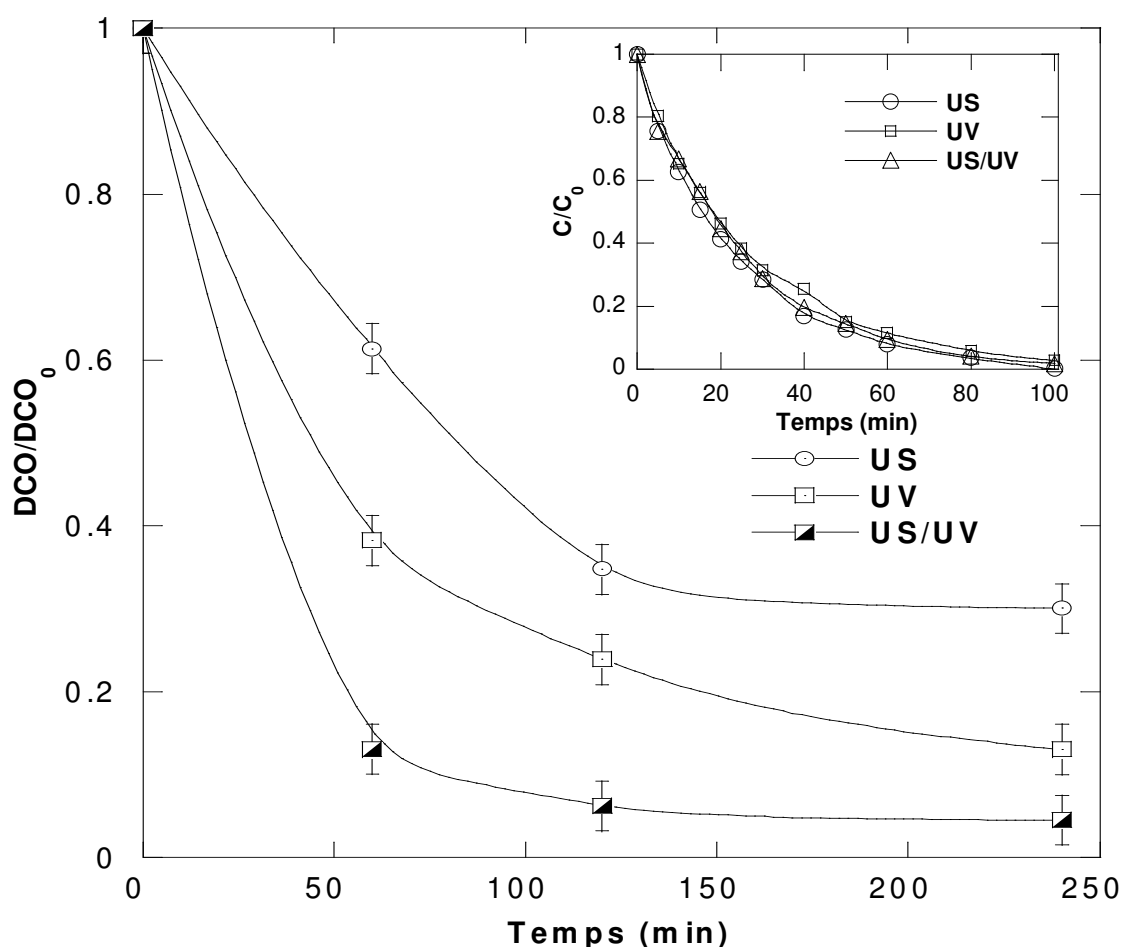


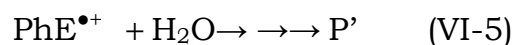
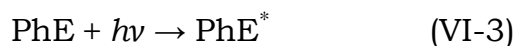
Figure VI.10 : Dégradation de PhE et abattement de la DCO en fonction du temps durant le traitement par UV et US séparés et combinés (conditions : $V = 200$ mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, $T = 25 \pm 2$ °C, $pH \sim 5,6$, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W, intensité des UV : 15 mW/cm²).

Chapitre VI

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

Après 60 minutes de traitement, 70% de la DCO₀ sont éliminés en utilisant le système US/UV, alors que 65% sont éliminés avec les UV seuls et seulement 38% avec les US seuls. Après 120 min de traitement, les degrés d'oxydation augmentent jusqu'à 94% pour le système US/UV, 76% pour les UV et 65% pour US seuls.

L'irradiation UV peut induire une dégradation de PhE par photo-décomposition ou photo-oxydation (réactions VI-3-VI-5):



Dans les conditions de cette étude, ce processus montre une élimination significative de la DCO. D'autre part, les ultrasons, qui éliminent le PhE en 100 min, montrent un abattement limité de la DCO dû au fait que les sous-produits de dégradation de PhE sont hautement hydrophiles et restent dans la solution loin de la région interfaciale réactive des bulles. Cependant, l'accroissement observé du taux d'abattement de la DCO lors de la combinaison du traitement ultrasonore avec l'irradiation UV peut résulter de la photo-décomposition à 254 nm du peroxyde d'hydrogène produit par ultrasons. À cette longueur d'onde, H₂O₂ absorbe le rayonnement avec un coefficient d'absorption molaire de 18,6 L/mol cm. Il se décompose avec un rendement quantique de 0,98, générant un radical •OH (réaction VI.6) [52].



En effet, la combinaison de l'irradiation UV avec des ultrasons maintient le peroxyde d'hydrogène à un niveau faible (Figure VI.11). Ainsi, les radicaux •OH supplémentaires générés au sein de la solution réagissent principalement avec les sous-produits hydrophiles de PhE, ce qui entraîne un degré d'oxydation plus élevé de la matière organique.

**Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur
endocrinien PhE en milieu aqueux**

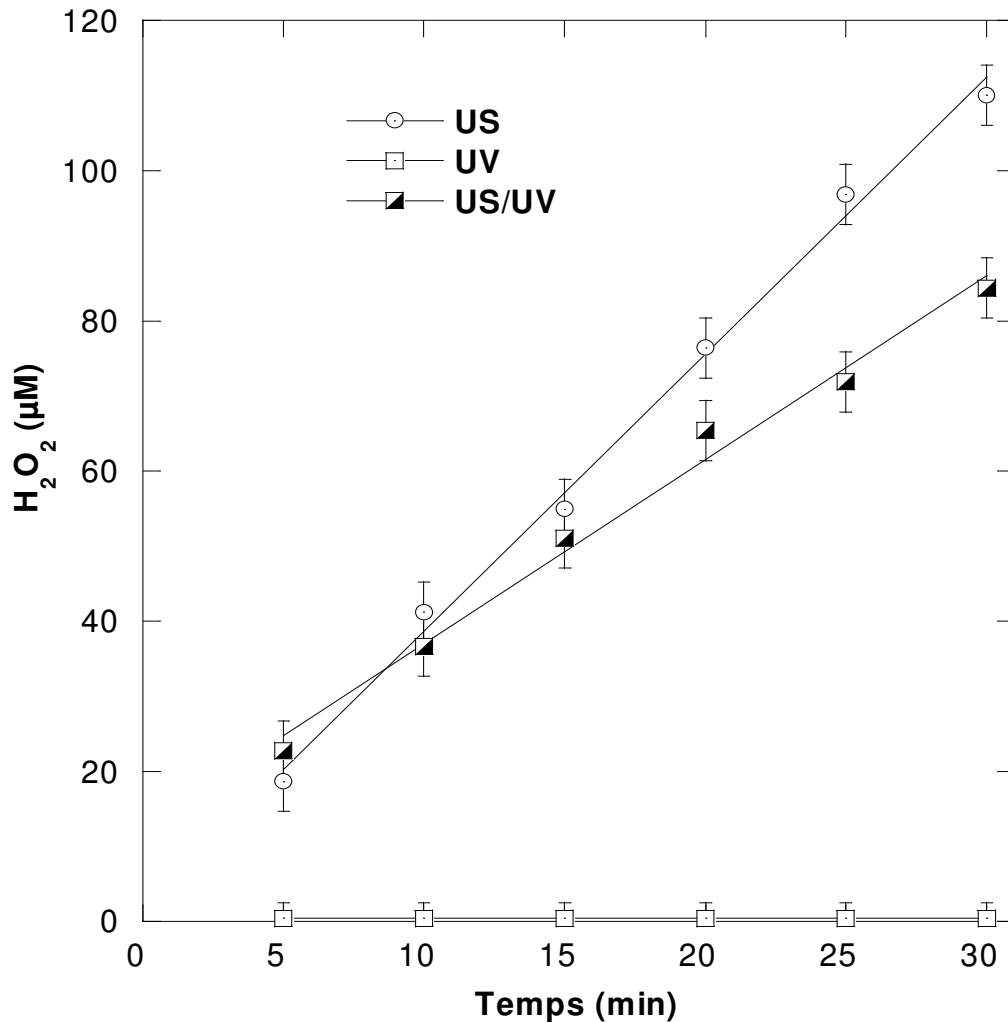


Figure V.11 : Évolution de H_2O_2 généré par photolyse (UV), sonolyse (US) et photosonolyse (US/UV) appliqués à des solutions de PhE (conditions : $V = 200$ mL, concentration initiale de PhE : 10 mg/L, $T = 25$ °C, $pH \sim 5,6$, $f = 600$ kHz, $p = 120$ W, intensité des UV : 15 mW/cm²).

Conclusion

L'élimination du 2-phénoxyéthanol (PhE) de l'eau a été effectuée par irradiation ultrasonore à 600 kHz. Le PhE peut être éliminé de la phase aqueuse en utilisant cette technique, qui est jugée potentiellement efficace pour abaisser la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution. L'effet des ultrasons est plus efficace pour de plus importantes puissances appliquées avec injection d'air dans le milieu. Malgré que la combinaison des ultrasons avec l'irradiation UV n'apporte pas d'amélioration significative à la

Chapitre VI

Dégradation sonochimique et photo-sonochimique du perturbateur endocrinien PhE en milieu aqueux

cinétique d'élimination de PhE, néanmoins elle accroît le degré d'oxydation de la matière organique (élimination de la DCO) due à la génération de quantités supplémentaires de radicaux hydroxyles dans la solution par la décomposition de H₂O₂ généré acoustiquement par action des UV. Cette combinaison pourrait être une technique alternative pour surmonter la faiblesse du traitement sonochimique vis-à-vis de la dégradation des composés hydrophiles tel que le PhE.

Références bibliographiques

- [1] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Rocca, G. Lofrano, A. Nikolaou, et al., Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination* 215 (2007) 166–176.
- [2] G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated water of louisiana, USA and Otario, Canada, *Science of the Total Environment* 311 (2003) 135–149.
- [3] US Environmental Protection Agency, Removal of endocrine disruptor chemicals using water treatment processes, Washington DC, n.d.
- [4] M. Auirol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, R.Y. Surampalli, Endocrine disrupting compounds removal from wasrewater: a new challenge, *Science of the Total Environment* 41 (2006) 525–539.
- [5] US Environmental Protection Agency, No Title, (n.d.).
- [6] PubChem Datasheet of 2-Phynoxyethanol., [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-phenoxyethanol](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-phenoxyethanol#section=Top) #section=Top, n.d.
- [7] J. Scognamiglio, Fragnrance material review on 2-phenoxyethanol, *Food and Chemical Toxicology* 50 (2012) S244–S255.
- [8] J.A. Troutman, D.L. Rick, S.B. Stuard, J. Fisher, M.J. Bartels, Development of a physiologically-based pharmacokinetic model of 2-phenoxyethanol and its metabolite phenoxyacetic acid in rats and humans to address toxicokinetic uncertainty in risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 73 (2015) 530–543.
- [9] A.C. Johnson, J.P. Simpter, Removal of endocrine desrupting chemicals in activated sludge treatment works, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 4697–4703.

- [10] N. Cicek, J.P. Franco, M.T. Suidan, V. Urbain, J. Manem, Characterization and comparaison of a membrane bioreactor and conventional activated sludge system in the treatment of wastewater containing high molecular weight compounds, *Water Environment Research* 71 (1999) 64–70.
- [11] T.K. Lau, W. Chu, N. Graham, Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes, *Water Research* 41 (2007) 765–774.
- [12] R. Thiruvengkatachari, T.O. Kwon, J.C. Jun, S. Balaji, M. Matheswaran, I.S. Moon, Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA), *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 308–314.
- [13] D. Zhou, F. Wu, N. Deng, W. Xiang, Photooxidation of bisphenol a (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts, *Water Research* 38 (2004) 4107–4116.
- [14] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 631–642.
- [15] I. Gültekin, N.H. Ince, Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 816–832.
- [16] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater : A short review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311–330.
- [17] F.J. Real, F.J. Benitez, J.L. Acero, G. Roldan, F. Casas, Elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate, and 2-phenoxyethanol in ultrapure water and secondary

- effluents by photolytic and radicalary pathways, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 16209–16215.
- [18] S. Merouani, O. Hamdaoui, Computational and experimental sonochemistry, *Process Engineering Journal* 1 (2017) 10–18.
- [19] Y.T. Didenko, W.B. McNamara, K.S. Suslick, Hot spot conditions during cavitation in water, *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 5817–5818.
- [20] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{H}$ by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537–3539.
- [21] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681–4715.
- [22] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries : KI oxidation, Fricke reaction and H_2O_2 production, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 1007–1014.
- [23] 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.
- [24] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry : on a “black art,” *Ultrasonics* 30 (1992) 40–42.
- [25] O. Thomas, N. Mazas, La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués, *Analisis* 14 (1986) 300–302.
- [26] F. Méndez-arriaga, J. Gimenez, S. Esplugas, Photolysis and TiO_2 Photocatalytic treatment of naproxen: degradation , mineralization , intermediates and toxicity, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11 (2008) 436–445.

- [27] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 943–950.
- [28] 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.
- [29] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Petrier, Effect of mineral and organic matrices on sonochemical degradation of 4-isopropylphenol at low concentrations, *Separation Science and Technology* 45 (2010) 1587–1594.
- [30] N.H. Ince, I. Gültekin, G. Tezcanli-Güyer, Sonochemical destruction of nonylphenol: Effects of pH and hydroxyl radical scavengers, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 739–743.
- [31] O. Ifelebuegu, J. Onubogu, E. Joyce, T. Mason, Sonochemical degradation of endocrine disrupting chemicals 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in water and wastewater, *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (2014) 1–8.
- [32] S. Boutemedjet, O. Hamdaoui, S. Merouani, C. Pétrier, Sonochemical degradation of endocrine disruptor propylparaben in pure water, natural water, and seawater, *Desalination and Water Treatment* 3994 (2016) 1–11.
- [33] E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo-Aguirre, R.A. Torres-Palma, Sonochemical degradation of the pharmaceutical fluoxetine : Effect of parameters, organic and inorganic additives and combination with a biological system, *Science of the Total Environment* 524–525 (2015) 354–360.
- [34] A. Tauber, G. Mark, H.P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2 (1999) 1129–1136.

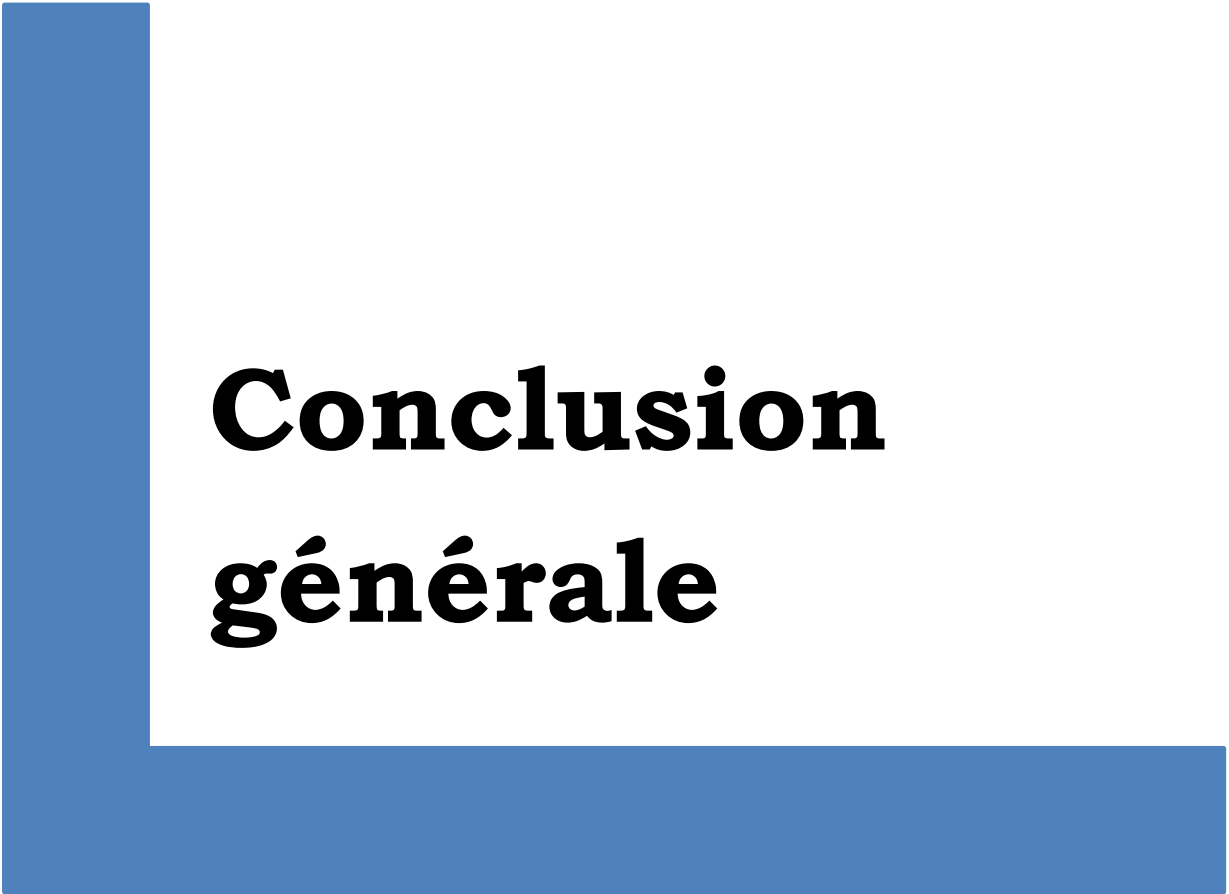
- [35] F. Guzman-Duque, C. Pétrier, C. Pulgarin, G. Penñuela, R.A. Torres-Palma, Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 440–446.
- [36] F. Méndez-Arriaga, R.A.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, et al., Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Research* 42 (2008) 4243–4248.
- [37] O. Hamdaoui, H. Ferkous, S. Merouani, Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz : Effects of salts, complex matrices and persulfate, *Journal of Water Process Engineering* 9 (2016) 67–77.
- [38] 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.
- [39] H. Ferkous, S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Comprehensive experimental and numerical investigations of the effect of frequency and acoustic intensity on the sonolytic degradation of naphthol blue black in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 26 (2015) 30–39.
- [40] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Physical Review Letters* 102 (2009) 1–4.
- [41] K. Yasui, Y. Iida, T. Tuziuti, T. Kozuka, A. Towata, Strongly interacting bubbles under an ultrasonic horn, *Physical Review E* (2008) 1–10.
- [42] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles-Theoretical study, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 815–819.
- [43] S. Labouret, J. Frohly, Bubble size distribution estimation via void rate dissipation in gas saturated liquid. Application to ultrasonic cavitation

- bubble field, *The European Physical Journal Applied Physics* 19 (2002) 39–54.
- [44] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Sensitivity of free radicals production in acoustically driven bubble to the ultrasonic frequency and nature of dissolved gases, *Ultrasonics Sonochemistry* 22 (2015) 41–50.
- [45] P.G.T. Fogg, W. Gerrard, *Solubility of gases in liquids*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 1993.
- [46] I. Gültekin, N.H. Ince, Ultrasonic destruction of bisphenol-A: The operating parameters, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 524–529.
- [47] A. Henglein, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 2 (1995) 115–121.
- [48] S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, Ultrasonics sonochemistry experimental and numerical investigation of the effect of liquid temperature on the sonolytic degradation of some organic dyes in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 28 (2016) 382–392.
- [49] E. Naffrechoux, S. Chanoux, C. Pétrier, J. Suptil, Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 255–259.
- [50] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981–987.
- [51] C. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang, Photosonochemical degradation of phenol in water, *Water Research* 35 (2001) 3927–3933.
- [52] R. a Torres, C. Petrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-uv-iron(II) treatment, *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 297–302.
- [53] S.H. Yalkowsky, Y. He, P. Jain, *Handbook of aqueous solubility Data*, Second edition, RC Press, Boca Raton, 2010.

Chapitre VI

Références bibliographiques

- [54] D.C. Co, The glycol ethers handbook, Dow Chem Co, Midland, MI, 1990.
- [55] SRI International, 2000 Directory of Chemical producers - United States, Menlo Park, 2000.
- [56] E.P. Serjeant, D. B., Ionisation constants of Organic acids in aqueous solution. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), IUPAC Chem, Pergamon Press, Inc., New York, 1979.



Conclusion générale

Conclusion générale

Le procédé sonochimique utilisant des ultrasons à haute fréquence (300 kHz et 600 kHz) offre une alternative intéressante aux procédés classiques pour la dégradation du colorant Basic Red 29 (BR29) et du perturbateur endocrinien 2-phénoxyéthanol (PhE) en solutions aqueuses.

Les résultats obtenus lors de la dégradation du colorant BR29 montrent que les tests de piégeage du radical HO• par l'alcool tert-butylique et le glucose ont révélé que le radical HO• est responsable de la dégradation de BR29. La vitesse de production du radical HO• a été estimée à 8,76 mM/min à 300 kHz et 3,2 W/cm². La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BR29 dans la gamme 5–200 mg/L. La dégradation la plus rapide s'est produite à un pH initial de 3,0. La dégradation sonochimique est plus efficace aux puissances les plus élevées. La vitesse de dégradation est plus rapide dans les matrices naturelles comparativement à l'eau désionisée. Le meilleur rendement d'élimination a été observé dans l'eau naturelle, suivie par l'eau de rivière et ensuite l'eau de mer. De faibles degrés de minéralisation et d'oxydation ont été obtenus avec les ultrasons seuls (~ 7% de COT et ~ 20% de DCO). Le procédé sono-Fenton a augmenté l'élimination du COT à 50% et l'élimination de la DCO à 83% en seulement 1 h de traitement. L'ajout de TiO₂ au système US/Fe²⁺ améliore d'avantage la minéralisation en augmentant le nombre de bulles, ce qui implique la production de quantités supplémentaires de •OH et H₂O₂. La minéralisation a augmenté de 5% avec les ultrasons seuls à 35% avec US/Fe²⁺ et 64% avec US/Fe²⁺/TiO₂ après 30 min de traitement, et de 10% avec US seuls à 51% et 81% avec respectivement US/Fe²⁺ et US/Fe²⁺/TiO₂ après 60 min de dégradation. Le traitement combiné US/Fe²⁺/TiO₂ semble être un procédé innovant pour la minéralisation des contaminants organiques dans l'eau.

Les expériences menées lors de l'élimination du perturbateur endocrinien PhE en solutions aqueuses ont montré que la zone de réaction et le mécanisme d'oxydation sont explorés en utilisant deux substrats organiques (2-propanol, Triton X-100) qui réagissent à différentes zones en

Conclusion générale

raison de leurs volatilités différentes. Cette procédure a permis de démontrer que l'interface des bulles de cavitation est la zone de dégradation dominante et que le radical hydroxyle qui diffuse à partir de la bulle est la principale espèce impliquée dans la dégradation de PhE. Des données supplémentaires sur la zone de réaction sont fournies avec l'ajout de saccharose en tant que sonde de dégradation au sein de la solution. Le saccharose à fortes doses inhibe marginalement la dégradation de PhE, ce qui prouve que quelques réactions de dégradation peuvent avoir lieu dans la phase liquide. En tenant compte du mécanisme de type Langmuir, il est suggéré que la région interfaciale des bulles de cavitation est la zone principale de réaction pour une large gamme de concentrations initiales de PhE. L'effet des ultrasons est plus efficace pour de plus importantes puissances appliquées avec injection d'air dans le milieu. D'autre part, malgré que la combinaison des ultrasons avec l'irradiation UV n'apporte pas d'amélioration significative à la cinétique d'élimination de PhE, elle accroît le degré d'oxydation de la matière organique (élimination de la DCO) du fait de la génération de quantités supplémentaires de radicaux hydroxyles dans la solution via la décomposition de H_2O_2 généré acoustiquement par action des UV. Cette combinaison pourrait être une technique alternative pour surmonter la faiblesse du traitement sonochimique vis-à-vis de la dégradation des composés hydrophiles tel que le PhE.

Cette étude a montré que la dégradation sonochimique des deux polluants utilisés est une méthode non sélective très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes conventionnelles. Malgré le nombre de résultats obtenus, la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite de ces travaux et ouvre d'autres perspectives telles que :

- ✓ Explication des mécanismes réactionnels se déroulant lors de la dégradation ;
- ✓ Identification des sous-produits de dégradation ;
- ✓ Étude des effets d'autres paramètres opératoires ;
- ✓ Tester la dégradation en utilisant des matrices réelles notamment pour le PhE ;
- ✓ Passer à l'échelle pilote.



ANNEXE

Sonochemical degradation of Basic Red 29 in aqueous media

Zineb BOUTAMINE¹, Slimane MEROUANI^{1,2,*}, Oualid HAMDAOUI¹

¹Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar-Annaba University, Annaba, Algeria

²Laboratory of Environmental Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, Constantine, Algeria

Received: 19.03.2016

Accepted/Published Online: 31.07.2016

Final Version: 22.02.2017

Abstract: In this work, the degradation of Basic Red 29 (BR29), an azo dye, was investigated using a high-frequency ultrasonic reactor (300 kHz). The influence of several parameters such as initial substrate concentration (5–200 mg L⁻¹), pH (3–10.1), ultrasonic power (20–80 W), and nature of the dissolved gas (Ar, air, and N₂) on the degradation of BR29 was assessed. Additionally, the impact of natural matrices (seawater and natural and river waters) on the degradation rate of BR29 was clarified. Degradation experiments with radical scavengers, tert-butyl alcohol and glucose, showed that BR29 degraded mainly through HO• radical attack at the gas/liquid interface of the cavitation bubbles. The degradation of the dye was strongly sensitive to the operational conditions. The natural matrices enhanced the degradation of the dye. Ultrasonic mineralization and oxidation of the dye solution was significantly enhanced by addition of a low quantity of Fe²⁺ (15 mg L⁻¹).

Key words: Ultrasonic degradation, Basic Red 29, HO• radical, natural matrices, mineralization

1. Introduction

The textile dyeing industry consumes large quantities of water and produces large volumes of wastewater from different steps in the dyeing and finishing processes.¹ Wastewater from printing and dyeing units is often rich in color, containing residues of reactive dyes and chemicals, such as complex components, with high chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD) concentrations as well as more hard-degradation materials.¹ The toxic effects of dyestuffs from industrial establishments on the general public are widely accepted. Discharged wastewater from the textile industry under uncontrolled and unsuitable conditions is causing significant environmental problems. The importance of pollution control and treatment is undoubtedly a key factor in the human future. If a textile mill discharges wastewater into the local environment without any treatment, it will have a serious impact on natural water bodies and land in the surrounding area. High values of COD and BOD₅, the presence of particulate matter and sediments, and oil and grease in the effluent cause depletion of dissolved oxygen, which has an adverse effect on the aquatic ecological system.^{2,3} Azo dyes are substances commonly used in textile, cosmetic, pharmaceutical, pulp and paper, food, and other industries and are characterized by the –N=N– group bearing aromatic rings.⁴ Their production is more than 1 × 10⁶ t/year in the world, making them the largest group of synthetic colorants.³ During dyeing processes, about 10%–25% of this huge amount of azo dyes ends up in wastewaters.⁴ The presence of these chemicals in wastewater presents

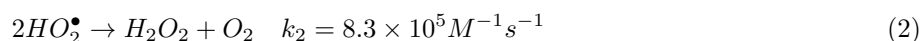
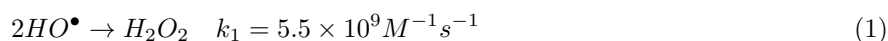
*Correspondence: s.merouani@yahoo.fr

a potential human health risk as some of them have been shown to be carcinogenic.^{5,6} Thus, efficient treatment of dye wastewater before its discharge is an international requirement.

In the past several decades, many techniques have been developed to find an economic way to treat textile dyeing wastewater, including physicochemical (flotation, coagulation-flocculation-sedimentation, adsorption, and membrane separation processes), biological (aerobic and anaerobic methods), and other technologies.⁷ However, physicochemical treatments are separation techniques that only transfer the pollutants from one phase to another phase. Biological methods present the disadvantages of low biotransformation kinetics, the formation of sludge, and nonresistance to some refractory dyes.^{8–10} Recent developments in the domain of wastewater treatment have led to an improvement in oxidative degradation procedures for recalcitrant organic compounds dissolved or dispersed in aquatic media, in applying advanced oxidation processes (AOPs).^{11–13}

AOPs can be broadly defined as aqueous phase oxidation methods based on the intermediacy of highly reactive species such as hydroxyl radicals ($\text{HO}\bullet$). Thanks to its high standard reduction potential of 2.8 V vs. NHE,¹⁴ these radicals are able to oxidize, with rate constants usually on the order of 10^6 to 10^9 mol L⁻¹ s⁻¹,¹⁵ and mineralize partially or totally almost all organic compounds to carbon dioxide and water. The most commonly applied AOPs range from Fenton's oxidation and ozone to ultraviolet (UV) light, photocatalysis, UV/H₂O₂, and a combination of these processes.^{12,13,16}

A new way for generating hydroxyl radicals is the application of high-power ultrasound.^{17,18} The passage of ultrasound irradiation with frequency in the range of 20–1000 kHz through liquid induces the so-called acoustic cavitation, which is the formation, growth, and implosive collapse of microbubbles containing dissolved gases and water vapor.¹⁹ Practically, all chemical and physical effects of ultrasound in an aqueous solution originate from this phenomenon.¹⁹ The rapid collapse (several nano- or microseconds) of cavitation bubbles is nearly adiabatic, rendering each individual bubble a microreactor, inside which temperatures of the order of 5000 K and pressures of about 1000 atm have been shown to exist.²⁰ As a result, water vapor entrapped inside a bubble is dissociated into $\text{H}\bullet$ and $\text{HO}\bullet$ radicals, and with other species present, various other reactive entities such as $\text{HO}_2\bullet$ and O may form.^{21,22} Parallel reaction pathways exist where volatile solutes may evaporate into the bubble and be pyrolyzed by the high core temperatures.²³ The radical species produced can recombine, react with other gaseous species present in the gas phase, or diffuse into the bulk liquid surrounding the bubble.²³ Reactions involving free radicals can occur within the collapsing bubble, at the liquid interface, and in the surrounding liquid.²³ Accordingly, the sonochemical degradation of an organic compound can occur in gas-phase pyrolysis and oxidation for volatile substrates and by reaction with $\text{HO}\bullet$ radicals at the bubble/liquid interface and in the aqueous phase for nonvolatile substrates.²⁴ In the absence of solutes in the solution, the primary active species of sonolysis mostly recombine at the bubble solution interface to form hydrogen peroxide (Eqs. (1) and (2)).²⁴ Cavitation bubbles due to the very high temperatures generated at the final stages of bubble collapse emit light that is known as sonoluminescence.²⁵



In spite of the frequent use of ultrasound for the degradation of organic compounds, no data have been given for the degradation of Basic Red 29 (BR29) azo dye using high-frequency ultrasound. BR29 can be regarded as a model substrate that represents all kinds of dyes because all organic dyes are characterized by a chromophore

group and at least one aromatic derivative ring. The chromophore group has an absorption band in the visible region and the aromatic derivative range band is located in the UV region. These two characteristic bands are very reactive toward hydroxyl radical attack.²⁶ Consequently, the purpose of this research is to assess the degradation of BR29, a mono azo dye, by application of high-frequency ultrasonic waves (300 kHz). This frequency was reputed to be the best for the degradation of nonvolatile organic contaminants.²⁷ The influence of several operating parameters (initial dye concentration, pH, power, and the nature of dissolved gas) on the degradation rate was clarified. Additionally, to evaluate the potential of ultrasound at 300 kHz towards the treatment of real wastewaters, the degradation of the dye was assessed in complex matrices such as seawater and natural and river waters. Finally, the mineralization and oxidation of the dye solution was examined and an improvement method was proposed and proven.

1.1. Single bubble sonochemistry model

For proving the formation of free radicals during the collapse of acoustic cavitation bubbles in liquid water and hence estimating their concentrations, a mathematical algorithm based on a single bubble sonochemistry model was employed. This model, which combines a dynamic equation for an osculating bubble in aerated water under the action of an ultrasound wave with chemical kinetics consisting of 73 reversible chemical reactions occurring in the bubble during its strong collapse, was well described in our previous reports.^{28–31}

2. Results and discussion

2.1. UV-Vis spectra during the ultrasonic treatment of BR29

Figure 1 shows the evolution of the UV-Vis spectrum recorded prior to and during the ultrasonic treatment at 300 kHz and 80 W of an aqueous solution of BR29 (initial concentration: 30 mg L⁻¹) at natural pH. As seen, the initial BR29 solution has two characteristic absorption bands: the first appears in the visible region, with $\lambda_{\max} = 511$ nm, is that of the chromophoric group of the dye, and the second is in the UV region, with $\lambda_{\max} = 285$ nm (absorption of the derivative aromatic rings). As illustrated in Figure 1, the absorption peak of BR29 in the visible and UV bands declined with increasing irradiation time until no peaks were further observed after 120 min. This implies the cleavage of the N–N and/or C–N bonds of the dye molecule as well as the destruction of aromatic rings. Because of the hydrophilic and nonvolatile character of BR29 (solubility in water: ~ 50 g L⁻¹), HO• attack on BR29 at the exterior of the cavitation bubble is the main suspected pathway of dye degradation. The destruction of the dye is accompanied by the formation of a new peak at 205 nm, which represents the absorption of the degradation by-products formed during the son-oxidative process as well as nitrous and nitric acids. The intensity of this peak increased with increasing sonication time (Figure 1), indicating the increase of the by-products and nitrous and nitric acids concentration. To avoid confliction between BR29 and its by-products in the UV region, the degradation of the dye during the reaction period was assessed at 551 nm, at which only BR29 absorbs.

2.2. Reactivity zone and sono-oxidation mechanism

In sonochemical treatment, knowledge of the exact zone in which the degradation of the pollutant takes place and the reactive species involved in this process is very important in interpreting the effect of all parameters on the degradation rate of the contaminant. Our initial focus was thus the characterization of the substrate sonolysis by determining the local zone and the species involved into the sonodegradation process of the dye.

For this aim, sonolytic experiments (300 kHz, 80 W, and 30 mg L⁻¹ BR29) were conducted in the presence of two HO• radical scavengers, tert-butyl alcohol as a scavenger in the gas phase, and glucose as a scavenger in the bulk solution.^{32–34}

Figure 2 shows the effects of tert-butyl alcohol and glucose, at various concentrations, on the degradation rate of BR29. As seen from this figure, the presence of tert-butyl alcohol considerably quenches the destruction of the dye, particularly at high alcohol levels. Tert-butyl alcohol is a highly volatile compound that penetrates easily into the bubble during its expansion phase and degrades at the later stage of the bubble's collapse via a free-radical pyrolysis mechanism in which the alcohol consumes HO• radicals and prevents their accumulation at the bubble interface.³² Hence, tert-butyl alcohol experiments confirm (i) the nonpyrolytic degradation of BR29 inside the bubble and (ii) the HO• attack of the dye molecules at the outside of the bubble. More information about the exact degradation zone was obtained by the addition of glucose. Glucose is more highly water-soluble (solubility: 661 g L⁻¹) than the target molecule (BR29). It degrades mainly through the reaction with HO• radical in the bulk of the solution.³⁴ As can be seen from Figure 2, the addition of glucose with high concentration levels has practically no effect on the sonolytic degradation of the dye, signifying that BR29 degradation with HO• radical takes place mainly at the surface of the collapsing bubble, far from the reactivity zone of glucose (the bulk solution).

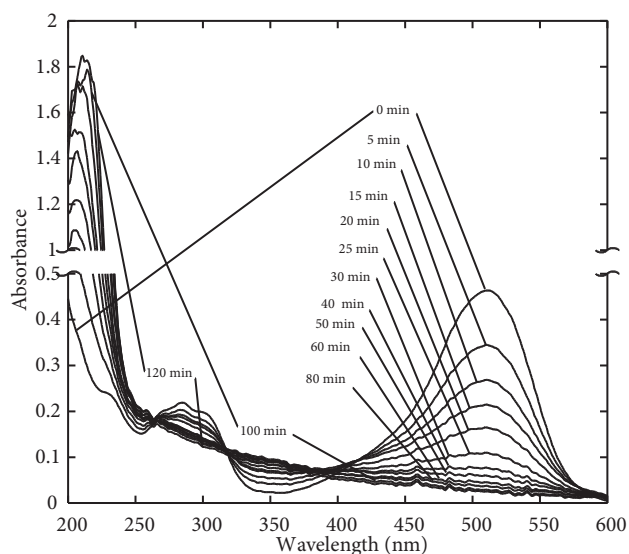


Figure 1. Temporal variation of the UV-Vis spectra of BR29 solution upon ultrasonic action (conditions – volume: 300 mL, initial BR29 concentration (C_0): 30 mg L⁻¹, temperature: 25 ± 2 °C, pH ~5.6, frequency: 300 kHz, power: 80 W).

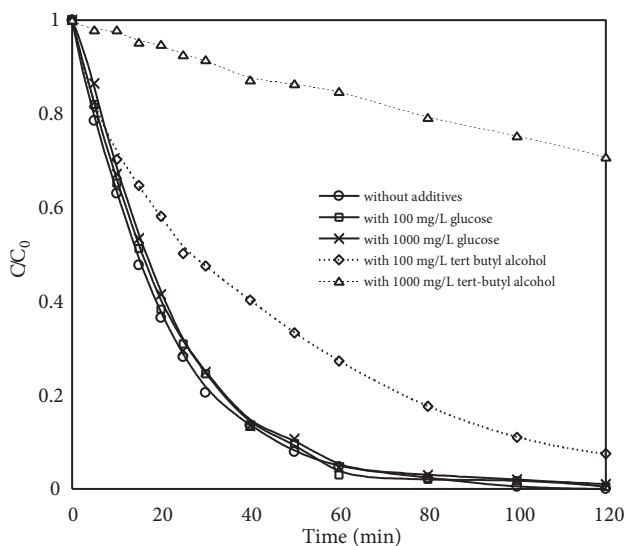


Figure 2. Effect of additions of radical scavengers, tert-butyl alcohol and glucose, at 100 and 1000 mg L⁻¹ on the sonochemical degradation of BR29 (conditions – volume: 300 mL, initial BR29 concentration (C_0): 30 mg L⁻¹, temperature: 25 ± 2 °C, pH ~5.6, frequency: 300 kHz, power: 80 W).

2.3. Experimental and numerical evidence of HO• radical formation at 300 kHz

The formation of HO• radical during water sonolysis at low frequency (50 kHz) was experimentally evidenced by Makino et al.²¹ using ESR spin trapping. It is of interest to verify whether our sonochemical reactor operating at high frequency (300 kHz) is able to produce radicals in sufficient quantity to degrade pollutants. Thus, a

characterization of the sonochemical reactor, in terms of radical production, is necessary. In our study, KI dosimetry was used to assess the hydroxyl radical formation by photometrically monitoring the oxidation of iodide ions (I^-) into triiodide ions (I_3^-). To this end, 300 mL of KI aqueous solution (0.1 M) was irradiated at 300 kHz and 80 W. I^- ions are oxidized to I_3^- by means of HO^\bullet radicals according to the reactions presented in Eqs. (3)–(5).^{35,36} The amount of the generated I_3^- ions was quantified spectrophotometrically at 352 nm (extinction coefficient = 26000 L mol⁻¹ cm⁻¹). The number of hydroxyl radicals formed during sonication was quantified by observing the amount of I_3^- produced.



The plot of triiodide concentration (μM) against time (min) for 1 h of sonolysis give a linear relationship and the rate of I_3^- formation was calculated as 4.38 $\mu\text{M min}^{-1}$. According to the stoichiometry of the reaction, the production rate of HO^\bullet should be twofold that of I_3^- , i.e. 8.76 $\mu\text{M min}^{-1}$.

The formation of HO^\bullet radical during water sonolysis at 300 kHz was also evidenced theoretically using the model described for single bubble sonochemistry. Figures 3a and 3b show the calculated results of the liquid pressure and the bubble radius as a function of time for four acoustic cycles ($\sim 13.5 \mu\text{s}$) under 300 kHz and 80 W. The ambient bubble radius is 5 μm because it is the typical value of active bubbles at around 300 kHz.^{37–39} It is seen that the bubble initially expands during the rarefaction phase of the ultrasound wave, reaches a maximum ($\sim 23 \mu\text{m}$) at the beginning of the compression phase, and then strongly collapses during the compression phase and expands again during the subsequent rarefaction phase of the ultrasound wave. This behavior was experimentally reported for sonoluminescing acoustic bubbles.²⁵ The stronger bubble implosion is clearly reflected by the high speed of the bubble wall ($\sim 250 \text{ m s}^{-1}$ at the final stage of bubble collapse) during the compression phase, as can be seen from Figure 3c. These stronger collapses generate extremely higher conditions inside the bubble. Indeed, the bubble's internal pressure and temperature may increase up to 2200 atm and 5100 K at the end of each bubble collapse, as can be observed in Figures 3d and 3e. Under such conditions, combustion reactions occur in the bubble on a time scale of $\sim 0.03 \mu\text{s}$ and many products are formed by H_2O and O_2 dissociation and their associate reactions, as can be seen in Figure 4, which is an enlarged view of the numerical simulation results of the internal bubble chemistry at the end of the first collapse ($\sim 3.136 \mu\text{s}$). The principal vertical axis of this figure is in logarithmic scale. From this figure, it is clearly seen that among several formed oxidants products, the HO^\bullet radical is the first and the dominant powerful oxidant of the combustion reaction in the bubble. It attained its upper concentration ($5.208 \times 10^{-15} \text{ mol}$) at the end of the bubble collapse (at R_{min}), followed by almost constant production as the bubble temperature decreased suddenly after that instant. The HO^\bullet radical constitutes $\sim 30\%$ of the total amount of the oxidants formed in the bubble. The number of active bubbles formed in the reacting medium may be predicted using the following equation:³¹

$$N = \frac{r_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0.5(n_{^\bullet OH} + n_{HO_2^\bullet})} \quad (6)$$

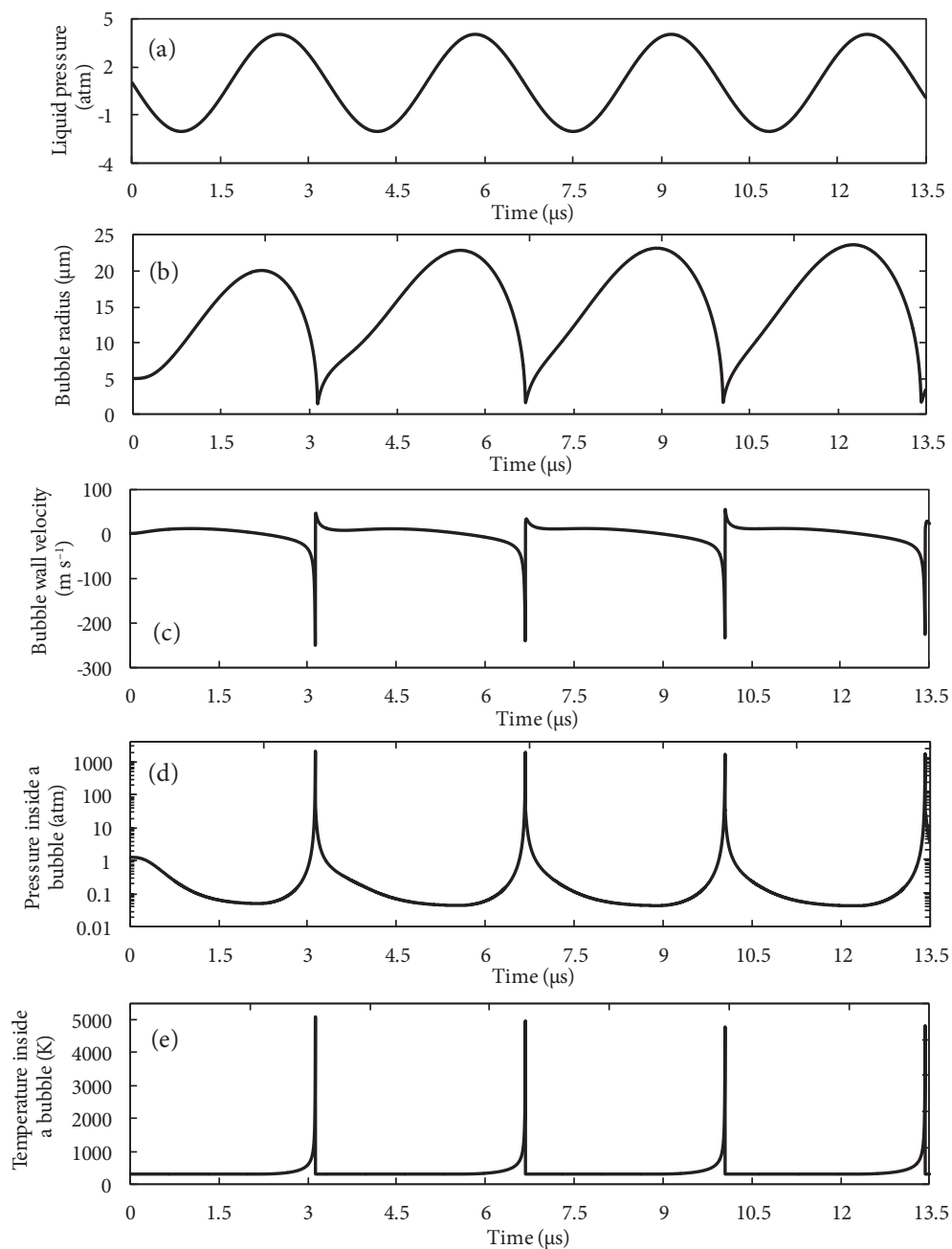


Figure 3. The calculated results of the liquid pressure (a), the bubble radius (b), the bubble wall velocity (c), the pressure inside a bubble (d), and the temperature inside a bubble (e) as a function of time for 4 acoustic periods at 300 kHz (conditions – ambient bubble radius: 5 μm , power: 80 W, liquid temperature: 25 $^{\circ}\text{C}$). The liquid pressure in (a) is the sum of the acoustic pressure and the static pressure (1 atm). The vertical axis in (d) is in logarithmic scale.

where $r_{\text{H}_2\text{O}_2}$ is the production rate of H_2O_2 in pure water (determined analytically as 5.15 $\mu\text{M min}^{-1}$ using the iodometric method) and the entities $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $n_{\bullet\text{OH}}$, and $n_{\text{HO}_2\bullet}$ are the number of moles of H_2O_2 , $\text{HO}\bullet$, and $\text{HO}_2\bullet$ released by each bubble at the end of the first collapse (obtained from Figure 4). At 300 kHz and 80 W, the number of active bubbles was predicted to be $3.23 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$, which yields an overall production

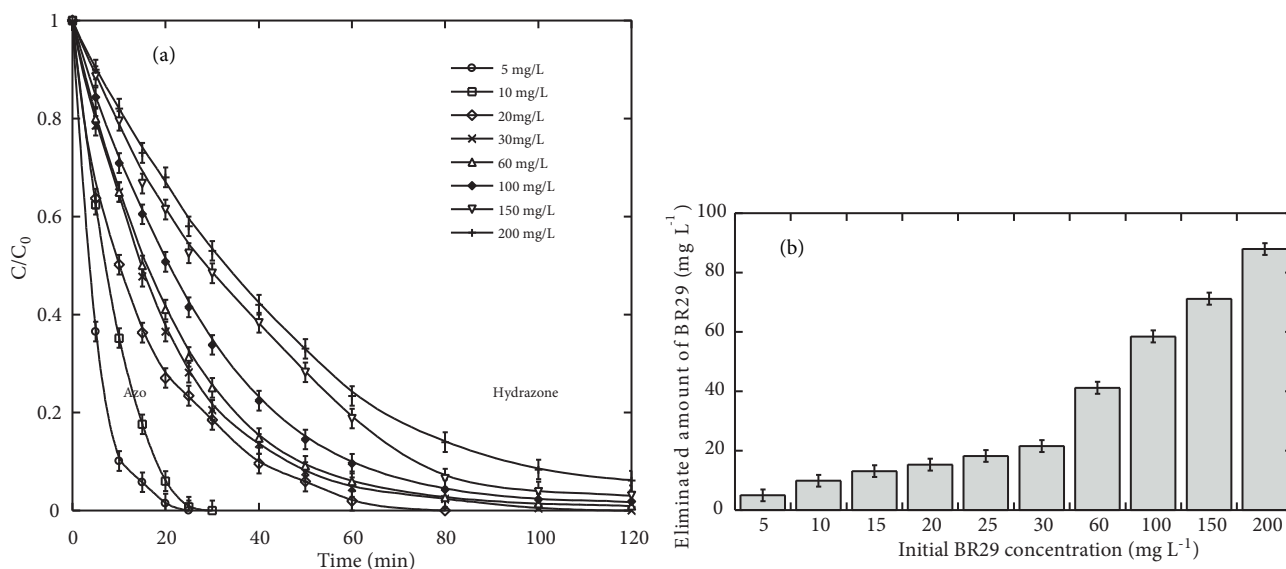


Figure 5. Degradation kinetics (a) and eliminated amount of BR29 (b) for various initial dye concentrations during ultrasonic treatment of BR29 aerated solutions (conditions – volume: 300 mL, initial dye concentration (C_0): 5–200 mg L⁻¹, temperature: 25 ± 2 °C, pH ~5.6, frequency: 300 kHz, power: 80 W). The eliminated amount was calculated after 25 min of treatment.

data points (Figure 6). It is clearly seen that the Langmuir kinetic model perfectly described the sonolytic degradation rate of BR29, signifying that the BR29 degradation process is a predominately interfacial event. Based on this result, it can be concluded that the degradation of the dye depends on both the substrate and hydroxyl radical concentrations at the bubble/solution interface. At low concentrations of BR29, a fraction of the HO• radicals formed during sonolysis may attack BR29 molecules and the remaining HO• radicals recombine to yield H₂O₂ (Eq. (1)). However, as the concentration of BR29 is increased, the fraction of HO• radicals that undergo recombination would decrease and be involved in the degradation process and hence the degradation rate would increase. This was reported by several studies and was supported by the fact that H₂O₂ production rates were decreased with the increase in pollutants concentrations.^{41,43,44} In our case, the production rate of H₂O₂ with respect to the initial dye concentration, which is integrated in Figure 6, supports the above explanation.

2.5. Effect of initial pH

In water and wastewater treatment, pH is a crucial parameter. It affects the chemical structures of the organic pollutants and their reactivity. In order to study the influence of the initial pH of the solution during the ultrasonic degradation of BR29 (30 mg L⁻¹), four different pH values were chosen: pH 3.0, natural pH (5.6), pH 8.2, and pH 10.1. The obtained results are depicted in Figure 7. It can be observed from this figure that the degradation of BR29 was faster at an acidic pH and much slower at alkaline pH conditions. The difference in degradation rates between pH levels of 3.0 and 5.6 is relatively highly consistent with the findings of Ferkous et al.⁴³ during the sonochemical degradation of naphthol blue black dye at 585 kHz. It was, however, nonsignificant between natural and alkaline pH levels. This is consistent with the report of Ince and Tezcanli-Guyer concerning the sonochemical degradation of two aryl-azo-naphthol dyes at 300 kHz.⁴⁵ The initial degradation rate of BR29 was increased by a factor of 1.65 when the pH solution was decreased from 10.1 to 3.0 (Figure 7, the insert).

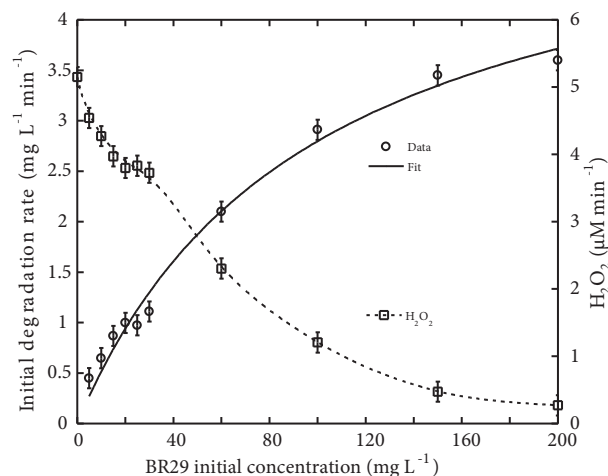


Figure 6. Initial degradation rate and H_2O_2 production rate as a function of initial concentration of BR29, for the same conditions as in Figure 5.

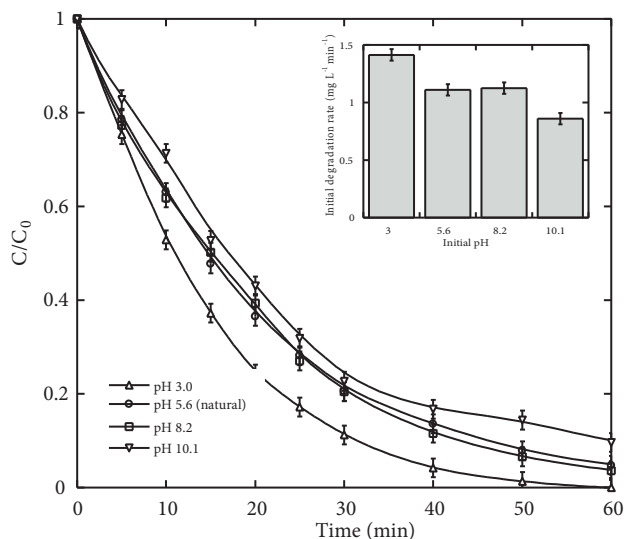


Figure 7. Effect of initial solution pH on the sonochemical degradation of BR29 (conditions – volume: 300 mL, initial dye concentration (C_0): 30 mg L⁻¹, temperature: 25 ± 2 °C, pH 3.0–10.1, frequency: 300 kHz, power: 80 W).

The determination of the limit of the protonated and ionized form of BR29 is not possible due to the lack of its dissociation constant (pKa). However, based on the obtained results (Figure 7), it can be suggested that the fraction of the hydrophilic ionized form was increased with pH rise. At pH 3.0, a high fraction of BR29 in its hydrophobic protonated form accumulates at the bubble/solution interface, thereby resulting in a higher degradation rate. However, a higher pH favors a more ionized fraction of the dye, thereby enhancing its hydrophilic nature and allowing degradation to take place in the bulk of the solution where a lower amount of hydroxyl radicals can arrive before recombination.

2.6. Effect of power intensity

The acoustic powers dissipated into the solution, estimated using the standard calorimetric method,⁴⁶ were found to be ~50% of the electrical delivered powers. The acoustic amplitude P_A is directly related to the power intensity I_a , or acoustic power per unit area, as $P_A = (2I_a\rho_Lc)^{1/2}$.

The effect of power intensity in the range of 0.8–3.2 W cm⁻² on the sonolytic degradation of BR29 (30 mg L⁻¹) was investigated and the obtained results are depicted in Figure 8. As can be seen, the higher the delivered power, the higher was the degradation rate of the dye. The initial degradation rate increased from 0.318 mg L⁻¹ min⁻¹ at 0.8 W cm⁻² to 0.566, 0.992, and 1.110 mg L⁻¹ min⁻¹ for, respectively, 1.6, 2.4, and 3.2 W cm⁻². Similar results were reported by Torres-Palma et al.,²⁷ Moumeni et al.,⁴⁷ and Ferkous et al.⁴⁸

With an increase in acoustic amplitude, the bubble will reach higher R_{\max} and lower R_{\min} with a higher amount of water vapor being trapped in the bubble at the collapse (R_{\max} and R_{\min} are, respectively, the maximum and the minimum bubble radii attained during oscillation).⁴⁹ This results in stronger implosions with higher bubble core temperatures and pressures at the final stage of the bubble collapse, and with the higher water vapor trapped at this moment, higher amounts of hydroxyl radical will be generated since it results principally from the dissociation of water vapor molecules inside the bubble. Moreover, it has recently

been reported that the acoustic amplitude affects the range of ambient bubble radius for the production of $\text{HO}\cdot$ radical and the higher the acoustic amplitude was, the higher was the range of active bubbles for the production of the oxidants.³⁹ This implies that higher acoustic amplitude yields a higher number of bubbles and this leads to a higher concentration of $\cdot\text{OH}$ radicals in the dye solution. Consequently, the results of an increase in power intensity are greater sonochemical effects on microscopic and macroscopic scales (bubble and solution, respectively), resulting in higher BR29 degradation rates.

2.7. Effect of the nature of dissolved gas

The effect of argon, air, and nitrogen as saturating gases on the sonochemical degradation of BR29 (30 mg L^{-1}) was investigated. In each experiment, the gas was bubbled 20 min prior to starting and until completion of experiments. The obtained results are plotted in Figure 9. As observed, the degradation rate followed the order of $\text{Ar} > \text{air} > \text{control} > \text{N}_2$. Ar provided complete removal after 60 min of sonication with an initial degradation rate of $1.876 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The percentage of BR29 removed decreases to 97% and 89% with initial rates of 1.335 and $0.901 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for air and N_2 , respectively. These results are in good agreement with that reported in the case of several nonvolatile organic pollutants.^{27,43,44}

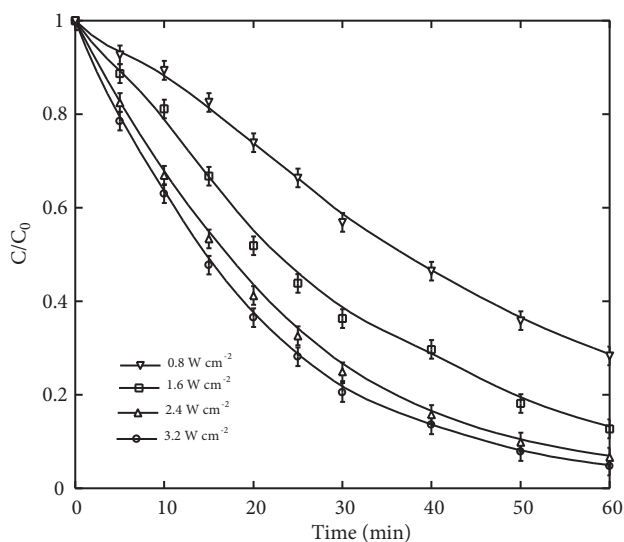


Figure 8. Effect of power intensity on the sonochemical degradation of BR29 (conditions – volume: 300 mL, initial dye concentration (C_0): 30 mg L^{-1} , temperature: 25 ± 2 °C, pH ~ 5.6 , frequency: 300 kHz).

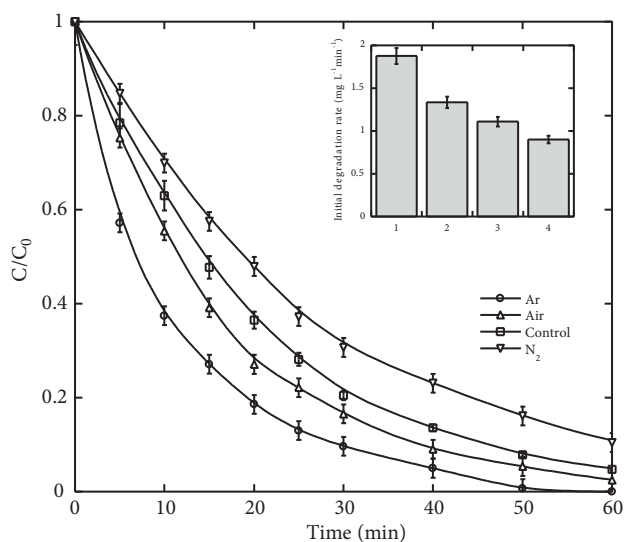


Figure 9. Effect of the nature of dissolved gas on the sonochemical degradation of BR29 (conditions – volume: 300 mL, initial BR29 concentration (C_0): 30 mg L^{-1} , temperature: 25 ± 2 °C, pH ~ 5.6 , frequency: 300 kHz, ultrasonic power: 80 W).

Dissolved gases influence sonolysis through three aspects.⁵⁰ First, monatomic gases typically have greater polytropic indexes γ ($\gamma = c_p/c_v$) than polyatomic gases, and the higher polytropic index results in higher temperature achieved in the bubble at collapse. Second, gases with low thermal conductivities can reduce the heat dissipation, thus facilitating the increase in collapse temperatures and enhancing sonochemical reactivity. Third, gas with higher solubility can create more nucleation sites and improve the cavitation events. In this study, argon has a greater polytropic ratio ($\gamma_{\text{Ar}} = 1.66$) and solubility ($x_{\text{Ar}} = 2.748 \times 10^{-5}$)⁵¹ and lower

thermal conductivity ($\lambda_{Ar} = 0.018 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)⁵² than air and N_2 gases, which have the same γ and λ ($\gamma = 1.41$, $\lambda = 0.026 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)⁵² and a slight difference in their solubility ($x_{air} = 1.524 \times 10^{-5}$, $x_{\text{N}_2} = 1.276 \times 10^{-5}$).⁵¹ Therefore, it achieved the highest degradation rate as it could generate a higher bubble yield (HO^\bullet radical) and greater number of bubbles. However, the beneficial effect of air compared to N_2 was mainly attributed to the internal bubble chemistry. In our recent paper,³¹ a detailed numerical investigation of the effect of nature of dissolved gas on single bubble sonochemistry was carried out. It was found that the production rate of HO^\bullet radical from the collapsing bubble is strongly dependent on the trapped amount of N_2 gas at collapse, and the higher the concentration of N_2 , the lower will be the production rate of HO^\bullet radical.³¹ This trend was associated with the consumption of $\bullet\text{OH}$ radical through the reaction $\text{NO} + \text{HO}^\bullet + \text{M} \leftrightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$. Because oxidizing nitrogen NO is formed mainly, as found, through the reactions $\text{N}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{N}$ and $\text{NO}_2 + \text{M} = \text{O} + \text{NO} + \text{M}$, the higher the concentration of N_2 in the bubble, the higher will be the concentration of NO and this accelerates the consumption rate of $\bullet\text{OH}$ radical through the reaction $\text{NO} + \text{HO}^\bullet + \text{M} = \text{HNO}_2 + \text{M}$.

2.8. Effect of environmental matrices

Salts and natural organic matter (NOM) existing in natural waters are potential inhibitors for several advanced oxidation processes, i.e. Fenton,⁵³ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$,⁵⁴ and UV/O_3 .⁵⁵ To verify the impact of the presence of salts and NOM on the sonochemical treatment, degradation experiments (300 kHz, 80 W, and 30 mg L^{-1} BR29) were conducted in different environmental matrices, namely natural mineral water, seawater, and river water, at a natural pH. The principle characteristics of mineral water and seawater used in this study are summarized in Table 1. The river water (pH ~ 7.7) automatically contains salts and NOM (principally humic and fulvic acids) with unknown concentrations. The results of the degradation kinetics are shown in Figure 10. As can be observed, the natural aqueous matrices significantly enhanced the ultrasonic degradation of the dye. The best conversion rate was observed for natural mineral water, followed by river water and then seawater. Sanchez-Prado et al.⁵⁶ studied the sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater and reported a beneficial effect of seawater and then urban runoff water on the degradation rate compared to that observed with deionized water. Taking into account that solution pH in the range of 5.6–8.2 has no impact on the sonochemical degradation of BR29 (Figure 7), the observed beneficial effect of natural water was completely attributed to the salting-out effect on both the pollutant and the dissolved gas as well as the inhibition of the bubble coalescence.⁵⁷ Under the rise of ionic strength induced by the presence of salts, the solute is expected to migrate from bulk solution to the interface of the bubble/solution where the concentration of hydroxyl radicals is high and degradation is likely to occur fast.⁵⁸ Simultaneously, the presence of salts reduces the amount of dissolved gas, and hence the bubble coalescence will also be reduced, resulting in a greater number of small bubbles of higher sonochemical activity.³⁷ However, the lower positive effect of seawater compared to those of mineral and river waters was attributed to the ultrasound attenuation due to the high solution viscosity and surface tension induced by the high quantity of salts presents in seawater. Sonochemical degradation (initial rate) in river water was about 1.4 times as fast as that in deionized water. This can be explained, in addition to the salting-out effect, by the dissolved solids facilitating bubble nucleation. Keck et al.,⁵⁹ who investigated the sonochemical degradation of various aromatics in the presence and absence of inert quartz particles in the range 2–25 μm , reported that performance was enhanced in the presence of solids and this was ascribed to solids altering the shape of bubbles from spherical to asymmetric, thus yielding larger surfaces available to react with more solute molecules.

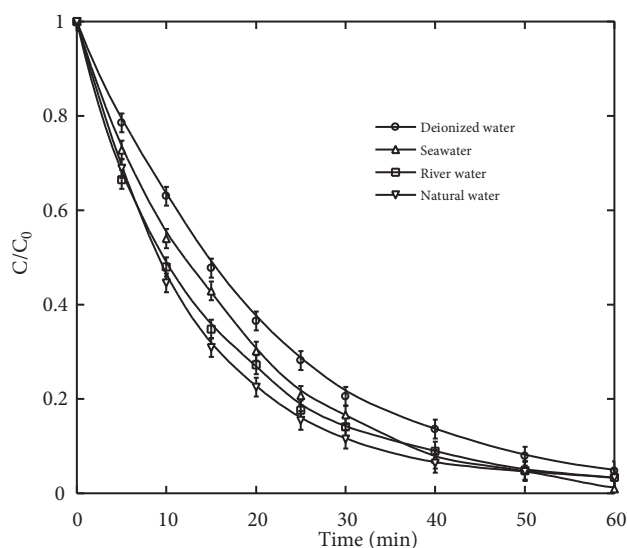


Figure 10. Sonochemical treatment of BR29 in seawater, river water, and natural water (conditions – volume: 300 mL, initial BR29 concentration (C_0): 30 mg L^{-1} , temperature: $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, natural pH, frequency: 300 kHz, ultrasonic power: 80 W).

Table 1. Principal characteristics of mineral water and seawater used in this study.

	Mineral water	Seawater
pH	7	7.5
Ca^{2+}	59.0 mg L^{-1}	0.4 g L^{-1}
Mg^{2+}	45.0 mg L^{-1}	1.3 g L^{-1}
Na^+	15.0 mg L^{-1}	11.0 g L^{-1}
K^+	2.0 mg L^{-1}	-
Cl^-	22.0 mg L^{-1}	20.0 g L^{-1}
SO_4^{2-}	40.0 mg L^{-1}	3.0 g L^{-1}
HCO_3^-	378.2 mg L^{-1}	-

2.9. Oxidation/mineralization and improvement methods

Although 300-kHz ultrasonic waves were efficient for the removal of BR29, it was of interest to evaluate the action of this technique on the degree of oxidation and mineralization of the dye solution. Experiments were conducted at 300 kHz and 80 W with 30 mg L^{-1} of BR29 and natural pH to evaluate the COD and total organic carbon (TOC) removal during the sonochemical treatment. The results of these experiments are presented in Figure 11. As can be observed, while BR29 was eliminated after 120 min, only 7% of TOC and 27% of COD were removed, and after a long irradiation time (240 min) the TOC and COD abatement was 15% and 28%, respectively. These results are in good agreement with that obtained by Torres-Palma et al.⁶⁰ for the degradation of bisphenol A at the same sonochemical parameters (300 kHz, 80 W). Villegas-Guzman et al.⁶¹ also reported a lower TOC and COD ($\sim 5\%$ and $\sim 20\%$, respectively) after 200 min of irradiation at 600 kHz and 60 W of an aerated solution of dicloxacillin (0.211 mM). The low conversion of TOC and COD obtained confirms that the action of ultrasound on nonvolatile organic pollutants leads to very hydrophilic intermediates, which are less likely to approach the cavity/liquid interface where the concentration of hydroxyl radical is predominant. In fact, an estimated 80% of the radicals generated by sonolysis recombine, and only a small amount of $\text{HO}\cdot$ radicals escape and react

with organic molecules in solution.⁶² This implies that the probability of these products for making contact with HO• radicals is very low, yielding a low degree of mineralization.

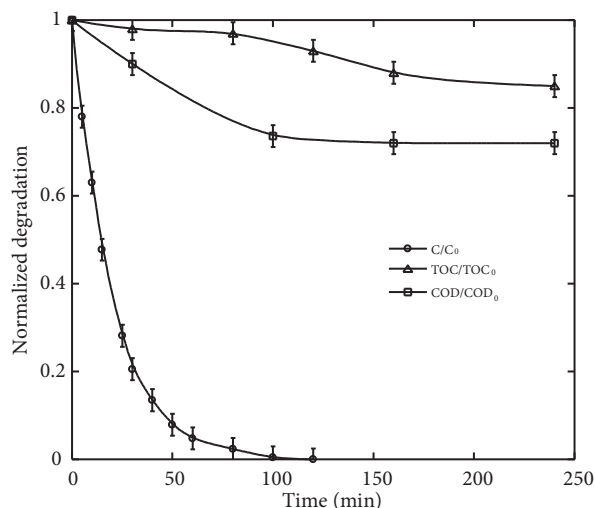
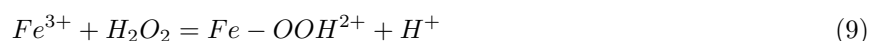


Figure 11. Total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) abatements under ultrasound treatment of aerated BR29 solution (conditions – volume: 300 mL, initial BR29 concentration (C_0): 30 mg L⁻¹, temperature: 25 ± 2 °C, pH ~5.6, frequency: 300 kHz, power: 80 W).

One of the solutions proposed to overcome the weakness of ultrasound toward TOC removal is the assistance of ultrasonic treatment with a low amount of iron, i.e. Fe²⁺. In this case, the ultrasonically generated H₂O₂ in the presence of substrate decomposes via Fenton reaction (Eqs. (8)–(11)), yielding an excess of •OH radicals in the bulk solution.⁶⁰



For verifying this hypothesis, the sonochemical (300 kHz, 80 W) mineralization of BR29 (30 mg L⁻¹) was evaluated in the presence of 15 mg L⁻¹ of Fe²⁺ at pH 3, to avoid Fe²⁺ precipitation as iron hydroxide (the amount of iron is optimized). The obtained results are summarized in Table 2 at various reaction times. It was observed that the mineralization and oxidation of the dye was distinctly increased in the presence of Fe²⁺. The TOC removal increased from 2.5% with ultrasound alone to 35% with the ultrasound/Fe²⁺ system after 30 min of treatment and from 5% with ultrasound to 50% with the ultrasound/Fe²⁺ process after 1 h of treatment. Similarly, the COD abatement increased from 27% with ultrasound to 83% with the ultrasound/Fe²⁺ system after 100 min of sonication. This is due to the Fe²⁺ playing the role of catalyst and initiating the decomposition of the sonochemically yielded H₂O₂ to generate an excess of HO• radical in the bulk solution.⁶⁰ The H₂O₂

accumulation rate in the presence of BR29 (30 mg L^{-1}) was measured and found to be $4.53 \mu\text{M min}^{-1}$. All these findings are consistent with those reported by Torres-Palma et al.⁶⁰ for the degradation of bisphenol A at the same sonochemical parameters, but for 7 mg L^{-1} of Fe^{2+} .

Table 2. TOC and COD removal during the sonochemical degradation of BR29 in the presence of 15 mg L^{-1} of Fe^{2+} (conditions – volume: 300 mL , initial BR29 concentration: 30 mg L^{-1} , $\text{COD}_0 = 46.08 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{TOC}_0 = 5.80 \text{ mg L}^{-1}$, temperature: $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 3$, frequency: 300 kHz , power: 80 W).

Time (min)	TOC removal (%)	COD removal (%)
0	0.0	0.0
30	31.0	81.3
60	50.0	83.5
100	51.0	85.3

3. Experimental

3.1. Reagents

Basic Red 29 (abbreviation: BR29; CAS number: 42373-04-6; molecular formula: $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{S}$, molecular weight: $368.88 \text{ g mol}^{-1}$) was supplied by Sigma-Aldrich and used without any purification.

Potassium iodide, sodium hydroxide, sulfuric acid, ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tert-butyl alcohol, and glucose (all from Sigma-Aldrich) were used as received (analytical grade).

3.2. Ultrasonic reactor

Sonolysis experiments were conducted in a cylindrical water-jacketed glass reactor. The ultrasonic waves of 300 kHz were emitted in continuous mode from the bottom of the reactor through a piezoelectric disk (diameter: 4 cm) fixed on a Pyrex plate (diameter: 5 cm). The emitting system was connected to a high-frequency generator operating at variable supplied power. The temperature of the solution was monitored using a thermocouple immersed in the reacting medium.

3.3. Procedures

All BR29 solutions were prepared with distilled water. Experiments of BR29 degradation were carried out under different conditions using a constant solution volume of 300 mL . The pH of the solution was adjusted using NaOH or H_2SO_4 . The temperature of the sonicated solution was kept constant at $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ by circulating cooling water through a jacket surrounding the cell. Aqueous samples were taken periodically from the solution and the concentrations of the dye were determined using a UV-Vis spectrophotometer (Lightwave II). All experiments were conducted at least in triplicate, and the data were averaged.

Hydrogen peroxide concentration during water sonolysis was analytically determined using the iodometric method.⁶³ Sample aliquots taken periodically from the reactor during sonolysis were added to the quartz cell of the spectrophotometer containing 1 mL of potassium iodide (0.1 M) and $20 \mu\text{L}$ of ammonium heptamolybdate (0.01 M). The iodide ion (I^-) reacts with H_2O_2 to form the triiodide ion (I_3^-). The mixed solutions were allowed to stand for 5 min before absorbance was measured. The absorbance was recorded with a UV-Vis spectrophotometer (Lightwave II) at the maximum wavelength of the formed triiodide (I_3^-) (352 nm ; molar absorptivity = $26300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A MembraPure uniTOC lab analyzer was used for TOC measurements. The instrument, equipped with an automatic sample injector, uses UV/persulfate oxidation followed by CO₂-selective highly sensitive nondispersive infrared detection.

COD was measured according to the method presented by Thomas and Mazas,⁶⁴ using a dichromate solution (Sigma-Aldrich) as the oxidizer in a strong acid medium. The test solution (2 mL) was transferred into the dichromate reagent and digested at 150 °C for 2 h. The optical density for the color change of dichromate solution was determined spectrophotometrically at 440 nm.

4. Conclusion

The sonochemical process using high-frequency ultrasound (300 kHz) offers a valuable alternative for the degradation of BR29 dye in aqueous solutions, particularly those containing various matrix components such as salts and NOM, which are potential inhibitors for several advanced oxidation techniques. Radical scavenger tests with tert-butyl alcohol and glucose revealed that the HO• radical was responsible for the degradation of BR29. The production rate of HO• radical was estimated to be 8.76 μM min⁻¹ at 300 kHz and 3.2 W cm⁻². Numerical simulations of bubble oscillation under the experimental conditions confirmed the formation of the hydroxyl radical, which attained its upper concentration at the end of the bubble collapse. The degradation rate increased with increasing initial BR29 concentration in the range of 5–200 mg L⁻¹, following a Langmuir-type kinetics model. The results showed that fast degradation occurred at an initial pH of 3.0. The sonochemical degradation rate was more efficient at higher power intensities. The degradation rate was faster in environmental matrices than deionized water. The best conversion was observed for natural water, followed by river water and then seawater. Although low degrees of mineralization and oxidation were obtained with ultrasound alone (~7% of TOC and ~20% of COD), an improvement method based on the addition of low iron quantity into the sonicating solution allows us to overcome this problem. The sono-Fenton process increased the TOC removal to 50% and the COD elimination to 83% in only 1 h of treatment.

Acknowledgment

Financial support by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Project No. A16N01UN230120130010) is gratefully acknowledged.

References

1. Wang, Z.; Xue, M.; Huang, K.; Liu, Z. In *Advances in Treating Textile Effluent*; Hauser, P., Ed. InTech: Rijeka, Croatia, 2011, pp. 91–116.
2. Przystaś, W.; Zabłocka-Godlewska, E.; Grabińska-Sota, E. *Water Air Soil Pollut.* **2012**, *223*, 1581-1592.
3. Pereira, L.; Alves, M. In *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability*; Malik, A.; Grohmann, E., Eds. Springer: London, UK, 2012, pp. 111-162.
4. Zaharia, C.; Suteu, D. In *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention - Environmental And Analytical Update*; Puzyn, T., Ed. InTech: Rijeka, Croatia, 2012, pp. 55-86.
5. Brown, M. A.; De Vito, S. C. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **1993**, *23*, 249-324.
6. Arslan, M.; Sayin, S.; Yilmaz, M. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1527-1536.
7. Latif, A.; Noor, S.; Sharif, Q. M.; Najeebullah, M. *J. Chem. Soc. Pak.* **2010**, *32*, 115-124.
8. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. *Bioresour. Technol.* **2001**, *77*, 247-255.
9. Choi, Y.; Park, B.; Cha, D. K. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32*, 1812-1817.

10. Zabłocka-Godlewska, E.; Przysaś, W.; Grabińska-Sota, E. *Water Air Soil Pollut.* **2014**, *225*, 1846.
11. Lee, H. J.; Kang, D. W.; Chi, J.; Lee, D. H. *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 503-508.
12. Wang, J. L.; Xu, L. J. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2012**, *42*, 251-325.
13. Parsons, S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*; IWA Publishing: London, UK, 2004.
14. Hunsberger, J. F. In *Handbook of Chemistry and Physics*; Weast, R. C., Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1977, pp. D141-144.
15. Tarr, M. A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 2003.
16. Park, J. Y.; Lee, I. H. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 387-391.
17. Adewuyi, Y. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4681-4715.
18. Kim, I.; Yoa, S. J.; Lee, J. K.; Huang, C. P. *Korean J. Chem. Eng.* **2003**, *20*, 1045-1053.
19. Suslick, K. S.; Didenko, Y.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Kolbeck, K. J.; McNamara, W. B.; Mdleleni, M. M.; Wong, M. M. *Philos. T. Roy. Soc. A* **1999**, *357*, 335-353.
20. Suslick, K. S.; Flannigan, D. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 659-683.
21. Makino, K.; Mossoba, M. M.; Riesz, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3537-3539.
22. Castellanos, M. M.; Reyman, D.; Sieiro, C. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, *8*, 17-22.
23. Thompson, L. H.; Doraiswamy, L. K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1215-1249.
24. Pétrier, C.; Francony, A. *Ultrason. Sonochem.* **1997**, *4*, 295-300.
25. Putterman, S. J.; Weninger, K. R. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2000**, *32*, 445-476.
26. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 515.
27. Torres-Palma, R. A.; Pétrier, C.; Combet, E.; Carrier M.; Pulgarin, C. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 605-611.
28. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Acta Acust. United Acust.* **2014**, *100*, 823-833.
29. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 53-59.
30. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *22*, 41-50.
31. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *22*, 51-58.
32. Tauber, A.; Mark, G.; Shuchmann, H. P.; Von Sonntag, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, *2*, 1129-1135.
33. Wayment, D. G.; Casadonte, D. J. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, *9*, 251-257.
34. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Saoudi, F.; Chiha, M.; Pétrier, C. *J. Hazard. Mat.* **2010**, *175*, 593-599.
35. Iida, Y.; Yasui, K.; Tuziuti, T.; Sivakumar, M. *Microchem. J.* **2005**, *80*, 159-164.
36. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Saoudi, F.; Chiha, M. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *187*, 1007-1014.
37. Brotchie, A.; Statham, T.; Zhou, M.; Dharmarathane, L.; Grieser, F.; Ashokkumar, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 12690-12695.
38. Labouret, S.; Frohly, J. *10^{ème} Congrès Français d'Acoustique*; Lyon, France, 2010 (in French).
39. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 815-819.
40. Okitsu, K.; Iwasaki, K.; Yobiko, Y.; Bandow, H.; Nishimura, R.; Maeda, Y. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 255-262.
41. Gao, Y. Q.; Gao, N. Y.; Deng, Y.; Gu, J. S.; Gu, Y. L.; Zhang, D. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 1401-1407.
42. Villaroel, E.; Silva-Agredo, J.; Petrier, C.; Taborda, G.; Torres-Palma, R. A. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1763-1772.
43. Ferkous, H.; Hamdaoui, O.; Merouani, S. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *26*, 30-39.
44. Guzman-Duque, F.; Pétrier, C.; Pulgarin, C.; Peñuel, G.; Torres-Palma, R. A. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 440-446.

45. Ince, N. H.; Tezcanali-Guyer, G. *Ultrasonics* **2004**, *42*, 591-596.
46. Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; Bates, D. M. *Ultrasonics* **1992**, *30*, 40-42.
47. Moumeni, O.; Hamdaoui, O.; Pétrier, C. *Chem. Eng. Process.* **2012**, *62*, 47-53.
48. Ferkous, H.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *26*, 30-39.
49. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Rezgui, Y.; Guemini, M. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 881-897.
50. Rooze, J.; Rebrov, E. V.; Schouten, J. C.; Keurentjes, J. T. F. *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 1-11.
51. Fogg, P. G. T.; Gerrard, W. *Solubility of Gases in Liquids*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1990.
52. Beaton, C. F.; Hewitt, G. F. *Physical Property Data for the Design Engineer*; Hemisphere Publishing Corporation: New York, NY, USA, 1989.
53. Torres-Palma, R. A.; Abdelmalek, F.; Combet, E.; Pétrier, C.; Pulgarin, C. *J. Hazard. Mat.* **2007**, *146*, 546-551.
54. Guittonneau, S.; De Laat, J.; Dore, M.; Duguet, J. P.; Honnel C. *Rev. Sc. Eau* **1988**, *1*, 35-54.
55. Tanaka, T.; Tsuzuki K.; Takagi, T. *Water Sci. Technol.* **2001**, *43*, 295-302.
56. Sanchez-Prado, L.; Barro, R.; Garcia-Jares, C.; Llompert, M.; Lores, M.; Petrakis, C.; Kalogerakis, N.; Mantzavinos, D.; Psillakis, E. *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 689-694.
57. Ferkous, H.; Merouani, S.; Hamdaoui, O. *J. Water Process. Eng.* **2016**, *9*, 67-77.
58. Seymour, J. D.; Gupta, R. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3453-3457.
59. Keck, A.; Gilbert E.; Köster, R. *Ultrasonics* **2002**, *40*, 661-665.
60. Torres-Palma, R. A.; Pétrier, C.; Combet, E.; Moulet, F.; Pulgarin, C. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 297-302.
61. Villegas-Guzman, P.; Silva-Agredo, J.; Giraldo-Aguirre, A. L.; Flórez-Acosta, O.; Petrier, C.; Torres-Palma, R. A. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *22*, 211-219.
62. Dalhatou, S.; Pétrier, C.; Laminsi, S.; Baup, S. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12*, 35-44.
63. Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 798-806.
64. Thomas, O.; Mazas, N. *Analysis* **1986**, *14*, 300-302.

*Enhanced sonolytic mineralization of basic red 29 in water by integrated ultrasound/
Fe²⁺/TiO₂ treatment*

**Zineb Boutamine, Oualid Hamdaoui &
Slimane Merouani**

Research on Chemical Intermediates

ISSN 0922-6168

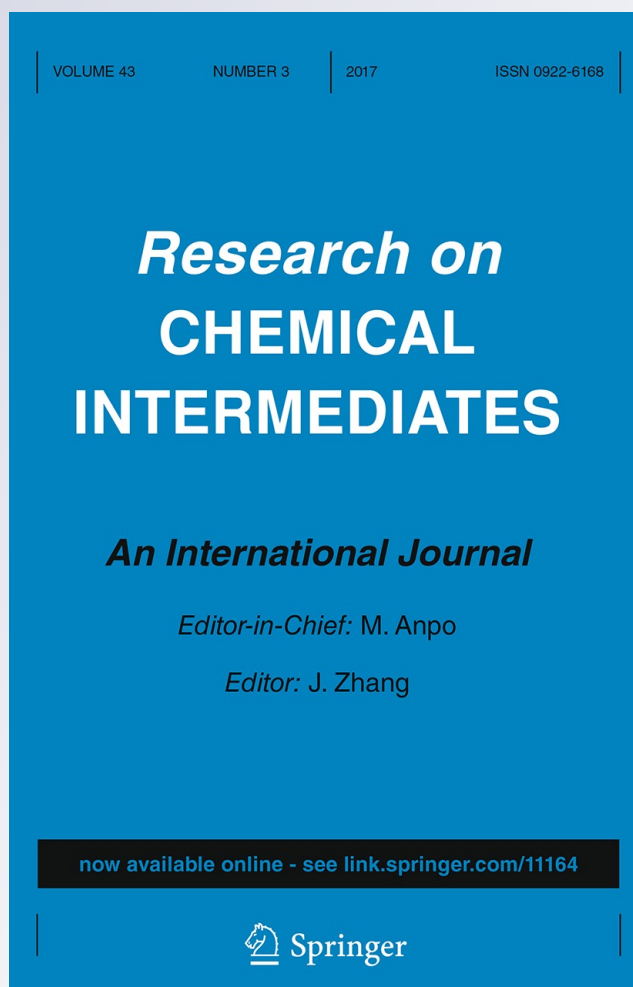
Volume 43

Number 3

Res Chem Intermed (2017)

43:1709-1722

DOI 10.1007/s11164-016-2724-3



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media Dordrecht. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Enhanced sonolytic mineralization of basic red 29 in water by integrated ultrasound/ Fe^{2+} / TiO_2 treatment

Zineb Boutamine¹ · Oualid Hamdaoui¹ · Slimane Merouani^{1,2}

Received: 6 June 2016 / Accepted: 31 August 2016 / Published online: 14 September 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract Advanced oxidation processes (AOPs), based on hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) induced oxidation, have been widely investigated to develop novel and green technologies for wastewater treatment. In this work, the degradation and mineralization of Basic Red 29 (BR29), a cationic azo dye, by ultrasound (US) at 300 kHz and 80 W was investigated. Even if ultrasound eliminated BR29 (30 mg L^{-1}) in 1 h, a low degree of mineralization ($\sim 10 \%$) was obtained due to the hydrophilic character of the byproducts formed during the sono-oxidative process. To overcome this weakness, an innovative technique integrating ultrasound/ Fe^{2+} / TiO_2 was used and was found to be more effective for the degradation and mineralization of the dye. The amount of each catalyst was optimized for the three systems US/ TiO_2 , US/ Fe^{2+} and US/ Fe^{2+} / TiO_2 . The degradation rate of BR29 with US/ Fe^{2+} and US/ Fe^{2+} / TiO_2 treatments was, respectively, 2 and 2.34 times higher than that obtained with US alone. Correspondingly, the mineralization degree increased from 5 % with ultrasound alone to 10 % with US/ TiO_2 , 35 % with US/ Fe^{2+} and 64 % with US/ Fe^{2+} / TiO_2 after 30 min of treatment and from 10 % with US to 13, 51, and 81 % with, respectively, US/ TiO_2 , US/ Fe^{2+} , and US/ Fe^{2+} / TiO_2 processes after 1 h of treatment. These results showed a synergy of 1.41 at 30 min and 1.29 at 1 h between US/ Fe^{2+} and US/ TiO_2 processes toward the mineralization of BR29. The mechanism of the beneficial effect of the US/ Fe^{2+} / TiO_2 integrating treatment was clarified and discussed.

✉ Oualid Hamdaoui
ohamdaoui@yahoo.fr; oualid.hamdaoui1@gmail.com

¹ Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

Keywords Advanced oxidation processes · Ultrasound · Basic red 29 (BR29) · Ultrasound/Fe²⁺/TiO₂ treatment · Mineralization

Introduction

Advanced oxidation processes (AOPs), based on hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) induced oxidation, have gained attention rapidly worldwide since they have been proven to be effective in the removal of a wide spectrum of organic and inorganic contaminants in water [1]. It is well known that the hydroxyl radical has a higher oxidation potential than the conventional oxidizing agents such as ozone and chlorine [2]. The target pollutants in the aqueous phase range from phenols, chlorinated compounds, and dyes [3–5], which exist in a relatively high concentration in industrial wastewater, to natural organic matters, pharmaceuticals, and endocrine disrupting compounds [6–9], also detected at very low levels in the natural ecosystem. The most applied AOPs range from Fenton's oxidation to UV light, photocatalysis, UV/H₂O₂ and a combination of these processes [1, 10]. In Fenton's oxidation, $\cdot\text{OH}$ are generated from H₂O₂ activation by iron homogenous catalyst ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$) while in photocatalysis the hydroxyl radical is produced through photo-excitation of heterogeneous semiconductor catalysts such as TiO₂ [11–14].

Recently, considerable interest has been focused on the use of ultrasound for the destruction of hazardous and refractory organic compounds in aqueous phase [9, 10, 15–18]. The chemical effect of ultrasound in liquids is called sonochemistry. Sonochemistry is one of the promising AOPs for water treatment. The sonochemical effect arise from acoustic cavitation, that is, the formation, growth and implosive collapse of microbubbles in liquid irradiated by an ultrasound wave [19]. Extreme temperatures and pressures have been shown to exist (several thousands of Kelvin and several hundreds of atmospheres) in the bubble at the final stage of the collapse [20, 21]. Under such conditions, molecules trapped in the bubble (water vapor, gases, and vaporized solutes) can be brought to an excited state and dissociate. As a result, reactive species such as $\cdot\text{OH}$, HO₂, H \cdot , O and H₂O₂ are created from H₂O and O₂ dissociation and their associate reactions in the bubble [22–26]. These chemical products may diffuse out of the bubble and dissolve in the surrounding liquid. Reactions involving free radicals can occur within the collapsing bubble, at the liquid interface, and in the surrounding liquid [4]. Accordingly, the sonochemical degradation of an organic compound can occur in gas-phase pyrolysis and oxidation for volatile substrates and by reaction with $\cdot\text{OH}$ radicals at the gas-liquid interface and in the aqueous phase for nonvolatile substrates [4]. Thus, each cavitation bubble can be considered as a microreactor able to destroy pollutants either by radical reactions or by pyrolysis. Ultrasonic treatment is regarded to be more effective for the degradation of volatile compounds [4]. However, much weakness is recorded toward the degradation of nonvolatile compounds, because a high fraction of $\cdot\text{OH}$ radicals recombines at the bubbles interface, before reacting with the hydrophilic (nonvolatile) substrates [7]. Several researchers have attempted to enhance the generation of $\cdot\text{OH}$ radicals using several methods, i.e., sparging of gas [27, 28],

addition of chemicals [29–32] or micro-sized particles [33]. Specifically, results have indicated that ultrasound/TiO₂ and ultrasound/Fe²⁺ combinations are processes of interest for the degradation of nonvolatile organic contaminants [34–37]. TiO₂ particles may facilitate the cavitation event, resulting in high released amounts of oxidants ($\cdot\text{OH}$, H₂O₂). However, high TiO₂ loading has a detrimental effect on cavitation, and the best effects are therefore found at low quantities of TiO₂ [38]. Control experiments (sonolysis alone) indicated that an important quantity of H₂O₂ resulting from the ultrasound remained in the pollutants solution [39, 40]. Thus, the additions of low quantities of iron to produce the Fenton reaction may enhance the efficiency of the removal of organic pollutants. The combination of ultrasound with various AOPs such as Fenton [41], photo-Fenton [42] and photocatalysis [43] processes, as improvement methods, has been widely investigated in recent years. However, a negative synergistic effect was sometimes reported. For example, Chakma and Moholkar [41] recorded a negative synergy between sonolysis and the Fenton process for the degradation of two organic dyes. The experimental and simulation analysis, conducted by the authors, revealed that the Fenton process had a greater contribution than sonolysis in the degradation of the dyes and that H₂O₂ added to the medium as one of the Fenton reagents scavenged the $\cdot\text{OH}$ radicals produced by cavitation bubbles, which nullify their effect, giving rise to a negative synergy. The role of ultrasound and cavitation in the hybrid sono-Fenton process was only related to the intense mixing of the medium [41]. A negative synergy was also observed between sonolysis and photocatalysis [43], toward the degradation of some dyes, and the authors attributed this observation to the fact that intense shock waves generated by cavitation bubbles cause desorption of dye molecules from the catalyst surface and reduce the probability of dye-radical interaction, thus reducing the net utility of photochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals toward dye degradation.

This work reports the use of high frequency ultrasound (US) combined with simultaneous Fe²⁺ and TiO₂ for enhancing the degradation and mineralization of Basic red 29 (BR29) as an organic contaminant model. BR29 is a cationic azo dye largely used as colorant in the textile industry. The choice of this compound is motivated by its high solubility in water ($\sim 50 \text{ g L}^{-1}$), which suggests an $\cdot\text{OH}$ radical oxidation mechanism. The degradation of BR29 can also be representative of the reactivity of organic dyes, including textile ones, which can be degraded by the integrated ultrasound/Fe²⁺/TiO₂ treatment. Experiments were conducted under aerated solution, and results were discussed in terms of the quantity of catalysts loading and degradation and mineralization degrees. The synergy between US/Fe²⁺ and US/TiO₂ processes was evaluated.

Materials and methods

Reagents

Basic red 29 (abbreviation: BR29; CAS number: 42373-04-6; molecular formula: C₁₉H₁₇ClN₄S, molecular weight: 368.88 g mol⁻¹) was supplied by Sigma-Aldrich

and used without any purification. The molecular structure of BR29 is shown in Fig. 1.

The other reagents, iron(II) sulfate heptahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), titanium dioxide TiO_2 Degussa P25 (80 % anatase and 20 % rutile, particle size = 30 nm, average surface area: $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), potassium iodide KI (Riedel-de Haën), ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), potassium dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Fluka), Silver sulfate Ag_2SO_4 (Sigma-Aldrich), sulfuric acid H_2SO_4 (Sigma-Aldrich), and tert-butyl alcohol (Sigma-Aldrich) were used as received (analytical grade).

Apparatus

Sonolysis experiments were conducted in a cylindrical water-jacketed glass reactor (Fig. 2). The ultrasonic waves of 300 kHz were emitted in continuous mode from the bottom of the reactor through a piezoelectric disc (diameter: 4 cm) fixed in a Pyrex plate (diameter: 5 cm). The emitting system was connected to a high-frequency generator operating at variably supplied electric power. In this study, all the experiments were conducted at a unique supplied electric power (80 W). Acoustic power dissipated in the reacting medium, 39 W, was estimated using a standard calorimetric method [44]. The temperature of the solution was monitored using a thermocouple immersed in the reacting medium.

Methods

Distilled water was used for the preparation of aqueous solutions. The temperature of the sonicated solution was kept constant at $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ by circulating cooling water through a jacket surrounding the cell. Degradation experiments were carried out under different conditions using constant initial dye concentration (30 mg L^{-1}) and volume (300 mL). Aliquots were taken periodically from the reactor, centrifuged through WiseSpin centrifuge at 10,000 rpm for 20 min to separate the TiO_2 particles, and then the concentrations of the dye were determined spectrophotometrically at 511 nm (the maximum absorption wavelength of BR29 in the visible region).

Fig. 1 Molecular structure of BR29

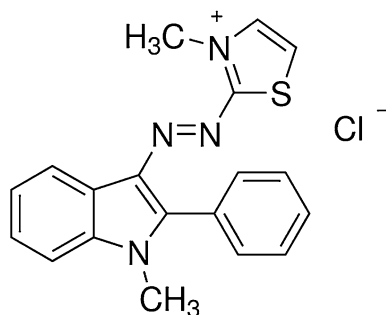
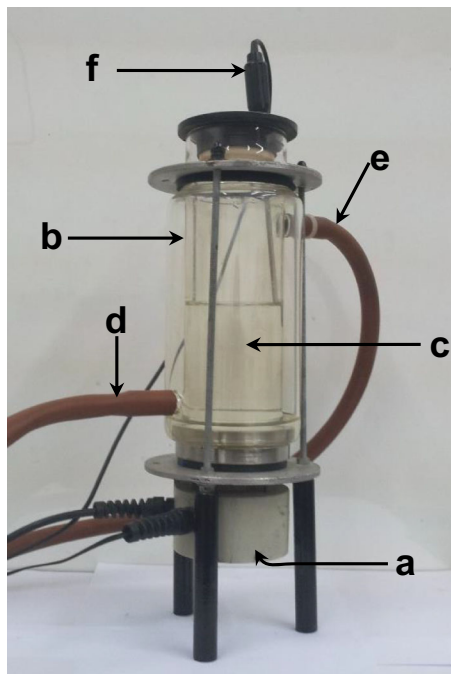


Fig. 2 Sonochemical reactor used for the degradation of BR29. *a* 300 kHz ultrasonic transducer, *b* cylindrical jacketed glass cell, *c* sonicated solution, *d* inlet cooling water, *e* outlet cooling water, *f* thermocouple



A MembraPure uniTOC-lab analyzer was used for total organic carbon (TOC) measurements. The instrument, equipped with an automatic sample injector, uses UV/persulfate oxidation followed by CO₂ selective highly sensitive non-dispersive infrared detection.

Hydrogen peroxide concentrations were analytically determined using the iodometric method [45]. The iodide ion (I⁻) reacts with H₂O₂ to form the triiodide ion (I₃⁻) that absorbs strongly at 352 nm ($\epsilon = 26,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Sample aliquots taken from the reactor were added in the quartz cell of the spectrophotometer containing potassium iodide (0.1 M) and ammonium heptamolybdate (0.01 M). The mixed solutions were allowed to stand for 5 min before absorbance was measured.

Results and discussion

Sonolytic degradation and mineralization of BR29

Figure 3 shows the evolutions as a function of time of the dye concentration, the total organic carbon (TOC), as well as the evolution of H₂O₂ during the treatment of BR29 solution (30 mg L⁻¹) at 300 kHz and 80 W. The dye concentration decreased exponentially with time, and the complete degradation was reached after 60 min of treatment. At the same time, 95 % of TOC remained in the solution. After ~3 h, only 10 % of the initial TOC had been removed. This indicated that, in contrast to

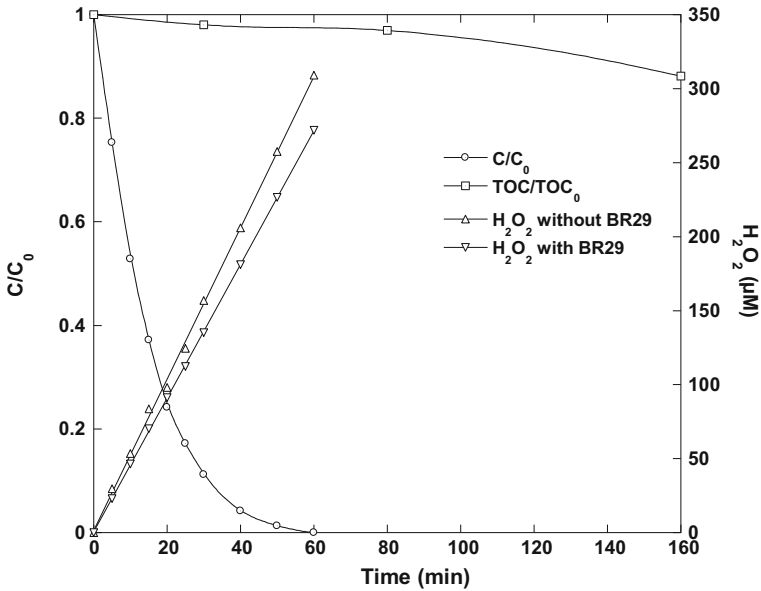
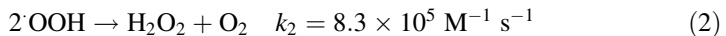
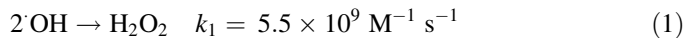


Fig. 3 Degradation kinetics, total organic carbon (TOC) reduction, and hydrogen peroxide production during the treatment of an aerated BR29 solution (conditions-volume: 300 mL, initial BR29 concentration: 30 mg L⁻¹, [TOC]₀ = 5.80 mg L⁻¹, temperature: 25 °C, frequency: 300 kHz, power: 80 W)

the initial substrate, BR29 byproducts are poorly eliminated by the ultrasonic action. All these findings are consistent with those of Torres et al. [46] for bisphenol A, Villaroel et al. [47] for acetaminophen, and Dalhatou et al. [48] for naphthol blue black dye. Figure 3 also shows that hydrogen peroxide is produced during the sonochemical water treatment. Its concentration, in the absence of substrate, increases linearly with a formation rate of 5.15 μM min⁻¹. H₂O₂ is formed from the recombination of hydroxyl and perhydroxyl radicals at the bubble–liquid interface (Eqs. 1, 2) [36]. However, as $k_1 \gg k_2$, hydrogen peroxide is mainly formed from hydroxyl radical recombination (Eq. 1).



In the presence of BR29, a lower formation rate was registered (4.53 μM min⁻¹), indicating that a portion of ·OH formed is trapped by the dye molecules and, thus, ·OH attack at the surface of cavitation bubble is the main mechanism involved in the ultrasonic destruction of BR29. This was also verified by addition of tert-butyl alcohol, a well-known hydroxyl radical scavenger, in the reacting medium. The alcohol quenches considerably degradation of the dye (data not shown). Consequently, the obtained low degree of mineralization is mainly due to the formation of more hydrophilic products (hydroxylated products) that remain in the bulk solution phase and do not approach to the bubble surface to react with ·OH radicals. It should

be mentioned that previous efforts have demonstrated that the degradation rate of BR29 cannot be associated with a first-order kinetics law [49]. Degradation experiments have been conducted at the same sonochemical condition for various BR29 initial concentrations. The evaluated initial degradation rates were plotted as a function of initial BR29 concentrations and a linear relationship between them was not observed as expected for a first-order kinetics law. However, a heterogeneous kinetic model based on Langmuir-type kinetics has been excellent in use to fit the experimental data [49], which demonstrated that the degradation of the dye depends on both the concentration of $\cdot\text{OH}$ radical and BR29 at the bubble/solution interface.

Combination ultrasound/ Fe^{2+} , ultrasound/ TiO_2 and ultrasound/ $\text{Fe}^{2+}/\text{TiO}_2$

In order to increase the low efficiency of degradation and mineralization, ultrasound action has been combined with Fe^{2+} and/or TiO_2 catalysts. The accumulated H_2O_2 ($4.53 \mu\text{M min}^{-1}$) in the presence of BR29 may be a new source of $\cdot\text{OH}$ radicals if iron is present in the solution. In this case, H_2O_2 decomposes via the Fenton reaction (Eqs. 3–6) [36, 37]. The Fenton reaction is a powerful tool that is frequently used for the degradation of organic pollutants.

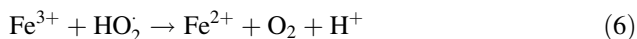
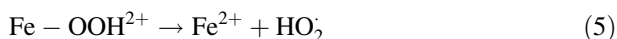
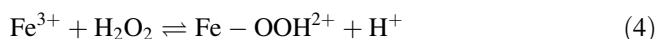
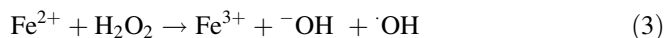


Figure 4 shows the degradation kinetics of BR29 in the absence and presence of several doses of Fe^{2+} ($5\text{--}40 \text{ mg L}^{-1}$). In all cases, the solution pH was adjusted to 3 with sulfuric acid, to avoid Fe^{2+} precipitation as iron hydroxide. It was observed that the degradation of the dye was significantly influenced by Fe^{2+} addition and distinctly increased with increasing Fe^{2+} dosage from 1 to 15 mg L^{-1} . An increase of 1.64, 1.86, and twofold in the initial degradation rate was recorded in the presence of 5, 10, and 15 mg L^{-1} of Fe^{2+} , respectively (Fig. 4, the insert). This is due to the Fe^{2+} playing the role of catalyst and initiating the decomposition of H_2O_2 to generate $\cdot\text{OH}$ radicals. Therefore, more hydroxyl radical was produced with the increase of Fe^{2+} dosage up to 15 mg L^{-1} . However, a continual increase in iron loading above 15 mg L^{-1} resulted in decreasing the degradation rate as observed in Fig. 4. Nagata et al. [50], Joseph et al. [51] and Merouani et al. [29] addressed the effect of iron on ultrasonic degradation of several organics. An optimum concentration of iron was proposed and a detrimental effect was reported if the amount of iron is higher than the optimal dose. The excess of iron may act as a direct radical scavenger (Eq. 7) and inhibits the efficiency of the degradation [7, 29]. Thus, similarly to Fenton and photo-Fenton processes [12], best performance of the treatment with US/ Fe^{2+} system should be carried at the optimal dose of iron (15 mg L^{-1} in our case).

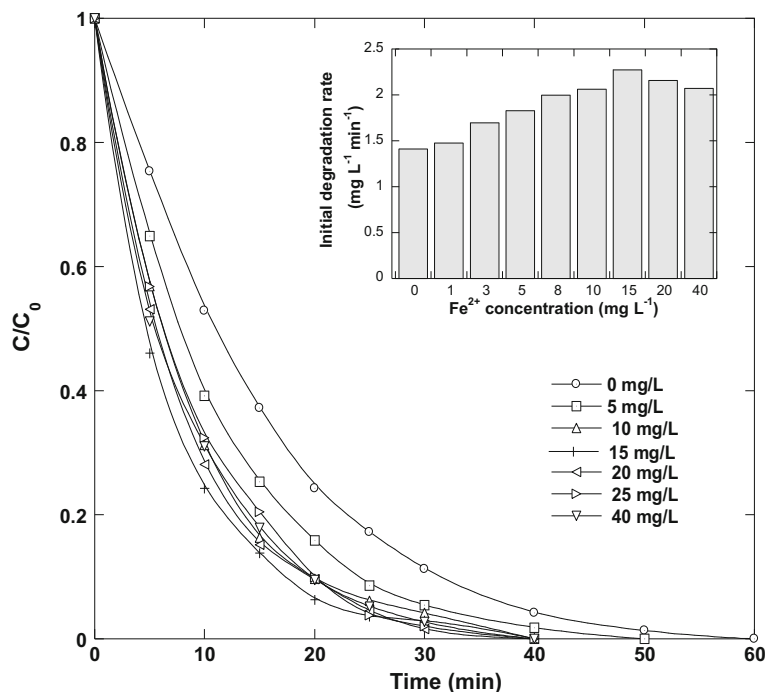


Fig. 4 Effect of Fe^{2+} addition on the sonolytic removal of BR29 (conditions-volume: 300 mL, initial BR29 concentration: 30 $mg\ L^{-1}$, temperature: 25 °C, pH 3, frequency: 300 kHz, power: 80 W)



On the other hand, several authors reported that the presence of micro- or nano-sized particles in the sonicating medium may enhance the generation of hydroxyl radical as particles act as an additional nucleation source of acoustic bubbles [9, 33–35]. Another different approach appeared in this field and revealed that light emitted from the acoustic bubble at the strong collapse (sonoluminescence) could activate TiO_2 catalyst to produce additional $\cdot OH$ (i.e., photocatalysis mechanism). However, this hypothesis has been suppressed by Balaji et al. [52] who studied the mechanism of interaction between sonolysis and photocatalysis that leads to enhancement in the degradation of some organic dyes. Balaji et al. [52] conducted experiments in the presence of surface active solutes as quenchers of sonoluminescence and confirmed that the sonoluminescence is not able to activate TiO_2 to generate additional radicals. The authors also reported that TiO_2 in the sonocatalytic system may only act as adsorbent of the dye molecules or a site of cavitation because of the gas pockets trapped in the crevice of the particles.

In the present study, the effect of TiO_2 addition in the range of 5–150 $mg\ L^{-1}$ on the sonochemical removal of BR29 was investigated at natural pH, and the results are depicted in Fig. 5. It was observed that the presence of particles at low doses (5 and 10 $mg\ L^{-1}$) did not show a significant effect on the degradation of the dye.

However, significant enhancements were observed for 50 and 100 mg L⁻¹ of TiO₂. The initial degradation rate increased by a factor of 1.4 in the presence of 100 mg L⁻¹ of TiO₂. Similar results have been reported by Balaji et al. [52] who investigated the degradation of acid red B at 20 kHz. Control experiments with various TiO₂ loading in the silent conditions and with magnetic stirring showed that no adsorption occurs on TiO₂ particles. Therefore, the observed positive effect is due to the TiO₂ particles, providing extra nuclei for bubble formation. However, increasing particles concentration to 150 mg/L, decreased the observed positive effect of TiO₂. This is mainly due to the attenuation of ultrasound waves by the particles, which reduces the penetration of ultrasonic waves in the solution. This phenomenon was also reported by Torres et al. [9] and Berberidou et al. [38]. Consequently, similarly to Fe²⁺ homogenous catalyst, the detrimental effect on sonolytic degradation takes place with heterogeneous TiO₂ catalyst because of sound attenuation.

The combination of ultrasound (US) with simultaneous Fe²⁺ and TiO₂ catalysts may enhance further the degradation of the dye. This operation needs the optimization of the catalysts loading as it is not sure that the obtained values (100 mg L⁻¹ TiO₂ and mg L⁻¹ 15 Fe²⁺) for US/TiO₂ and US/Fe²⁺ processes are the same for the ternary system (US/Fe²⁺/TiO₂). A series of sonolytic experiments have been conducted for 30 mg L⁻¹ of BR29 at different catalysts concentrations. Figure 6 shows the effect of Fe²⁺ concentration of the kinetics of BR29 degradation

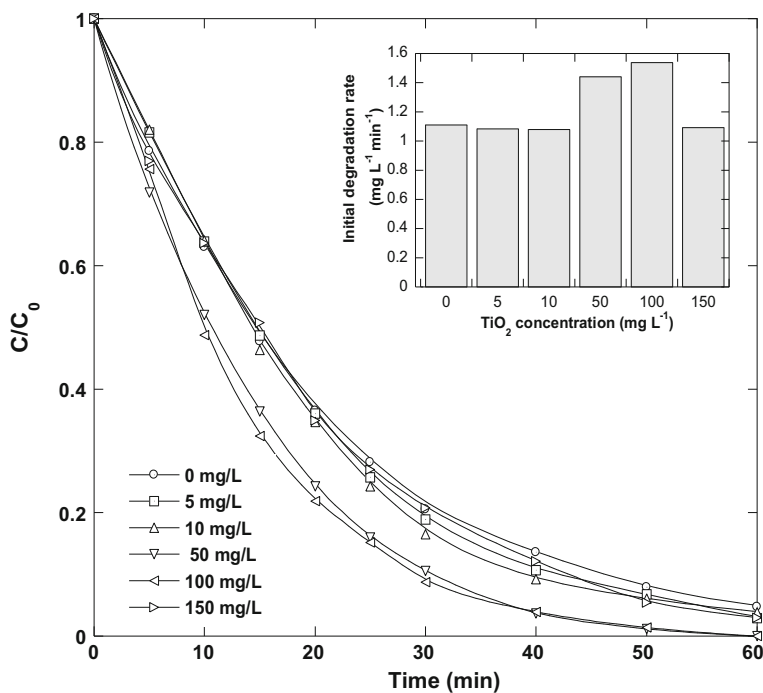


Fig. 5 Effect of TiO₂ loading on the sonolytic removal of BR29 (conditions-volume: 300 mL, initial BR29 concentration: 30 mg L⁻¹, temperature: 25 °C, natural pH, frequency: 300 kHz, power: 80 W)

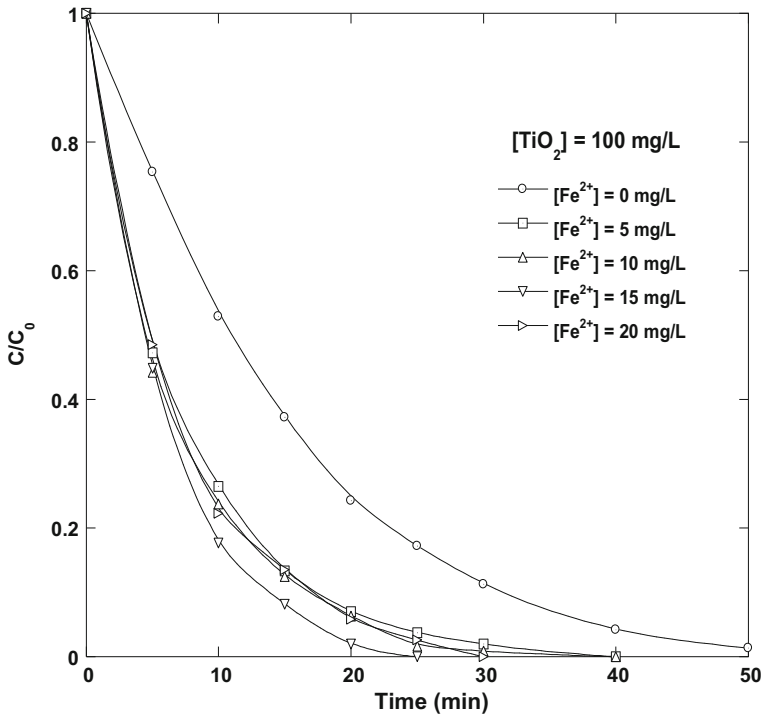


Fig. 6 Effect of Fe^{2+} addition on the sonolytic removal of BR29 in the presence of 100 mg L^{-1} TiO_2 (conditions-volume: 300 mL, initial BR29 concentration: 30 mg L^{-1} , temperature: 25°C , pH 3, frequency: 300 kHz, power: 80 W)

in the presence of 100 mg L^{-1} of TiO_2 . As suggested, compared to the US/ TiO_2 system, the ternary system enhanced significantly the degradation of the dye. The degradation rate increased with increasing Fe^{2+} concentration up to 15 mg L^{-1} and decreased afterward. Thus, the optimum concentration of iron was the same as that obtained in the case of the binary system US/ Fe^{2+} . In the presence of 15 mg L^{-1} , the complete removal of the dye by the ternary system required only 25 min, while 60 min is necessary for the system US/ TiO_2 . At the same time, the initial degradation rate increased from $1.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for US/ TiO_2 system to $3.31 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ for the ternary system (2.34-fold increase). Similarly, the effect of TiO_2 concentration on the kinetics of BR29 removal in the presence of 15 mg L^{-1} was investigated and the results are reported in Fig. 7. The effect of TiO_2 loading in the ternary system is not more pronounced as that obtained in the case of the US/ TiO_2 system. Nevertheless, it can be observed that the best conversion yield was obtained for 100 mg L^{-1} , showing the same trend as that of the US/ TiO_2 system. In the presence of 100 mg L^{-1} TiO_2 , the ternary system yielded a significant reduction in the time of treatment compared to the binary system US/ Fe^{2+} (25 min instead of 50 min). Correspondingly, the initial degradation rate increased from 2.27 with US/ Fe^{2+} system to 3.31 with the US/ Fe^{2+} / TiO_2 system. As a conclusion, the combination of ultrasound with Fe^{2+} and TiO_2 showed a beneficial effect compared

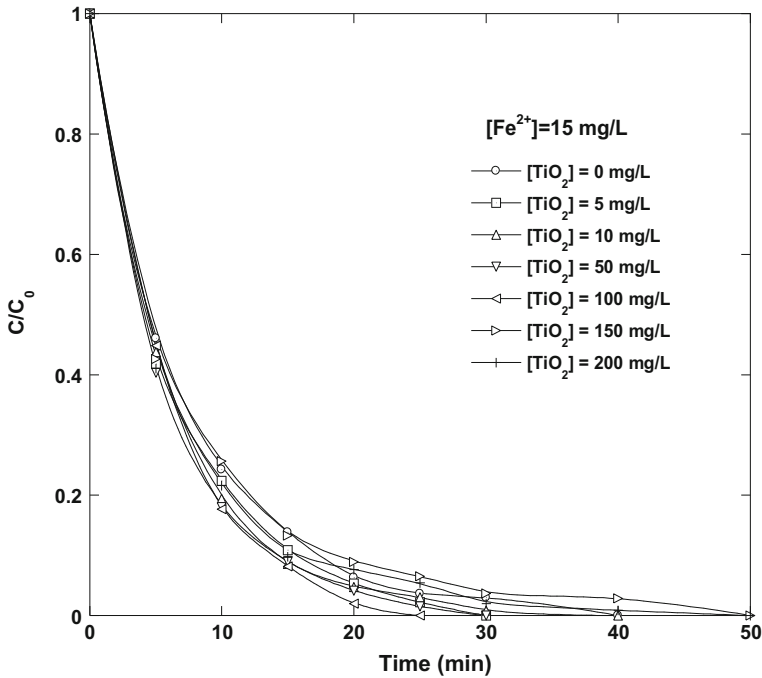


Fig. 7 Effect of TiO₂ addition on the sonolytic removal of BR29 in the presence of 15 mg L⁻¹ Fe²⁺ (conditions-volume: 300 mL, initial BR29 concentration: 30 mg L⁻¹, temperature: 25 °C, pH 3, frequency: 300 kHz, power: 80 W)

to those obtained for each separated system (US/Fe²⁺ and US/TiO₂). For the combined process, the optimum doses of iron and TiO₂ particles are 15 mg L⁻¹ and 100 mg L⁻¹, respectively, which are the same doses obtained in the case of US/Fe²⁺ and US/TiO₂ processes.

Mineralization and synergistic effect

The beneficial effect of the integrated US/Fe²⁺/TiO₂ process has been verified for the mineralization of the dye solution. A series of sonolytic experiments (300 kHz, 80 W and 30 mg L⁻¹ BR29) were conducted at pH 3 for the processes US, US/Fe²⁺, US/TiO₂, and US/Fe²⁺/TiO₂ at the optimum doses of Fe²⁺ and TiO₂ (15 and 100 mg L⁻¹, respectively). Figure 8 shows the evolution of the normalized total organic carbon for 240 min of treatment for the four investigated systems. The order of mineralization is consistent with that of BR29 removal: US < US/TiO₂ << US/Fe²⁺ << US/Fe²⁺/TiO₂. However, the beneficial effect of the US/Fe²⁺/TiO₂ treatment on COT abatement is more remarkable than that observed on BR29 removal. After 30 min of treatment, ~64 % of BR29 was mineralized using US/Fe²⁺/TiO₂ system, whereas 35 % was eliminated with US/Fe²⁺, 10 % with US/TiO₂, and only 5 % with US alone. After 60 min of treatment, the mineralization degrees increased to 81 % for US/Fe²⁺/TiO₂ system, 51 % for US/Fe²⁺, and 12 %

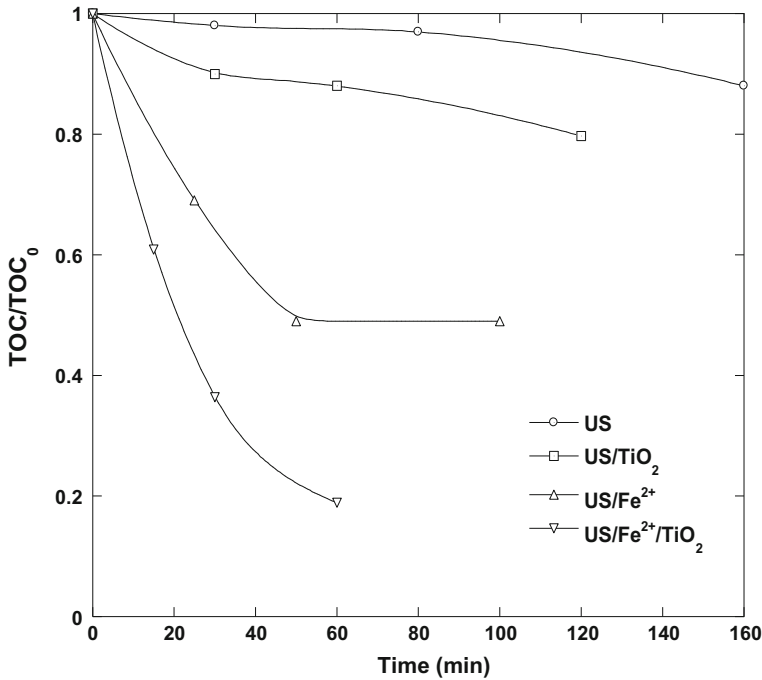


Fig. 8 Total organic carbon (TOC) abatement under different systems during treatment of aerated BR29 solutions (conditions-volume: 300 mL, initial BR29 concentration: 30 mg L⁻¹, [TOC]₀ = 5.80 mg L⁻¹, temperature: 25 °C, TiO₂: 100 mg L⁻¹, Fe²⁺: 15 mg L⁻¹, pH 3, frequency: 300 kHz, power: 80 W)

with US/TiO₂ and 10 % with US alone. The synergy (S) between US/Fe²⁺ and US/TiO₂ processes, for BR29 mineralization, can be better discussed using the following equation [9]:

$$S = \frac{TOC_{US/Fe^{2+}/TiO_2}}{TOC_{US/Fe^{2+}} + TOC_{US/TiO_2}}, \quad (8)$$

where $TOC_{US/Fe^{2+}/TiO_2}$ represents the percentage of TOC removed for the combined process, while $TOC_{US/Fe^{2+}}$ and TOC_{US/TiO_2} represent the percentages of TOC eliminated under US/Fe²⁺ alone and US/TiO₂ alone, respectively. If S is equal to 1, the effect of combining the two methods is additive; if S is higher or lower than 1, the effect is synergistic or antagonistic, respectively. The S values, calculated according to the results of Fig. 8, after 30 and 60 min are 1.42 and 1.29, respectively. These results indicated an interesting synergistic effect of the combined processes. Interestingly, the obtained results show that the synergy S between US/Fe²⁺ and US/TiO₂ is time dependent and is more pronounced at 30 min than that observed at 60 min. Torres et al. [9] who investigated the synergy between photocatalysis and high frequency sonolysis (300 kHz) toward the mineralization bisphenol A showed that the synergy S is more pronounced at 2 h than that obtained at 4 h.

As mentioned early, the enhancement obtained by Fe^{2+} addition is due to the decomposition of the ultrasonically generated H_2O_2 and $\cdot\text{OH}$ generation under Fenton process. In this process, if reaction (3) proceeds at a high rate, the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} by hydrogen peroxide (Eq. 4) occurs at a lower rate and reaction (4) can become the rate limiting step [7, 36]. The addition of TiO_2 increases the number of cavitation bubbles and, therefore, it acts as an additional source of $\cdot\text{OH}$ and H_2O_2 in the reacting medium. In this situation, the excess of H_2O_2 contributes to the production rate of $\cdot\text{OH}$ in the bulk solution through reaction (3) as well as the reduction rate of Fe^{3+} to Fe^{2+} through reaction (4). The Fenton reaction could be enhanced in the presence TiO_2 particles and, thus, the probabilities of $\cdot\text{OH}$ radical attack on BR29 by-products will be higher, yielding higher mineralization percentages.

Conclusion

The degradation of BR29, a hydrophilic organic compound, was studied by combining ultrasound with Fe^{2+} and TiO_2 catalysts. Preliminary evaluation of ultrasonic treatment alone showed that $\cdot\text{OH}$ radical attack was the main mechanism involved in the BR29 degradation, and that ultrasound removes efficiently the initial substrate. However, because of the formation of highly hydrophilic by-products during the sono-oxidation process, a poor mineralization was observed using this technology. The assistance of ultrasound with iron enhanced the mineralization efficiency via the catalytic decomposition of the acoustically generated H_2O_2 (Fenton reaction), which yields more hydroxyl radical in the bulk solution. Addition of TiO_2 to the US/ Fe^{2+} system enhanced further the mineralization through the rise of the bubble number, which implies the generation of additional $\cdot\text{OH}$ and H_2O_2 . In this case, the added H_2O_2 would enhance the efficiency of the Fenton reaction and, thus, yielding many hydroxyl radicals in the bulk solution. The obtained results of this study support the above interpretation. The mineralization increased from 5 % with ultrasound alone to 35 % with US/ Fe^{2+} and 64 % with US/ Fe^{2+} / TiO_2 after 30 min of treatment and from 10 % with US to 51 and 81 % with, respectively, US/ Fe^{2+} and US/ Fe^{2+} / TiO_2 processes. The integrated US/ Fe^{2+} / TiO_2 treatment should be an innovative process for the mineralization of organic contaminants in water.

Acknowledgments The financial support by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria (Project No. A16N01UN230120130010) is greatly acknowledged.

References

1. J.L. Wang, L.J. Xu, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **42**, 251–325 (2012)
2. S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* (IWA Publishing, London, 2004)
3. M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants* (Marcel Dekker Inc, New York, 2003)
4. Y.G. Adewuyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 4681–4715 (2001)
5. T. Yonar, Decolorisation of textile dyeing effluents using advanced oxidation processes, in *Advances in Treating Textile Effluent*, ed. by P. Hauser (InTech, China, 2011)

6. A. Matilainena, M. Sillanpää, *Chemosphere* **80**, 351–365 (2010)
7. F. Méndez-Arriaga, R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, *Water Res.* **43**, 3984–3991 (2009)
8. Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, *Sci. Total Environ.* **407**, 731–748 (2009)
9. R.A. Torres-Palma, J.I. Nieto, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B Environ.* **80**, 168–175 (2008)
10. T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in *Ultrasound processes*, ed. by S. Parson (IWA Publishing, London, 2004)
11. A. Verma, A.K. Hura, D. Dixit, *Desalination Water Treat* **56**, 677–683 (2015)
12. S. Papoutsakis, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J.L. Garcia Sanchez, S. Malato, C. Pulgarin, *Catal. Today* **252**, 59–61 (2015)
13. N. Vela, J. Fenoll, I. Garrido, G. Navarro, M. Gambín, S. Navarro, *Catal. Today* **252**, 70–77 (2015)
14. A. Verma, D. Dixit, A. Toor, J. Srivastava, *Environ. Prog. Sustain. Energy* **34**, 380–386 (2015)
15. T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: The Use of Power Ultrasound in Chemistry and Processing* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002)
16. M.R. Hoffmann, R. Hochemer, *Ultrason. Sonochem.* **3**, S163–S172 (1996)
17. M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcen, B. David, *J. Phys. Chem.* **98**, 10514–10520 (1994)
18. C. Pétrier, D. Casadonte, *Adv. Sonochem.* **6**, 91–109 (2001)
19. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1215–1249 (1999)
20. K.S. Suslick, D.A. Hammerton, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5641–5642 (1986)
21. T. Sivasankat, V.S. Moholkar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 2206–2219 (2008)
22. E.J. Hart, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **91**, 3654–3660 (1987)
23. K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3537–3539 (1982)
24. M.M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, P. Calle, *Ultrason. Sonochem.* **8**, 17–22 (2001)
25. M. Anbar, I. Pecht, *J. Phys. Chem.* **68**, 352–357 (1964)
26. T. Sivasankar, V.S. Moholkar, *Ultrason. Sonochem.* **16**, 769–781 (2009)
27. E.L. Mead, R.G. Sutherland, R.E. Verrall, *Can. J. Chem.* **54**, 1114–1120 (1976)
28. R. Pflieger, T. Chave, G. Vite, L. Jouve, S.I. Nikitenko, *Ultrason. Sonochem.* **26**, 169–175 (2015)
29. S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, *Chem. Eng. J.* **158**, 550–557 (2010)
30. H. Ghodbane, O. Hamdaoui, *Ultrason. Sonochem.* **16**, 593–598 (2009)
31. C. Minero, P. Pellizzari, V. Maurino, E. Pelizzetti, D. Vione, *Appl. Catal. B Environ.* **77**, 308–316 (2007)
32. S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, C. Pétrier, *J. Hazard. Mater.* **175**, 593–599 (2010)
33. T. Tuziuti, K. Yasui, Y. Iida, H. Taoda, S. Koda, *Ultrasonics* **42**, 597–601 (2004)
34. A.G. Chakinala, P.R. Gogate, A.E. Burgess, D.H. Bremner, *Ultrason. Sonochem.* **14**, 509–514 (2007)
35. M. Kubo, K. Matsuo, A. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Ultrason. Sonochem.* **12**, 263–269 (2005)
36. R.A. Torres-Palma, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 297–302 (2007)
37. C. Minero, M. Licchiaro, D. Vione, V. Maurino, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8936–8942 (2005)
38. C. Berberidou, I. Poullos, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B* **74**, 63–72 (2007)
39. O. Moumeni, O. Hamdaoui, *Chem. Eng. Process.* **62**, 47–53 (2012)
40. M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, *Ultrason. Sonochem.* **18**, 943–950 (2011)
41. S. Chakma, V.S. Moholkar, *AIChE* **59**, 11485–11494 (2013)
42. S. Chakma, V.S. Moholkar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 6855–6865 (2014)
43. S. Chakma, V.S. Moholkar, *Ultrason. Sonochem.* **22**, 287–299 (2015)
44. T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, *Ultrasonics* **30**, 40–42 (1992)
45. C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **22**, 798–806 (1988)
46. R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, *Ultrason. Sonochem.* **15**, 605–611 (2008)
47. E. Villaroel, J. Silva-Agredo, C. Pétrier, G. Taborda, R.A. Torres-Palma, *Ultrason. Sonochem.* **21**, 1763–1771 (2014)
48. S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**, 35–44 (2015)
49. Boutamine Z, Hamdaoui O, Merouani S (2016) *Turk. J. Chem.* (in press)
50. Y. Nagata, M. Nagakawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.* **7**, 115–120 (2000)
51. J.M. Joseph, H. Destaillets, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **104**, 301–307 (2000)
52. C. Balaji, V.S. Moholkar, A.B. Pandit, M. Ashokkumar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 11485–11494 (2011)



Probing the radical chemistry and the reaction zone during the sono-degradation of endocrine disruptor 2-phenoxyethanol in water



Zineb Boutamine^a, Oualid Hamdaoui^{a,*}, Slimane Merouani^{a,b}

^a Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, Badji Mokhtar – Annaba University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

^b Laboratory of Environmental Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Process Engineering, University of Constantine 3, 25000 Constantine, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Sonochemical degradation
Endocrine disrupting compound
2-Phenoxyethanol
Hydroxyl radical
Chemical probes

ABSTRACT

Sonochemical degradation at 600 kHz of 2-phenoxyethanol (PhE), an endocrine disrupting compound, was performed in the presence of several organic additives, namely: 2-propanol, Triton X-100 and sucrose, of different volatilities to obtain detailed information on the reaction zone and the oxidation pathway of this priority emerging water contaminant. It was found that sonication at 600 kHz and 120 W completely remove PhE (10 mg L^{-1}) from aerated solutions within 100 min of irradiation. Very little removal of PhE ($\sim 7\%$) and low accumulation of H_2O_2 took place in the presence of adequate amount of 2-propanol, indicating that reaction with $\cdot\text{OH}$ radical outside the bubble is the major degradation pathway of PhE. Addition of the hydrophobic surfactant Triton X-100, as an $\cdot\text{OH}$ -probe for the interfacial region, at 10 and 100 mM reduced the degradation event by 57% and 72% and resulted in more than 50% decrease in the yield of H_2O_2 , confirming that PhE degradation occurs mainly at the bubble/solution interface with hydroxyl radical attack. Addition of the hydrophilic substrate glucose at high doses decreased slightly ($\sim 7\%$) the degradation of PhE and the formation rate of H_2O_2 , meaning that the bulk of the solution participate marginally in the degradation of the pollutant. Finally, analyzing the degradation rates at various initial PhE concentrations ($2\text{--}400 \text{ mg L}^{-1}$) with a heterogeneous Langmuir type mechanism underlined the predominance of interfacial radical reactions during the oxidation of PhE, particularly at high initial pollutant concentrations.

1. Introduction

2-Phenoxyethanol (PhE) is a member of the glycol ether family. It is a colorless liquid which has many industrial applications as an ingredient in cosmetics, vaccines and pharmaceuticals [1]. In cosmetics and other dermally applied personal care products, it is used as a preservative and antimicrobial agent [1]. It is also used as a topical anti-septic and as a solvent for insect repellants and as a fixative for perfumes [2]. PhE has been shown to induce hepatotoxicity, renal toxicity, and hemolysis in subchronic and chronic studies in multiple species [3]. U.S. Environmental Protection Agency has classified PhE as one of the endocrine disrupting compounds (EDCs) [4]. Such compounds present a risk on human health and aquatic life if discharged with wastewaters without appropriate treatment. The stability and persistence of EDCs contribute to the increased ground and surface water contamination and bioaccumulation risk in the trophic chain [5].

Advanced oxidation processes (AOPs) including photocatalysis, ozonation, Fenton reagents and sonolysis, have shown a potential

efficacy toward the degradation and mineralization of various EDCs in aqueous medium [6–14]. These techniques are centered on the in situ generation and use of hydroxyl radical, which is a highly reactive and nonselective species that reacts with most organic substrates with a rate constant of $10^8\text{--}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [15]. Ultrasonic irradiation in a liquid brings about the formation, growth and collapse of microscale gas/vapor bubbles [16]. During bubble collapse, a hot spot of extremely high temperature (several thousand degrees) and high pressure (several hundred atmospheres) is created [17,18]. $\cdot\text{OH}$ and H^\cdot radicals are formed from the pyrolysis of water vapor inside the collapsing bubble [19,20]. Degradation of dissolved organic compounds proceeds via a reaction with these radicals and/or direct pyrolysis either inside or at the bubble solution interface [21,22]. The bulk of solution appears as the third reaction site where a little of radicals ($\sim 10\%$ of the total amount formed in the bubble [23]) may reach this zone [21].

In sonochemistry, it is generally suggested that the inside and the gas/liquid interface of cavitation bubbles are the main reaction zones, and thus accumulation of organic compounds at the interface of the

* Corresponding author.

E-mail address: ohamdaoui@yahoo.fr (O. Hamdaoui).

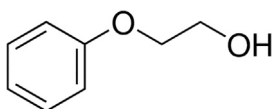


Fig. 1. Molecular structure of 2-phenoxyethanol.

bubbles is important for their effective degradation. In this work, the degradation of PhE was performed in the presence of several selected organics of different volatilities whose objective was clarifying the oxidation pathway and the reaction site of this priority emerging water contaminate under ultrasonic treatment. The degradation experiments were carried out at various doses of the selected radical probes, 2-propanol, Triton X-100 and sucrose. To the best of our knowledge, although there are a number of reports concerning sonochemical degradation of EDCs [9,24–29], ultrasonic irradiation applied to the degradation of PhE was not addressed elsewhere.

2. Materials and methods

Ultrapure water was used for preparing solutions and as mobile phase component for HPLC analysis. 2-phenoxyethanol (abbreviation: PhE, CAS number: 122–99–6, molecular formula: $C_8H_{10}O_2$, Molecular weight: $138.166 \text{ g mol}^{-1}$, purity: $\geq 99.0\%$) was supplied by Fluka. The molecular structure of PhE was presented in Fig. 1. Potassium iodide, sodium hydroxide, sulfuric acid, 2-propanol, Triton X-100 and ammonium heptamolybdate ($(NH_4)_6Mo_7 \cdot 4H_2O$) (all from Sigma-Aldrich) were used as received (analytical grade).

Experiments were conducted in cylindrical water-jacketed glass reactor (capacity: 500 L). The source of the 600 kHz-ultrasonic irradiation was a piezoelectric disc fixed on stainless steel plate in the bottom of the reactor and alimented with a supplied power of 120 W. The temperature was controlled through the cooling jacket and displayed by a thermocouple immersed in solution. Ultrasonic energy dissipated in the reactor was estimated by the calorimetric method [30]. A constant solution volume of 200 mL was adopted for all the experiments. Quantitative analysis of the pollutant was performed by HPLC (YL9100 HPLC System) using a Supelcosil LC-18 column ($4 \mu\text{m dp}$ and $250 \times 4.6 \text{ mm}$) and a UV–vis detector (YL9120) set at 254 nm. The mobile phase, 50/50 (v/v), acetonitrile/water was run in the isocratic mode (0.3 mL min^{-1}).

H_2O_2 was analytically determined by the spectrophotometric method with KI (0.1 mol L^{-1}) and ammonium heptamolybdate salt as a catalyst (0.01 mol L^{-1}). Aliquots taken from the reactor were immediately added in the sample quartz cuvette of the spectrophotometer (Lightwave II) containing the reagents and absorbance at 352 nm was recorded after 5 min [31].

3. Results and discussion

3.1. PhE degradation

Fig. 2 shows the effect of sonication at 600 kHz and 120 W on aerated solutions of PhE (10 and 50 mg L^{-1}) at natural pH. As seen, sonolysis induced exponential reduction of the initial solution concentrations following apparent first-order kinetics. Besides, sonolysis treatment led to the concurrent formation of hydrogen peroxide that is released in the solution at lower rates than in the aerated pure water. H_2O_2 , which is formed mainly via hydroxyl radicals recombination at the bubble/solution interface, has been widely used as $\cdot OH$ quantifier under ultrasonic treatment [31]. Fig. 2 also indicated that lower removal extent was obtained at higher initial PhE concentration, i.e. 100% removal was reached after 100 min for $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ while 23% was remained for $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$. However, the calculated initial degradation for $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ was 2.67 times higher than that at $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ($1 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ compared to $0.373 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

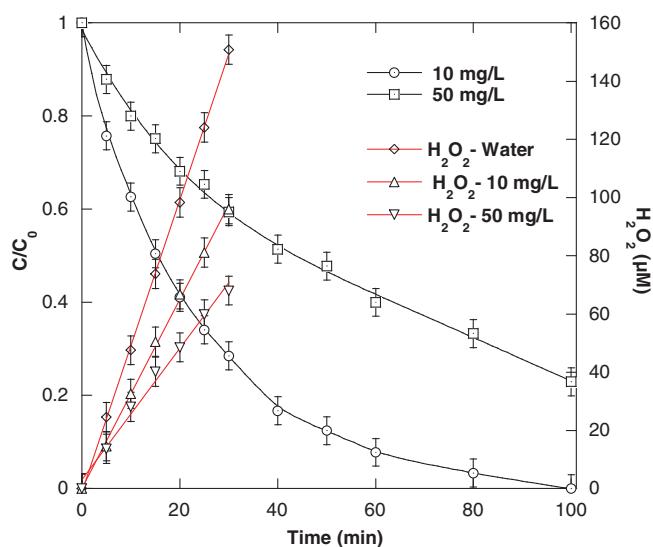


Fig. 2. Kinetics of PhE degradation and H_2O_2 evolution in aerated solutions upon ultrasound for PhE initial concentrations of 10 and 50 mg L^{-1} (conditions – volume: 200 mL, temperature: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH ~ 5.6 , frequency: 600 kHz, power: 120 W).

PhE is highly water soluble (solubility: 2.6 g L^{-1} [32]) nonvolatile substrate (vapor pressure: $7 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ [33], $\log K_{OW}$: 1.16 [34]) that cannot enter the bubble. Thus, under ultrasonic action, PhE could be degraded through reaction with $\cdot OH$ radicals outside the bubble. This statement was supported by the fact that H_2O_2 formation rate was lower in PhE-solutions than that in water (Fig. 2). In pure water, the production rate of H_2O_2 was $5 \mu\text{M min}^{-1}$. This value decreased to 3.25 and $2.26 \mu\text{M min}^{-1}$ when PhE exists at 10 and 50 mg L^{-1} , respectively, signifying that considerable portion of hydroxyl radicals were scavenged by PhE at the bubble collapse, particularly at high PhE concentration level.

In order to demonstrate the correspondence between the rates of H_2O_2 production and PhE degradation, material balances for PhE, H_2O_2 and $\cdot OH$ in the liquid phase was conducted and allowed to determine a direct correlation between the production rates of H_2O_2 in water ($r_{H_2O_2,w}$) and in PhE solution ($r_{H_2O_2,PhE}$) and the disappearance rate of PhE (r_{PhE}):

$$(r_{H_2O_2})_{PhE} = (r_{H_2O_2})_w - \frac{1}{2} r_{PhE} \quad (1)$$

According to this correlation, the PhE initial degradation rate can be predicted as

$$r_{PhE} = 2[(r_{H_2O_2})_w - (r_{H_2O_2})_{PhE}] \quad (2)$$

which gives a value of $2.5 \mu\text{M min}^{-1}$ ($0.35 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). This value is coherent with that calculated from the slope of 10 mg L^{-1} PhE curve of Fig. 2 ($0.37 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

3.2. Probing the reaction zone and the oxidation pathway

To better identifying the free radical pathway and the reaction zone during the sono-oxidation of PhE, radical probes of variable volatilities have been used. The selected probes are: 2-propanol, Triton X-100 surfactant and sucrose. 2-propanol is a volatile substrate ($\log K_{OW} = 4.86$) of the aliphatic alcohol family, which penetrate easily in the bubble during its growth phase [35]. During the bubble collapse, 2-propanol is efficiently degraded by pyrolysis and free radical attack, leading to scavenging $\cdot OH$ radicals formed in the bubble [36–38]. 2-propanol is also a common $\cdot OH$ radical scavenger at the liquid shell of the bubble with high reaction rate constant ($1.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [15]) [39]. Therefore, 2-propanol was used as an $\cdot OH$ scavenger for both the gaseous and the interfacial regions of the collapsing bubble. Thus, if

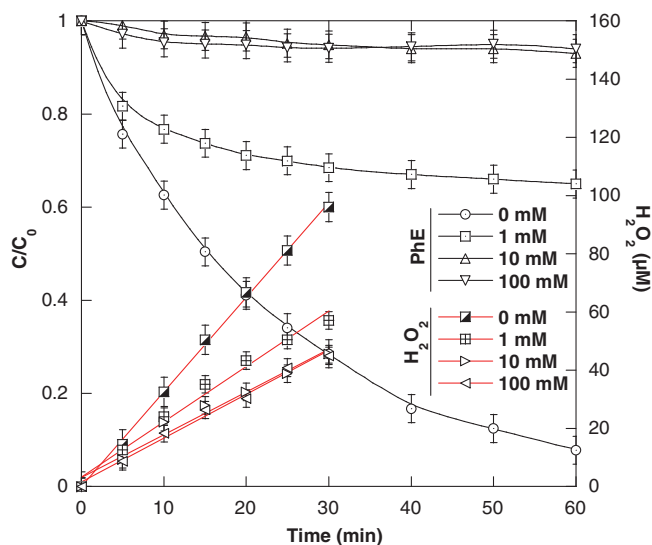


Fig. 3. Effect of 2-propanol addition on the degradation kinetics of PhE and the accumulation of H_2O_2 upon ultrasonic action on PhE-aerated solutions (conditions – volume: 200 mL, initial PhE concentration: 10 mg L^{-1} , initial alcohol concentration: 1–100 mM, temperature: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH ~ 5.6 , frequency: 600 kHz, power: 120 W).

indeed the hydroxyl radical is a major participant in the sonolytic degradation of PhE, we should be able to suppress this reaction by using 2-propanol. Fig. 3 shows the normalized concentration–time profiles of PhE (10 mg L^{-1}) degradation in the presence of 2-propanol at three initial concentrations (1, 10 and 100 mM) and the corresponding evolutions of hydrogen peroxide for the same doses of the alcohol. In the presence of adequate $\cdot\text{OH}$ radical scavenger (10 mM), very little degradation of PhE ($\sim 7\%$) took place. The small decrease in the concentration of PhE with adequate scavenger was accompanied by the formation of lower amount of H_2O_2 ($45 \mu\text{M}$ after 30 min, which corresponds to a reduction of more than 50% compared to non-alcohol test). At lower concentration of 2-propanol (1 mM), 35% of PhE was degraded during 60 min of sonolysis and only $57 \mu\text{M}$ of H_2O_2 was accumulated in the solution after 30 min. In this case, the degradation of the pollutant started rapidly during the first stage of treatment (5 min) and then decelerated suddenly and tends to a near-plateau at $C/C_0 = 0.68$. At this low alcohol dose, PhE was able to compete for the $\cdot\text{OH}$ radicals at the bubble surface. As the 2-propanol continued to degrade, more hydroxyl radicals were available at the bubble interface for the degradation of PhE. However, following a period of sonolysis (> 5 min), PhE degradation would also be affected by the formation of volatile products from the alcohol degradation that accumulate inside the bubble. Such volatile products decrease the temperature inside the bubble, which, in turn, slowdown the sonolytic reactions and conduct to the observed near-plateau in the degradation curve (Fig. 3). It should also be noticed that a higher dose of alcohol (100 mM), which inhibits drastically PhE degradation, did not nullify the formation of hydroxyl radical inside the bubble as a considerable amount of H_2O_2 was measured in this case ($45 \mu\text{M}$ after 30 min). This is due to the fact that higher temperatures exit always inside the collapsing bubble at higher concentrations of alcohols. Indeed, Ashokkumar and co-workers [17,40–42] have estimated the bubble temperature at varying doses (up to 500 mM) of several alcohols (methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol and t-butanol) and showed that the bubble temperature is always superior to 2000 K. Thus, under these conditions, water sonolysis inside the bubble concurred of alcohol pyrolysis and generated significant amount of $\cdot\text{OH}$ that reaches the bubble interface. From these results, we can infer that PhE does not undergo direct pyrolysis in the sonolytic bubbles but rather becomes oxidized at the interface by reacting with $\cdot\text{OH}$ radicals. However, the very little degradation of PhE ($\sim 7\%$) and the distinguished detected H_2O_2

($1.5 \mu\text{M min}^{-1}$) even if alcohol exists at very high level (100 mM) suggests that some minor degradation can also take place in the bulk solution. All the above statements are in good agreement with those reported by Peller et al. [43] for the sonochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid at 640 kHz.

For better understanding the reaction mechanism occurring in the bubble-solution interface, Triton X-100 surfactant has been used for probing the interfacial reaction zone. Triton X-100 ($\log K_{\text{OW}} = 4.86$) is preferentially adsorbed at the interface of the collapsing bubble and compete with contaminants for $\cdot\text{OH}$ radicals reaction [44,45]. Extensive work on the sonochemistry of Triton X-100 has been reported by Destailats et al. [46]. Based on the identification of the degradation products, the authors determined that the main reaction involved in the degradation of Triton X-100 is pyrolytic and $\cdot\text{OH}$ radical attack at the hot interfacial region of the collapsing bubble. Triton X-100 react with hydroxyl radical at high rate constant of $(8.8\text{--}9.6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [47]. Thus, if indeed PhE degrades at the interfacial region via reaction with $\cdot\text{OH}$, Triton X-100 could be able to scavenge $\cdot\text{OH}$ radicals and prevent its reaction with PhE at the interface of the bubble. In our experiments, varying concentrations of Triton X-100 (1, 10 and 100 mM) were added to 10 mg L^{-1} of PhE solutions. The results are summarized in Fig. 4. It was noticed that addition of Triton X-100 at low concentration (1 mM) had a little reduction ($\sim 6\%$) on PhE degradation, but, whomever, it significantly reduced the formation of H_2O_2 (36% reduction in the yield of H_2O_2). However, a significant diminution in the PhE degradation and H_2O_2 production was observed in the presence of Triton X-100 at high concentrations. The degradation event was reduced by 57% by adding 10 mM of Triton X-100 and by 72% by adding 100 mM. Correspondingly, 56% decrease in the yield of H_2O_2 was recorded with 100 mM of Triton X-100. These results reflect a strong competition between the target contaminant and surfactant molecules at the bubble interface, giving evidence that PhE degradation occurs mainly at this region with hydroxyl radical attack. Similar statements have been reported by Rayaroth et al. [48] who investigated the effect of surface active substances on the sonochemical degradation of Comassie brilliant blue and that of Almarhabi and Ashokkumar [49] who studied the effect of Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant on sonochemical degradation of p-toluenesulfonic acid.

Finally, to estimate the contribution of the bulk solution in the degradation process, PhE degradation experiments have been conducted in the presence of sucrose, which is a nonvolatile hydrophilic substrate

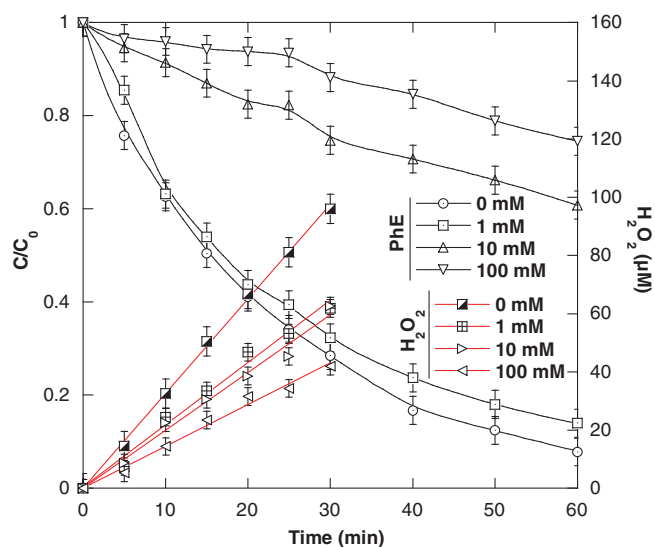


Fig. 4. Effect of Triton X-100 addition on the degradation kinetics of PhE and the accumulation of H_2O_2 upon ultrasonic action on PhE-aerated solutions (conditions – volume: 200 mL, initial PhE concentration: 10 mg L^{-1} , initial Triton X-100 concentration: 1–100 mM, temperature: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH ~ 5.6 , frequency: 600 kHz, power: 120 W).

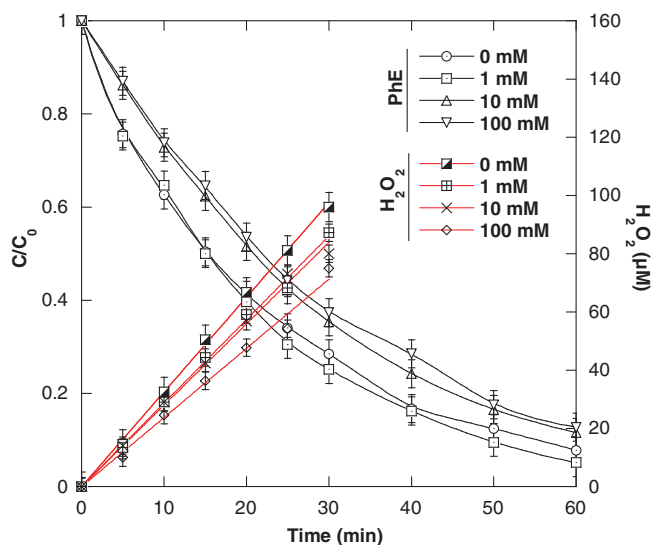


Fig. 5. Effect of sucrose addition on the degradation kinetics of PhE and the accumulation of H_2O_2 upon ultrasonic action on PhE-aerated solutions (conditions – volume: 200 mL, initial PhE concentration: 10 mg L^{-1} , initial sucrose concentration: 1–100 mM, temperature: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH ~ 5.6 , frequency: 600 kHz, power: 120 W).

(log $K_{\text{ow}} = -3.69$) that stays in the bulk phase and reacts with $\cdot\text{OH}$ at high rate constant ($k = 3.12 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [50]) [51]. Thus, sucrose could be a good competitor for probing the bulk reaction zone. Fig. 5 shows the effect of sucrose at 1, 10 and 100 mM on the removal kinetics of PhE (10 mg L^{-1}) and the production of H_2O_2 during the sonochemical treatment. It was observed that the sonolytic degradation of PhE as well as the accumulation of H_2O_2 slightly decreased in the presence of sucrose. The slight decrease in the degree of PhE removal by an increase in the relative concentration of sucrose in the mixture is a clear indication of the predominance of interfacial reactions of PhE with hydroxyl radical. However, the little reduction of PhE degradation at 100 mM of sucrose is in line with the non-complete inhibition of PhE removal observed with high doses of 2-propanol and triton X-100 (100 mM) and clearly confirmed that a little portion of PhE destruction took place in the bulk solution phase. This conclusion is in consistence with that reported by Merouani et al. [51] for the sonochemical degradation of Rhodamine B in the presence of sucrose.

As conclusion, the present radical scavenger studies confirmed that the degradation of PhE mostly takes place at the bubble-solution interface by hydroxyl radical attack, whereas some radical reactions also occurred in the bulk of the solution.

3.3. Probing the reaction zone for a wide range of initial PhE concentrations

PhE aerated solutions of different initial concentrations (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 and 400 mg L^{-1}) were submitted to sonolysis at 600 kHz and 120 W. Fig. 6 depicts the initial PhE degradation rate and the H_2O_2 formation rate versus initial PhE concentration obtained from the different runs. Because heterogeneous reactions are induced by ultrasonic irradiation, a heterogeneous kinetics model based on Langmuir mechanism (Eq. (7)) was applied to fit the experimental data [52–54] and probing the interfacial reaction zone for various initial PhE concentrations. This model assumes that degradation reaction take place at the interfacial region.

The kinetic model makes the following assumptions: (i) the rate of adsorption, r_1 , of PhE molecule from the bulk solution to the interfacial region of cavitation bubbles is proportional to the concentration of the bulk solution of PhE and to $(1 - \theta)$, where θ corresponds to the occupied ratio of PhE molecules in the interfacial region of cavitation bubbles, (ii) the rate of desorption, r_{-1} , is proportional to θ . Therefore, the rates of r_1 and r_{-1} are expressed by use of the rate constants k_1

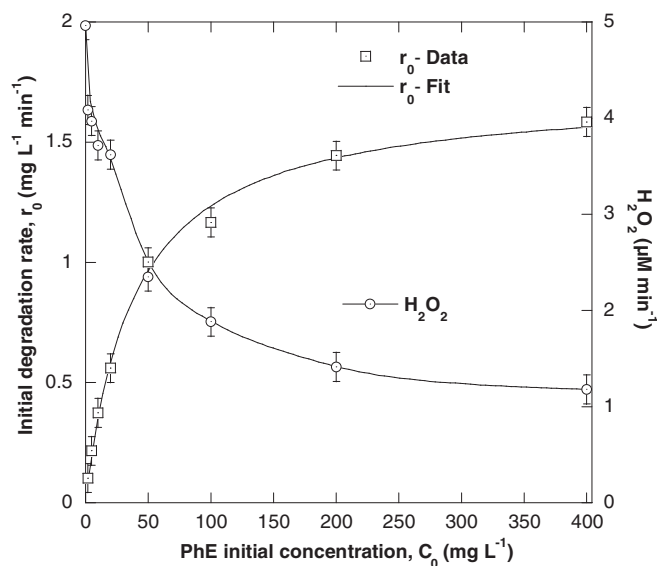


Fig. 6. Initial degradation rate and H_2O_2 production rate versus PhE initial concentration (conditions – volume: 200 mL, initial 2PE concentration: 2–400 mg L^{-1} , temperature: $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH ~ 5.6 , frequency: 600 kHz, power: 120 W).

(min^{-1}) and k_{-1} ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) for adsorption and desorption, respectively, as follows:

$$r_1 = k_1 C_0 (1 - \theta) \quad (3)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta \quad (4)$$

where C_0 is the initial concentration of PhE in the bulk solution. When a pseudo-steady state is reached

$$k_1 C_0 (1 - \theta) = k_{-1} \theta \quad (5)$$

θ is thus determined as

$$\theta = \frac{K C_0}{1 + K C_0} \quad (6)$$

where K is k_1/k_{-1} according to Eq. (5).

When PhE molecules in the interfacial region of cavitation bubbles are degraded, the degradation rate, can be represented as

$$r = k\theta = \frac{k K C_0}{1 + K C_0} \quad (7)$$

where r is the initial degradation rate ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), k is the pseudo-rate constant (mg L^{-1}), K is the equilibrium constant (L mg^{-1}) and C_0 (mg L^{-1}) is PhE initial concentration. The model parameters ($k = 1.7135 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $K = 0.0257 \text{ L mg}^{-1}$) were determined by non-linear curve fitting method using KaleidaGraph© software and the corresponding theoretical curve was superimposed on the experimental data points (Fig. 6). It was clearly seen that the Langmuir kinetics model perfectly described the sonolytic degradation rate of PhE, signifying that PhE degradation process is primarily interfacial event. Based on this result, it can be concluded that PhE degradation could not be described with first order kinetics as there was no linear correlation between the initial degradation rate and the initial concentration. Therefore, the degradation of PhE is linked to the local concentration of both PhE and hydroxyl radical at the bubble/solution interface. At low concentrations of PhE, a fraction of the $\cdot\text{OH}$ radicals formed during sonolysis may attack PhE molecules and the remaining $\cdot\text{OH}$ radicals recombine to yield H_2O_2 . However, as the concentration of PhE increased, the fraction of $\cdot\text{OH}$ radicals that undergo recombination to yield H_2O_2 would decrease (Fig. 6) and be involved in the degradation process and hence the degradation rate increases, as shown in Fig. 6. These observations are in line with those reported by several research studies on the sonochemical degradation of various nonvolatile

contaminants [54,28,55–57].

4. Conclusion

Sonochemistry using high frequency ultrasound (600 kHz) offers a valuable alternative for the degradation of PhE endocrine disruptor in aqueous solutions. The reaction zone and the oxidation pathway have been probed using two organic substrates (2 propanol, Triton X-100) which react at different zone due to their different volatilities. This procedure allowed to demonstrating that the bubble solution interface was the dominant degradation zone and hydroxyl radical diffused from the bubble was the main species involved in the degradation of PhE. Additional evidence about the reaction zone has been given with sucrose addition as a probe of the bulk solution phase. Sucrose at high doses marginally inhibited the degradation of PhE, making sure that some degradation reactions may take place in the bulk liquid phase. Taking into account the Langmuir type mechanism, it was suggested that the interfacial region of the cavitation bubbles is the main reaction zone for a wide range of initial PhE concentrations.

References

- [1] PubChem open chemistry database, 2-Phenoxyethanol. < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-phenoxyethanol> > .
- [2] J. Scognamiglio, Fragrance material review on 2-phenoxyethanol, Food Chem. Toxicol. 50 (2012) S244–S255, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.10.030>.
- [3] J.A. Troutman, D.L. Rick, S.B. Stuard, J. Fisher, M.J. Bartels, Development of a physiologically-based pharmacokinetic model of 2-phenoxyethanol and its metabolite phenoxyacetic acid in rats and humans to address toxicokinetic uncertainty in risk assessment, Regul. Toxicol. Pharmacol. 73 (2015) 530–543, <http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.07.012>.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, Endocrine disruptor screening program (EDSP) estrogen receptor bioactivity. < <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/endocrine-disruptor-screening-program-edsp-estrogen-receptor-bioactivity> > .
- [5] M. Auirol, Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams, R.Y. Surampalli, Endocrine disrupting compounds removal from wastewater: a new challenge, Process. Biochem. 41 (2006) 525–539, <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2005.09.017>.
- [6] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Rocca, G. Lofrano, A. Nikolaou, et al., Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, Desalination 215 (2007) 166–176, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.035>.
- [7] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, J. Hazard. Mater. 149 (2007) 631–642, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>.
- [8] A.O. Ifelebuegu, J. Ontobogu, E. Joyce, T. Mason, Sonochemical degradation of endocrine disrupting chemicals 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in water and wastewater, Int. J. Environ. Sci. Technol. 11 (2014) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-013-0365-2>.
- [9] S. Boutemedjet, O. Hamdaoui, S. Merouani, C. Pétrier, Sonochemical degradation of endocrine disruptor propylparaben in pure water, natural water, and seawater, Desalin. Water Treat. 57 (2016) 27816–27826, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1177600>.
- [10] T.K. Lau, W. Chu, N. Graham, Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O3 processes, Water Res. 41 (2007) 765–774, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.021>.
- [11] R.A. Torres, J.I. Nieto, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water, Appl. Catal. B Environ. 80 (2008) 168–175, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.013>.
- [12] F.J. Real, F.J. Benitez, J.L. Acero, G. Roldan, F. Casas, Elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate, and 2-phenoxyethanol in ultrapure water and secondary effluents by photolytic and radical pathways, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 16209–16215, <http://dx.doi.org/10.1021/ie302470g>.
- [13] R. Thiruvenkatachari, T.O. Kwon, J.C. Jun, S. Balaji, M. Matheswaran, I.S. Moon, Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA), J. Hazard. Mater. 142 (2007) 308–314, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.023>.
- [14] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 546–551, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.056>.
- [15] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated Electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O•) in aqueous solution, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 515–886 0047-2689/88/020513-374\$20.00.
- [16] M. Ashokkumar, J. Lee, S. Kentish, F. Grieser, Bubbles in an acoustic field: an overview, Ultrason. Sonochem. 14 (2007) 470–475, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2006.09.016>.
- [17] J. Rae, M. Ashokkumar, O. Eulaerts, C. Von Sonntag, J. Reisse, F. Grieser, Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions, Ultrason. Sonochem. 12 (2005) 325–329, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2004.06.007>.
- [18] D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, C.G. Camara, S.J. Putterman, K.S. Suslick, Measurement of pressure and density inside a single sonoluminescing bubble, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 204301, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.204301>.
- [19] K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of Evidence for OH an H by spin trapping, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 3537–3539, <http://dx.doi.org/10.1021/j100231a020>.
- [20] M.M. Castellanos, D. Reyman, C. Sieiro, P. Calle, ESR-spin trapping study on the sonochemistry of liquids in the presence of oxygen. Evidence for the superoxide radical anion formation, Ultrason. Sonochem. 8 (2001) 17–22, [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177\(99\)00047-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177(99)00047-4).
- [21] Y.G. Adewuyi, Sonochemistry: environmental science and engineering applications, Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4681–4715, <http://dx.doi.org/10.1021/ie010096l>.
- [22] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, Ultrason. Sonochem. 4 (1997) 295–300, [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177\(97\)00036-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4177(97)00036-9).
- [23] A. Henglein, Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions, Ultrason. Sonochem. 2 (1995) 115–121, [http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177\(95\)00022-X](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4177(95)00022-X).
- [24] M. Capocelli, E. Joyce, A. Lancia, T.J. Mason, D. Musmarra, M. Prisciandaro, Sonochemical degradation of estradiols: incidence of ultrasonic frequency, Chem. Eng. J. 210 (2012) 9–17, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.084>.
- [25] N.H. Ince, I. Gültekin, G. Tezcanlı-Güyer, Sonochemical destruction of nonylphenol: effects of pH and hydroxyl radical scavengers, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 739–743, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.058>.
- [26] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Effect of mineral and organic matrices on sonochemical degradation of 4-isopropylphenol at low concentrations, Sep. Sci. Technol. 45 (2010) 1587–1594, <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2010.487708>.
- [27] M. Inoue, Y. Masuda, F. Okada, A. Sakurai, I. Takahashi, M. Sakakibara, Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions, Water Res. 42 (2008) 1379–1386, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.006>.
- [28] 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, Ultrason. Sonochem. 15 (2008) 605–611, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2007.07.003>.
- [29] S. Irmak, O. Erbatur, A. Akgerman, Degradation of 17β-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques, J. Hazard. Mater. 126 (2005) 54–62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.045>.
- [30] T.J. Mason, J.P. Lorimer, D.M. Bates, Quantifying sonochemistry: on a “black art”, Ultrasonics 30 (1992) 40–42 0041-624X/92/010040-03.
- [31] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production, J. Hazard. Mater. 178 (2010) 1007–1014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.039>.
- [32] P. Yalkowsky, S.H. He, Yan Jain, Handbook of Aqueous Solubility Data, second ed., RC Press, Boca Raton, 2010.
- [33] D.C. Co, The Glycol Ethers Handbook, Dow Chem Co, Midland, MI, 1990.
- [34] SRI International, 2000 Directory of Chemical producers – United States, Menlo Park, 2000.
- [35] M. Ashokkumar, R. Hall, P. Mulvaney, F. Grieser, Sonoluminescence from aqueous alcohol and surfactant solutions, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 10845–10850, <http://dx.doi.org/10.1021/jp972477b>.
- [36] A. Tauber, G. Mark, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, Sonolysis of tert-butyl alcohol in aqueous solution, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2) (1999) 1129–1136, <http://dx.doi.org/10.1039/a901085h>.
- [37] K. Yasui, Effect of volatile solutes on sonoluminescence, J. Chem. Phys. 116 (2002) 2945–2954, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1436122>.
- [38] C.M. Krishna, T. Kondo, P. Riesz, Sonochemistry of alcohol-water mixtures: spin-trapping evidence for thermal decomposition and isotope-exchange reactions, J. Phys. Chem. 93 (1989) 5166–5172, <http://dx.doi.org/10.1021/j100350a029>.
- [39] M. Ashokkumar, L.A. Crum, C.A. Frenslay, F. Grieser, T.J. Matula, W.B. Mcnamara III et al., Effect of solutes on single-bubble sonoluminescence in water, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 8462–8465, <http://dx.doi.org/10.1021/jp000463r>.
- [40] E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, Determination of temperatures within acoustically generated bubbles in aqueous solutions at different ultrasound frequencies, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13656–13660, <http://dx.doi.org/10.1021/jp061441t>.
- [41] M. Ashokkumar, F. Grieser, A comparison between multibubble sonoluminescence intensity and the temperature within cavitation bubbles, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5326–5327, <http://dx.doi.org/10.1021/ja050804k>.
- [42] E. Ciawi, M. Ashokkumar, F. Grieser, Limitations of the methyl radical recombination method for acoustic cavitation bubble temperature measurements in aqueous solutions, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9779–9781, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0618734>.
- [43] J. Peller, O. Wiest, P.V. Kamat, Sonolysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solutions. evidence for .OH-radical-mediated degradation, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3176–3181, <http://dx.doi.org/10.1021/jp003478y>.
- [44] K. Vinodgopal, M. Ashokkumar, F. Grieser, Sonochemical degradation of a

- polydisperse nonylphenol ethoxylate in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3338–3342, <http://dx.doi.org/10.1021/jp004178j>.
- [45] L. Yang, J.Z. Sostaric, J.F. Rathman, L.K. Weavers, Effect of ultrasound frequency on pulsed sonolytic degradation of octylbenzene sulfonic acid, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 852–858, <http://dx.doi.org/10.1021/jp077482m>.
- [46] H. Destailats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 311–317, <http://dx.doi.org/10.1021/es990384x>.
- [47] J. Perkowski, J. Mayer, L. Kos, Reactions of non-ionic surfactants, triton X-n type, with OH radicals. A review, *Fibres text, East Eur.* 13 (2005) 81–85.
- [48] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar, Sonochemical degradation of coomassie brilliant blue: effect of frequency, power density, pH and various additives, *Chemosphere* 119 (2014) 848–855, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.037>.
- [49] S. Almarhabi, M. Ashokkumar, Sonochemical degradation of p-toluenesulfonic acid in aqueous environment, *Energy Environ. Focus* 4 (2015) 239–244, <http://dx.doi.org/10.1166/eef.2015.1166>.
- [50] J.E. Toth, K.A. Rickman, A.R. Venter, J.J. Kiddle, S.P. Mezyk, Reaction kinetics and efficiencies for the hydroxyl and sulfate radical based oxidation of artificial sweeteners in water, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 9819–9824, <http://dx.doi.org/10.1021/jp3047246>.
- [51] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 550–557, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.048>.
- [52] K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 255–262, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.038>.
- [53] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, Sonochemical degradation of alkylbenzene sulfonates and kinetics analysis with a langmuir type mechanism, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3735–3739, <http://dx.doi.org/10.1021/jp809509g>.
- [54] M. Chiha, S. Merouani, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, C. Pétrier, Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 773–782, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.007>.
- [55] F. Méndez-Arriaga, R.A.A. Torres-Palma, C. Pétrier, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, et al., Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Res.* 42 (2008) 4243–4248, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.033>.
- [56] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, Y. Deng, J.S. Gu, Y.L. Gu, D. Zhang, Factors affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 1401–1407, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.04.007>.
- [57] H. Ferkous, O. Hamdaoui, S. Merouani, Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: effect of operating parameters, *Ultrason. Sonochem.* 26 (2015) 40–47, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.013>.