

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2016

Département de Génie des Procédés

THESE

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

**Régénération sonolytique d'un charbon actif en grain saturé
par un composé phénolique dans divers types de réacteur**

Option :

Génie de l'Environnement

Par

GUILANE Sarah

DIRECTEUR DE THESE : **HAMDAOUI Oualid** Professeur Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	TIFOUTI Lakhdar	Professeur	Université BM - Annaba
EXAMINATEURS :	SAMAR Mohame Elhadi	Professeur	Université BM - Annaba
	DERRADJI Ahmed	Professeur	Université BM - Annaba
	EL BERRICHI Fatima Zohra	Professeur	Université de Guelma

« ...On ne peut, je crois, rien connaître par la simple science. C'est un instrument trop exact et trop dur. Le monde a mille tendresses dans lesquelles il faut se plier pour les comprendre avant de savoir ce que représente leur somme...»

J. Giono - L'eau vive

Résumé

Dans l'objectif de développer un nouveau procédé de régénération du charbon actif, nous avons examiné la désorption du 4-chlorophénol (4-CP) du charbon actif en grain (CAG) par ultrasons de basse fréquence (20 kHz). L'étude est menée dans trois types de réacteur ultrasonore : fermé, en circuit fermé et continu. La désorption de 4-CP de la surface de l'adsorbant par sonication est due aux effets physiques des ultrasons et à la cavitation, qui donnent lieu à une forte convection dans le milieu à travers divers phénomènes physiques, qui sont des processus dynamiques à l'échelle microscopique. Dans le réacteur fermé, l'effet des paramètres opératoires tels que la masse de CAG, la puissance des irradiations ultrasonores, la température, l'addition de sels et la saturation en gaz sur la désorption est étudié. Les résultats obtenus montrent que les quantités désorbées de 4-CP augmente avec l'accroissement de la température du milieu et diminue avec l'augmentation de la masse de charbon et de la puissance acoustique. Aussi, la présence de sels dans le système de régénération et sa saturation en azote et en argon réduit les quantités de 4-CP désorbées. La désorption dans les réacteurs en circuit fermé et continu est favorisée du fait que le gradient de concentration entre la solution régénérante et la surface de l'adsorbant reste important pour toute la durée de sonication. L'addition de l'hydroxyde de sodium ou d'éthanol au système de régénération entraîne un accroissement de la quantité de 4-CP désorbée dans les trois types de réacteur. La régénération de CAG par un procédé combinant la désorption dans un réacteur continu et la dégradation des molécules désorbées par sonolyse, photolyse et photosonolyse est examinée. Ce système de régénération est très efficace. Le procédé photosonochimique combinant les ultrasons et l'irradiation ultraviolette élimine la totalité des molécules désorbées. Les rendements de dégradation de 4-CP suivent l'ordre suivant : photosonolyse > photolyse > sonolyse.

Mot clés : Désorption, Régénération du charbon actif en grain, Ultrasons, 4-chlorophénol, irradiation ultraviolette.

ABSTRACT

The present work reports an investigation for examining the use of low frequency ultrasound (20 kHz) as an inventive technique for the regeneration of granular activated carbon (GAC) saturated by 4-chlorophenol (4-CP) in three different types of reactor : batch reactor, batch-loop reactor and continuous reactor. The passage of ultrasound through a liquid medium induced an interaction between the ultrasonic waves, liquid and dissolved gas that leads to an exciting phenomenon known as acoustic cavitation. The most pertinent effects of 20 kHz ultrasound on the desorption system are mechanical and are attributed to symmetric and asymmetric cavitation. In batch reactor, the effects of experimental conditions such as the temperature of the desorbing solution, amount of adsorbent, power of ultrasound irradiation, addition of salt, pulsed ultrasound and saturating gases on the desorption were investigated. The obtained results show that the desorption increased with increasing the temperature and decreased with increasing the amount of adsorbent and ultrasound power. The results also indicated that the presence of salt and nitrogen and argon as saturating gases reduce the desorption. The tests realized in batch loop and continuous reactors indicate that the desorption was improved in both reactors. This is due to the split in the flux or the concentration gradient between solute concentrations on the adsorbent surface and in the regenerating water. The desorbed amount was high when the adsorbent mass was low because a great volume of desorbing water was used for comparatively less GAC. The addition of ethanol and/or NaOH to the regeneration system causes an enhancement of the amount of 4-CP desorbed. The regeneration of GAC using a new method that combined the regeneration in a continuous flow reactor and the degradation of the desorbed molecules by advanced oxidation processes (sonolysis, photolysis and photosonolysis) was examined. The results show that a total elimination of the desorbed 4-CP was achieved.

Keywords: Desorption, regeneration of granular activated carbon, ultrasound, 4-chlorophenol, UV irradiation.

ملخص

الهدف من هذا البحث هو تطوير طريقة جديدة لإعادة تهيئة الفحم المنشط الحبيبي المستنفذ و المشبع بالملوث العضوي 4-كلوروفينول باستعمال الموجات فوق الصوتية ذات التردد المنخفض (20 كيلوهرتز). و لقد تمت هذه الدراسة في ثلاثة انواع مختلفة من المفاعلات فوق الصوتية و هي على التوالي : مفاعل مغلق، مفاعل مغلق حلقي و مفاعل مستمر. التجارب المجرأة في المفاعل المغلق بينت ان مردود الانتزاز يزيد بارتفاع درجة الحرارة و ينخفض بزيادة الطاقة المستعملة و كمية الفحم الحبيبي المراد معالجتها. و اثبتت ايضا ان اضافة الملح و غاز النيتروجين و الارغون الى نظام الانتزاز يؤثر سلبا على المردود. النتائج المتحصل عليها من الاختبارات المجرأة في المفاعل المغلق الحلقي و المستمر بينت ان لعملية الانتزاز مردود جد ايجابي في هذا النوع من المفاعلات وهذا راجع الى بقاء الفرق كبير بين تركيز الملوث العضوي 4-كلوروفينول على سطح الفحم المنشط الحبيبي و محلول اعادة التهيئة طوال مدة التجربة. كما ان اضافة الايثانول، هيدروكسيد الصوديوم او مزيج من كليهما الى نظام الانتزاز يؤدي الى تعزيز فعالية المفاعلات فوق الصوتية. و لقد تمت دراسة اعادة تجديد الفحم المنشط الحبيبي باستعمال تقنية مستجدة تعمل على انتزاز و تفكيك جزيئات الملوث المنتزة في وقت واحد، حيث يتم تفكيك الملوث باستخدام الموجات فوق الصوتية و الاشعة فوق البنفسجية. و كما تم اختبار ايضا الجمع بين هذين التقنيتين بهدف تحسين المردود. و لقد اثبتت فعالية هذا النظام بالإزالة التامة لجزيئات 4- كلوروفينول المنتزة.

الكلمات المفتاحية : الانتزاز، اعادة تهيئة الفحم المنشط الحبيبي، الموجات فوق الصوتية، 4-كلوروفينول، الاشعة فوق البنفسجية.

Dédicaces

Cette thèse représente l'aboutissement du soutien et des encouragements que mes parents m'ont prodigués tout au long de ma scolarité. Merci d'être toujours présents à mes côtés pour me consoler quand il fallait.

La présence et le soutien de mes sœurs m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller vers l'avant.

La patience et l'encouragement de mon mari m'ont aidé à surmonter toutes les difficultés rencontrées au cours de cette thèse. Pour avoir été si patient, un grand merci.

À mon petit ange Ibrahim Yahia.

À la mémoire de ma grand-mère.

Remerciements

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

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la confiance, la patience et la générosité de mon directeur de thèse, Monsieur **HAMDAOUI Oualid**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar -Annaba, que je veux particulièrement remercier pour le temps et la patience qu'il m'a accordés tout au long de ces années, d'avoir cru en mes capacités et de m'avoir fourni d'excellentes conditions de travail, tant sur le plan matériel qu'humain. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je suis très honoré de l'avoir eu comme directeur de thèse.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Monsieur **TIFOUTI Lakhdar**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Soyez assuré de mon entière reconnaissance.

Je tiens à remercier Madame **EL BERRICHI Fatima Zohra**, Professeur à l'Université de Guelma, d'avoir accepté d'être parmi les membres de jury et de me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi Messieurs **SAMAR Mohammed El Hadi** et **DERRADJI Ahmed**, Professeurs à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs. Je vous remercie aussi pour vos conseils, vos encouragements et pour vos qualités humaines.

Merci à mes collègues et amies pour leurs encouragements et la sympathie qu'elles m'ont témoignée : **CHAOUCHI Sarah**, **BOUTAMINE Zineb** et **MOUMENI Ouarda**.

Je n'oublierais pas les aides permanentes reçues des membres de l'équipe de recherche «Procédés Innovants de Séparation et d'Oxydation».

Cette thèse m'a donné l'occasion de rencontrer et de travailler avec des personnes absolument épatantes. Il est difficile de leur dire ici à quel point j'ai été touché pour ce qu'ils ont fait pour moi.

Table des matières

Liste des Figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION	6
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	8

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION	10
I.1.LES CHLOROPHÉNOLS : GÉNÉRALITÉS, IMPACT ET MÉTHODE D'ÉLIMINATION	10
I.1.1.PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CHLOROPHENOLS	10
I.1.2.EXPOSITION ET CONSIDÉRATION EN MATIÈRE DE SANTÉ HUMAINE	11
I.1.3.TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES EAUX	11
I.1.4.PROCÉDÉS DE RÉGÉNÉRATION DU CHARBON ACTIF	12
I.1.4.1.Régénération à la vapeur d'eau	12
I.1.4.2.Régénération thermique	13
I.1.4.3.Régénération chimique	13
I.1.4.4.Régénération biologique	13
I.2.LES ULTRASONS	14
I.2.1.GÉNÉRALITÉS SUR LES ULTRASONS	14
I.2.2.GENERATION DES ULTRASONS	14
I.2.2.1.Sifflet acoustique	15
I.2.2.2.Magnétostriction	15
I.2.2.3.Piézo-Électricité	15
I.2.3.CAVITATION ULTRASONORE	16

I.2.4. SEUIL DE CAVITATION	18
I.2.5. ZONES DE REACTIVITE SONOCHIMIQUE	19
I.2.6. EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS	20
I.2.6.1. Effets thermiques	20
I.2.6.2. Courants acoustiques	20
I.2.6.3. Geysier acoustique	21
I.2.6.4. Courant de microagitation (<i>microstreaming</i>)	21
I.2.7. EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS	22
I.2.7.1. Sonolyse de l'eau	23
I.2.7.2. Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté	26
CONCLUSION	26
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF EN GRAIN ET DU REACTEUR ULTRASONORE

INTRODUCTION	30
II.1. CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF	31
II.1.1. GENERALITES	31
II.1.2. ANNALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	32
II.1.3. MORPHOLOGIE (MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE)	33
II.2. CARACTERISATION DU REACTEUR ULTRASONORE	35
II.2.1. MATERIEL ET METHODES	35
II.2.1.1. Réactifs	35
II.2.1.2. Montage expérimental	35

II.2.1.3. Méthodes	36
II.2.2.RESULTATS ET DISCUSSION	36
II.2.2.1.Méthode calorimétrique	36
II.2.2.2.Dosimétrie KI	38
II.2.2.2.1.Effet de la puissance acoustique	39
II.2.2.2.2.Effet de l'ajout de CCl ₄	40
II.2.2.2.3.Effet de l'ajout de sable	41
II.2.2.3. Production de peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	42
II.2.2.4. Dégradation de l'Acid Orange 10 par des ultrasons de basse fréquence	44
II.2.2.4.1.Effet de la présence de particules de sable	45
II.2.2.4.2.Effet de l'ajout de CCl ₄	46
CONCLUSION	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

CHAPITRE III : DÉSORPTION DU 4-CHLOROPHÉNOL DU CHARBON ACTIF PAR ULTRASONS DANS UN RÉACTEUR FERMÉ

INTRODUCTION	51
III.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES	52
III.1.1.REACTIFS	52
III.1.2.MONTAGE EXPERIMENTAL	52
III.1.3.PROCEDURE EXPERIMENTALE	53
III.1.4.METHODE ANALYTIQUE	54
III.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION	54
III.2.1.EFFET DE LA MASSE DE CAG	54
III.2.2.EFFET DE LA PUISSANCE ACOUSTIQUE	56

III.2.3.EFFET DES ULTRASONS EN MODE PULSE	57
III.2.4.EFFET DE LA TEMPERATURE	59
III.2.5.EFFET DU CHANGEMENT DE L'EAU (DESORPTION EN CASCADE)	60
III.2.6.EFFET DES GAZ DE SATURATION	61
III.2.7.EFFET DE L'ADDITION DE SEL	62
III.2.8.EFFET DE L'ADDITION D'HYDROXYDE DE SODIUM	64
III.2.9.EFFET DE L'ADDITION D'ETHANOL	65
III.2.9. EFFET DE L'ADDITION DE NaOH ET D'ETHANOL SUR LA DESORPTION	66
III.2.10.ADSORPTION SUR CAG RÉGÉNÉRÉ	68
CONCLUSION	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

**CHAPITRE IV : DÉSORPTION DU 4-CHLOROPHÉNOL DU CHARBON ACTIF
PAR ULTRASONS DANS UN RÉACTEUR EN CIRCUIT FERMÉ**

INTRODUCTION	73
IV.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES	74
IV.1.1.REACTIFS	74
IV.1.2.MONTAGE EXPERIMENTAL	74
IV.1.3.PROCEDURE EXPERIMENTALE	75
IV.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION	75
IV.2.1.EFFET DE LA MASSE DE CAG	75
IV.2.2.EFFET DE LA PUISSANCE	76
IV.2.3.EFFET DE LA TEMPERATURE	78

IV.2.4.EFFET DU DEBIT	79
IV.2.5.EFFET DU VOLUME	80
IV.2.6.EFFET DE L'ADDITION D'HYDROXYDE DE SODIUM	81
IV.2.7.EFFET DE L'ADDITION D'ETHANOL	82
IV.2.8. EFFET DE L'ADDITION DE NaOH ET D'ETHANOL SUR LA DESORPTION	83
IV.2.9. ADSORPTION SUR CAG RÉGÉNÉRÉ	84
CONCLUSION	85
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86

CHAPITRE V : DÉSORPTION DU 4-CHLOROPHÉNOL DU CHARBON

ACTIF PAR ULTRASONNS DANS UN RÉACTEUR CONTINU

INTRODUCTION	88
V.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES	89
V.1.1.REACTIFS	89
V.1.2.MONTAGE EXPERIMENTAL	89
V.1.3.PROCEDURE EXPERIMENTALE	90
V.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION	90
V.2.1.EFFET DE LA MASSE DE CAG	90
V.2.2.EFFET DE LA PUISSANCE	93
V.2.3.EFFET DE LA TEMPERATURE	94
V.2.4.EFFET DU DEBIT	95
V.2.5.EFFET DE L'ADDITION DE NaOH	96
V.2.6.EFFET DE L'ADDITION DE L'ALCOOL ETHYLIQUE	98

V.2.7. EFFET DE L'ADDITION D'UN MELANGE DE NAOH ET D'ETHANOL	99
V.2.8. ADSORPTION SUR CAG RÉGÉNÉRÉ	100
CONCLUSION	101
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	102
CHAPITRE VI : RÉGÉNÉRATION DU CAG DANS UN RÉACTEURS CONTINU ET DÉGRADATION DE 4-CHLOROPHÉNOL DESORBÉ	
INTRODUCTION	104
VI.1.DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL	106
VI.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES	106
VI.1.1.1.DEGRADATION SONOCHIMIQUE	106
VI.1.1.2.DEGRADATION PHOTOCHEMIE	107
VI.1.1.3.DEGRADATION PHOTOSONOCHIMIQUE	107
VI.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION	108
VI.2.1.SONOLYSE	108
VI.2.1.PHOTOLYSE	108
VI.2.1. PHOTOSONOLYSE	110
VI.3.RÉGÉNÉRATION DU CAG DANS UN RÉACTEUR CONTINU ET LA DÉGRADATION DU 4-CP DESORBÉ	111
CONCLUSION	113
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	114
CONCLUSION GENERALE	119
PUBLICATION 1	122
PUBLICATION 2	131
PUBLICATION 3	140

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1 : Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la fréquence.

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

Figure I-3 : Micro-crevasses à la surface d'une particule solide.

Figure I-4 : Zones de réactivité sonochimique.

Figure I-5 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle

CHAPITRE II

Figure II-1 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier du charbon actif Sigma-Aldrich.

Figure II-2 : Aspect général de la surface du charbon actif Sigma-Aldrich (X 200).

Figure II-3 : Aspect général de la surface du charbon actif Sigma-Aldrich (X 1500).

Figure II-4 : Morphologie du charbon actif Sigma-Aldrich (X 4000).

Figure II-5 : Morphologie du charbon actif (X 6000).

Figure II-6-A : Evolution de la température du milieu en fonction du temps pour une amplitude de 20 %.

Figure II-6-B : Evolution de la température du milieu en fonction du temps pour une amplitude de 35 %.

Figure II-7 : Effet de la puissance acoustique sur la formation des ions triiodure.

Figure II-8 : Effet de l'ajout de CCl_4 sur la formation des ions triiodure.

Figure II-9 : Effet de l'ajout du sable sur la formation des ions triiodure.

Figure II-10 : Formation de peroxyde d'hydrogène pour deux puissances.

Figure II-11 : Dégradation de l'Acid Orange 10 par des ultrasons de basse fréquence.

Figure II-12 : Effet de l'ajout de sable sur la dégradation sonochimique de l'Acid Orange 10.

Figure II-13 : Effet de l'addition de CCl_4 sur la dégradation sonochimique de l'Acid Orange 10.

CHAPITRE III

Figure III-1 : Schéma du réacteur fermé opérant à 20 kHz.

Figure III-2 : Effet de la masse d'adsorbant sur la cinétique de désorption de 4-CP.

Figure III-3 : Effet de la puissance acoustique sur la cinétique de désorption de 4-CP de la surface de CAG.

Figure III-4 : Effet des ultrasons en mode pulsé sur la cinétique de désorption de 4-CP de la surface de CAG.

Figure III-5 : Effet de la température sur la cinétique de désorption de 4-CP de la surface de CAG.

Figure III-6 : Désorption en cascade.

Figure III-7 : Effet de la saturation en gaz sur la cinétique de désorption de 4-CP.

Figure III-8 : Effet de l'addition de NaCl sur la cinétique de désorption du 4-CP.

Figure III-9 : Effet de différentes concentrations en NaOH sur la désorption du 4-chlorophénol en présence d'ultrasons.

Figure III-10 : Effet de l'addition d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons.

Figure III-11 : Effet de l'addition de NaOH et d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons.

Figure III-12 : Cinétique d'adsorption de 4-CP sur CAG vierge et CAG régénéré.

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Schéma du réacteur en circuit fermé opérant à 20 kHz.

Figure IV-2 : Effet de la masse d'adsorbant sur la cinétique de désorption de 4-CP.

Figure IV-3 : Effet de la puissance sur la cinétique de désorption de 4-CP.

Figure IV-4 : Effet de la température sur la cinétique de désorption de 4-CP dans un réacteur en circuit fermé.

Figure IV-5 : Effet du débit sur la désorption du 4-chlorophénol dans un réacteur en circuit fermé.

Figure IV-6 : Cinétique de désorption de 4-CP dans un réacteur en circuit fermé pour deux volumes différents.

Figure IV-7: Effet de l'addition de NaOH sur la désorption du 4-chlorophénol du charbon actif dans un réacteur en circuit fermé.

Figure IV-8 : Effet de l'addition d'éthanol sur la désorption de 4-CP du charbon actif dans un réacteur en circuit fermé.

Figure IV-9 : Effet de NaOH et de l'éthanol sur la désorption de 4-CP du charbon actif dans un réacteur en circuit fermé.

Figure IV-10 : Cinétique d'adsorption de 4-CP sur CAG vierge et CAG régénéré.

CHAPITRE V

Figure V-1 : Schéma du réacteur continu opérant à 20 kHz.

Figure V-2-A : Cinétique de désorption de 4-CP dans un réacteur continu pour différentes masses de charbon actif et divers débits d'alimentation.

Figure.V-2-B : Effet de la masse de CAG sur la désorption de 4-CP pour divers débits d'alimentation.

FigureV-3 : Effet de la puissance sur la désorption de 4-CP pour divers débits d'alimentation.

Figure V-4 : Effet de la température sur la désorption de 4-CP pour divers débits d'alimentation.

Figure V-5 : Effet du débit sur la désorption de 4-CP dans un réacteur continu après 2 h de traitement.

Figure V-6 : Effet de la concentration de NaOH sur la désorption de 4-CP.

Figure V-7 : Effet de la concentration d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons.

Figure V-8 : Effet de l'addition d'un mélange de NaOH et d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons.

Figure V-9 : cinétique d'adsorption de 4-CP sur CAG vierge et CAG régénéré.

CHAPITRE VI

Figure VI-1 : Schéma du réacteur sonochimique.

Figure VI-2 : Schéma du réacteur photochimique.

Figure VI-3 : Schéma du réacteur photosonochimique.

Figure VI-4 : Changements dans le spectre UV du 4-chlorophénol durant la sonication à 600 kHz.

Figure VI-5 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de 4-CP au cours de la photolyse directe.

Figure VI-6 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de 4-CP au cours de la photosonolyse.

Figure VI-7 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la réalisation des expériences de désorption-dégradation.

Figure IV-8 : Effet du débit sur la de dégradation de 4-CP désorbée par sonolyse, photolyse et photosonolyse.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I-1 : Caractéristiques des ultrasons selon le type de cavitation.

CHAPITRE II

Tableau II-1 : Bandes IR-TF du charbon actif Sigma-Aldrich.

INTRODUCTION

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme, il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents. Dans cette perspective, les normes de rejets évoluent régulièrement vers des contraintes plus sévères.

Pour répondre aux exigences concernant les polluants organiques, les traitements aux charbons actifs sont une alternative efficace. Les procédés d'adsorption utilisant les charbons actifs en grain sont largement employés pour l'enlèvement des traces de contaminants organiques présents dans les eaux à potabiliser et les effluents industriels. L'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (USEPA) a indiqué que l'adsorption sur charbon actif en grain est la meilleure technologie disponible "*best available technology*" pour l'enlèvement des polluants organiques [1-2]. Néanmoins, ces adsorbants sont des produits coûteux et leur utilisation n'est économiquement viable que si leur régénération est possible. Le problème se pose en particulier pour le charbon actif saturé en composés phénoliques. Ces composés aromatiques monohydroxylés semblent bien s'adsorber sur le charbon actif et pose de nombreux problèmes lors de la régénération du fait de la très grande affinité de ces composés à la surface de l'adsorbant. La régénération a pour objet de rendre au charbon actif saturé sa capacité d'adsorption initiale sans la perte du matériau d'origine.

Plusieurs techniques de régénération des charbons actifs saturés en composés phénoliques sont suggérées. Les méthodes les plus employées sont la régénération thermique, la régénération chimique et la biorégénération. Étant donné que ces techniques de régénération posent de nombreux problèmes, il est nécessaire et important d'explorer d'autres méthodes de désorption des composés phénoliques de la surface du charbon actif. De nombreuses techniques de désorption ont été étudiées tels que la régénération électrochimique [1-5], la régénération dans les conditions critiques et supercritiques [1, 6-7], la régénération catalytique [1, 8], la régénération par des procédés d'oxydation avancés [1, 9-13] et la régénération par des ondes physiques [1, 14-17]. Récemment, une des nouvelles méthodes qui mérite d'être considérée est la désorption par ultrasons. Cette méthode semble très prometteuse. Il y a donc un vaste domaine de recherche ouvert à cette méthode de régénération dans lequel s'inscrit ce travail de thèse.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse sont une contribution à l'étude de la régénération du charbon actif par désorption en utilisant des ultrasons de basse fréquence. Le choix du 4-chlorophénol comme molécule modèle, résulte de la fréquence des chlorophénols dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire etc.). Aussi, certains chlorophénols peuvent être formés lors de la chloration de l'eau potable. De plus, ils représentent 11 des 129 polluants prioritaires désignés par l'USEPA [1-2].

La présente thèse est structurée comme suit :

Le premier chapitre est une revue bibliographique succincte consacrée à la pollution des eaux par les chlorophénols, aux différentes méthodes de régénération et à la description et la compréhension des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide.

Dans le second chapitre, les caractéristiques du charbon actif susceptibles d'être prises en compte lors de la désorption du 4-chlorophénol sont déterminées. La méthode calorimétrique et deux méthodes dosimétriques (oxydation de KI et production de H₂O₂) sont utilisées pour caractériser le sonoréacteur opérant à une fréquence de 20 kHz.

Le troisième chapitre a pour objectif d'étudier la désorption du 4-chlorophénol (4-CP) de la surface du charbon actif par ultrasons de basse fréquence (20 kHz) dans un réacteur fermé. Les expérimentations de désorption sont conduites afin de déterminer les conditions expérimentales qui conduisent aux meilleures vitesses de désorption.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la régénération du charbon actif en grain dans un réacteur en circuit fermé. L'influence des paramètres opératoires tels que la masse du charbon actif, la puissance et l'effet du volume sur la désorption de 4-CP est étudiée. Aussi, l'effet des ultrasons sur la désorption est additionné à la méthode de régénération chimique dans l'objectif d'accélérer le processus.

Le but du cinquième chapitre est d'étudier les cinétiques de désorption du polluant en réacteur continu. L'effet des conditions opératoires sur la désorption de 4-CP est examiné ainsi que l'efficacité du procédé combinant les irradiations ultrasonores et la désorption chimique.

Enfin, après avoir généré des informations sur la régénération sonochimique du charbon actif en grain, des études de régénération de CAG par un procédé combinant la désorption dans un réacteur continu et la dégradation des molécules désorbées par des procédés innovants d'oxydation (sonolyse, photolyse et photosonolyse) sont réalisées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hamdaoui O. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [2] Suzuki M., Misic D.M., Koyama O., Kawazoe K. Study of thermal regeneration of spent activated carbons: thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons. *Chemical Engineering Science* 33, 271-279, 1978.
- [3] Zhang H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal* 85, 81-85, 2002.
- [4] Narbaitz R.M., Cen J. Alternative methods for determining the percentage regeneration of activated carbon. *Water Research* 31, 2532-2542, 1997.
- [5] Narbaitz R.M., Cen J. Electrochemical regeneration of granular activated carbon. *Water Research* 28, 1771-1778, 1994.
- [6] Ania C.O., Menendez J.A., Parra J.B., Pis J.J. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. *Carbon* 42, 1383-1387, 2004.
- [7] Rivera-Utrilla J., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo I., Sanchez-Jimenez C., Salvador F., Merchán M.D. Regeneration of ortho-chlorophenol-exhausted activated carbons with liquid water at high pressure and temperature. *Water Research* 37, 1905-1911, 2003.
- [8] Sheintuch M., Matatov-Meytal Y.I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catalysis Today* 53, 73-80, 1999.
- [9] Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere* 50, 1049-1054, 2003.
- [10] Ince N.H., Apikyan I.G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Water Research* 34, 4169-4176, 2000.
- [11] Chiang H.L., Huang C.P., Chiang P.C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere* 47, 257-265, 2002.

- [12] Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone. *Carbon* 41, 303-307, 2003.
- [13] Kusvuran E., Erbatur O. Degradation of aldrin in adsorbed system using advanced oxidation processes: comparison of the treatment methods. *Journal of Hazardous Materials* 106, 115-125, 2004.
- [14] Liu X., Quan X., Bo L., Chen S., Zhao Y. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon* 42, 415-422, 2004.
- [15] Minghong W., Borong B., Ruimim Z., Jinling Z., Longxin H. The regeneration of polluted activated carbon by radiation techniques. *Radiation Physics and Chemistry* 53, 431-435, 1998.
- [16] Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J. Microwave heating applications in environmental engineering-a review. *Resources, Conservation and Recycling* 34, 75-90, 2002.
- [17] Bathen D. Physical waves in adsorption technology - an overview. *Separation and Purification Technology* 33, 163-177, 2003.
- [18] US Environmental Protection Agency. Code of federal regulations. Title 40: protection of the environment. Part 423. Appendix a. Environmental Protection Agency, U. S. Gov. Print. Office, Washington, D. C.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Cette revue bibliographique est consacrée à la pollution des eaux par les chlorophénols, aux méthodes de régénération du charbon actif et à la description et la compréhension des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide.

Dans un premier temps, les principales propriétés des chlorophénols ainsi que leurs importantes utilisations sont présentées. La contamination des eaux par les composés phénoliques est également revue.

Dans un second temps, nous avons discuté les méthodes de régénération de charbon actif les plus utilisées ainsi que leurs inconvénients majeurs.

La dernière partie est consacrée au procédé ultrasonore. La cavitation qui apparaît comme le phénomène principal qui est à l'origine des effets chimiques et physiques des ultrasons est détaillée. Quelques aspects de la cavitation comme la nucléation, l'apparition de bulles stables et transitoires ou la dynamique de ces bulles sont abordés. Les applications de la sonochimie à la protection de l'environnement sont également présentées.

I.1.LES CHLOROPHÉNOLS : GÉNÉRALITÉS, IMPACT ET MÉTHODES D'ÉLIMINATION

I.1.1.PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CHLOROPHENOLS

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore [1-2]. Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191 °C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9 °C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité : 9,6 mg/L à 20 °C). Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé.

Les chlorophénols monohydroxylés sont des acides faibles avec des valeurs de pKa comprises entre 4,75 et 9,41. Leurs acidités augmentent avec le nombre d'atomes de chlore [1-3].

I.1.2. EXPOSITION ET CONSIDERATION EN MATIERE DE SANTE HUMAINE

Les chlorophénols ne sont pas présents à l'état naturel et ils sont libérés dans l'environnement par rejet intentionnel, par libération accidentelle ou en raison de leur très grande utilisation par le passé. Justement à cause de leur application étendue dans le passé, les chlorophénols ont été détectés partout dans l'environnement.

La plus importante source de libération des chlorophénols (plus de 70 %) provient des produits traités. Environ deux tiers de ce taux proviennent de sources industrielles (lessivage des produits traités, fuites des boues de forage et déversements dus au traitement du bois sur place). Les autres principales libérations des chlorophénols (22 %) proviennent des industries qui les utilisent et de lixiviats de décharge. Environ 5% des émissions se produisent dans les sites de fabrication des chlorophénols. Les sous-produits de la chloration de l'eau potable municipale et la chloration dans les procédés industriels peuvent également comprendre des monochlorophénols, des dichlorophénols et des trichlorophénols [3].

Les effets toxiques des chlorophénols sont directement proportionnels à leur degré de chloration. La toxicité des chlorophénols est due à la nocivité, au pouvoir réducteur élevé et à la demande chimique en oxygène qu'ils confèrent à l'eau [1, 4].

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau [5]. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins et à un degré moindre dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux. L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés causes des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesses et d'ataxie, des convulsions et des évanouissements.

Les chlorophénols ne semblent pas être des composés mutagènes, toutefois certains d'entre eux peuvent provoquer des tumeurs [1, 3].

I.1.3. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX

Le terme « traitement d'eau » englobe tout à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile. Le choix d'un traitement dépend principalement de la concentration et du débit de matière organique. Il existe donc plusieurs procédés pouvant

être classés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques.

Une autre catégorie de procédés regroupe les techniques telles que O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, O₃/UV, UV/ultrasons, O₃/ultrasons, UV/H₂O₂/ultrasons et UV/TiO₂/ultrasons [1, 6-9]. Certains de ces procédés offrent d'excellentes performances mais la plupart d'entre eux sont réservés à des usages spéciaux.

Les procédés d'adsorption utilisant les charbons actifs en grain sont largement employés pour l'enlèvement des traces de contaminants organiques présents dans les eaux à potabiliser et les effluents industriels. L'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (USEPA) a indiqué que l'adsorption sur charbon actif en grain est la meilleure technologie disponible "*best available technology*" pour l'enlèvement des polluants organiques.

I.1.4. PROCÉDES DE RÉGÉNÉRATION DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif est un adsorbant efficace pour l'élimination des composés organiques dissous dans l'eau. Néanmoins, ces adsorbants sont des produits coûteux et leur utilisation n'est économiquement viable que si leur régénération est possible. Une fois tous les sites d'adsorption remplis, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra se produire lorsque le matériau est mis en contact avec de l'air ou que la température ou l'hygrométrie varie. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le régénérer pour une nouvelle application [2, 10-15].

La régénération, appelée aussi réactivation, consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Plusieurs procédés existent.

I.1.4.1. Régénération à la vapeur d'eau

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont adsorbé des produits très volatils. Dans cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés. Une séparation par décantation ou distillation s'applique par la suite [15].

I.1.4.2. Régénération thermique

La technique la plus couramment utilisée est la régénération thermique. Ce procédé se déroule en plusieurs étapes

1. évaporation de l'eau.
2. désorption des composés volatils (100-260 °C).
3. pyrolyse et carbonisation des composés non volatils (200-650 °C).
4. gazéification des résidus de pyrolyse à haute température (650-850 °C) soit dans un four à foyers multiples, des fours rotatifs ou dans un four à lit fluidisé [14].

Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages. Le principal inconvénient de ce procédé est l'importante consommation d'énergie à cause de la nécessité de l'utilisation d'un générateur de vapeur ou de gaz inerte [16, 17]. Aussi, il y a une perte d'une quantité considérable de charbon (5-15%) et de capacité d'adsorption. Le transport du charbon actif saturé pour une longue distance à une usine de production spéciale engendre un coût de transport élevé [2, 11-15].

I.1.4.3. Régénération chimique

La régénération chimique est habituellement effectuée par la désorption des adsorbats en utilisant des solvants spécifiques ou par la décomposition des substances adsorbées par des agents chimiques oxydants dans les conditions critique ou supercritique [14]. Bien que ces techniques ont été appliquées avec succès à un certain nombre d'adsorbats, l'efficacité de la régénération dépend principalement de la solubilité des substances adsorbées et de l'effet de la pression sur la structure chimique du charbon. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif. Cependant, un coût d'investissement important est habituellement impliqué.

I.1.4.4. Régénération biologique

Elle consiste à utiliser des bactéries qui sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-métabolisme entre les différents composés. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle mais elle a été initiée en laboratoire [2, 11-15].

Etant donné que ces procédés classiques posent de nombreux problèmes, il est donc nécessaire et important d'explorer d'autres méthodes de régénération. La régénération par ultrasons apparaît comme une méthode très prometteuse [2].

I.2.LES ULTRASONS

I.2.1.GÉNÉRALITÉS SUR LES ULTRASONS

L'histoire de l'application des ultrasons dans les procédés chimiques et biologiques a commencé en 1927 quand Richard et Loomis publièrent leur article ayant pour titre : <*the chemical effect of high frequency sound waves : a preliminary survey*>. Leurs travaux décrivaient les applications des ultrasons de puissance dans une gamme de procédés incluant l'émulsification et le nettoyage des surfaces. De nos jours, le nettoyage, le dégazage, le démoulage et la découpe par ultrasons sont devenus des opérations courantes dans les industries chimiques et agroalimentaires.

Ultrasons est le terme employé lorsque l'on se réfère à des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure à la limite maximale de l'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz). Ils ne présentent pas de différence physique avec les sons. Ils sont généralement classés en deux domaines suivant la puissance qu'ils peuvent transmettre au milieu réactionnel. La gamme de fréquence des ultrasons peut être divisée en ultrasons de diagnostic et ultrasons de puissance (Figure I-1).

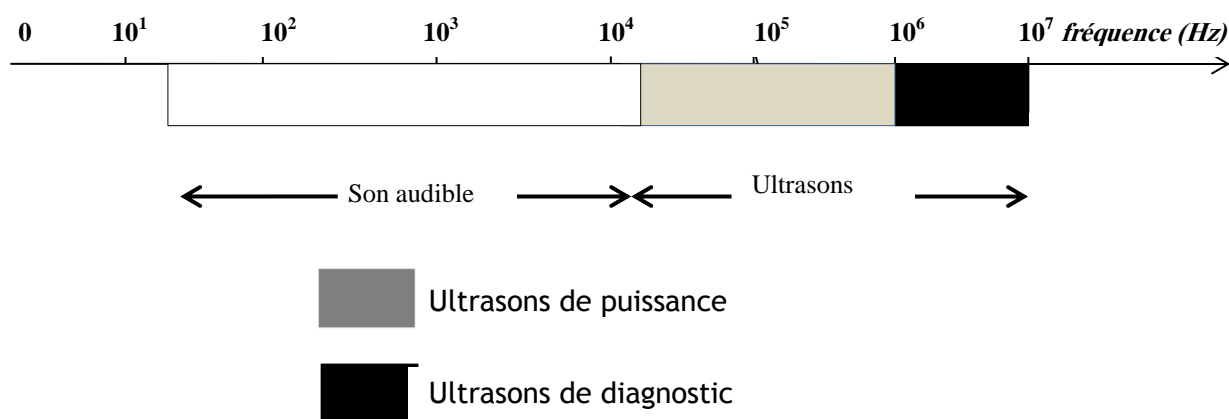


Figure I-1 : Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la fréquence [19].

Les applications des ultrasons sont nombreuses dans le domaine médical comme outil de diagnostic et de contrôle car leur utilisation est simple et efficace et les techniques ultrasonores possèdent des avantages indéniables par rapport aux autres méthodes d'exploration du corps humain car elles autorisent une visualisation en temps réel des organes

comme le cœur, sans effet ionisant ni destructif. Les ultrasons de basse fréquence, quant à eux, utilisent de fortes puissances, et ils sont appliqués à des domaines industriels variés comme le nettoyage des surfaces, la production d'émulsion, l'accélération de réactions chimiques en milieu hétérogène ou l'extraction d'arômes.

I.2.2.GENERATION DES ULTRASONS

Les modes de production des ultrasons peuvent être de nature mécanique, magnétostrictif ou piézo-électrique. À l'origine, toutes les ondes ultrasonores étaient produites par des moyens mécaniques tels que les sifflets ou les sirènes. Le générateur de type magnétostrictif se base sur la transformation de l'énergie magnétique en énergie acoustique, alors que le générateur de type piézoélectrique, tout comme le générateur mécanique, transforme une énergie électrique en une énergie acoustique. L'ensemble des éléments permettant ce type de transformation se nomme « transducteur » et produit des ultrasons.

I.2.2.1.Sifflet acoustique

Il est inspiré du sifflet pour chiens. Une version, dans laquelle un jet de liquide à grande vitesse s'impacte sur une lame vibrante, est utilisée, notamment pour réaliser des opérations d'homogénéisation de mélanges. Ce procédé n'est toutefois pas utilisé en sonochimie [20].

I.2.2.2.Magnétostriction

Elle consiste à utiliser la modification de forme d'un alliage métallique sous l'effet d'un champ magnétique, est une voie pour la production d'ultrasons de très forte puissance. Elle reste limitée aux fréquences ne dépassant pas 70 kHz et n'est guère utilisée en sonochimie. L'application majeure actuelle est le sonar [20].

I.2.2.3.Piézo-Électricité

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

l'on renverse le sens du champ électrique, l'allongement change de signe, c'est-à-dire que l'on passe d'une dilatation à une compression. Inversement, en appliquant une force sur le matériau, une tension apparaît aux bornes des électrodes, permettant de créer ainsi des détecteurs.

Les amplitudes de déplacement, ou vibrations, des céramiques sont très faibles, d'environ quelques micromètres. Les céramiques ne sont que très rarement utilisées seules. Classiquement, la céramique est collée ou bridée sur une masse (et parfois une contre masse) en métal ou en verre afin de l'isoler du milieu liquide dans lequel sont transmis les ultrasons. Le transducteur, constitué de cet assemblage, développe un déplacement maximal à certaines fréquences particulières qui dépendent de sa géométrie. Ces fréquences sont appelées fréquences de résonance. L'utilisation des transducteurs est généralement limitée à ces fréquences particulières, qui minimisent les pertes d'énergie. Pour fournir une onde ultrasonore, il suffit donc de fournir au transducteur une tension électrique de fréquence égale à sa fréquence de résonance. Un générateur électrique doit être utilisé pour transformer la tension du secteur (220 V - 50/60 Hz) en une tension alternative à la fréquence de résonance du système (par exemple 1000 V - 20 kHz). Un contrôle permanent des conditions de résonance est nécessaire pour corriger les déviations entre la fréquence fournie par le générateur électronique et la fréquence de résonance du transducteur, afin d'éviter une mauvaise transmission de la puissance. Les rendements de conversion de l'énergie électrique fournie au générateur en énergie acoustique transmise au milieu sont actuellement proches de 30 à 40 % dans le meilleur des cas et leur optimisation représente un enjeu technologique important pour le développement à l'échelle industrielle d'application potentielle mettant en œuvre les ultrasons [20].

I.2.3.CAVITATION ULTRASONORE

Lorsque des ultrasons se propagent à travers un liquide, les oscillations des molécules provoquent la formation de zone de compression et de dépression (Figure I-2). En dessous d'un certain seuil caractéristique du liquide considéré, les forces maintenant la cohésion du liquide sont vaincues et les bulles de cavitation contenant la vapeur du liquide et des gaz dissous apparaissent. Ce phénomène, appelé cavitation ultrasonore, a été étudié de manière théorique et expérimentale. Nolting et Neppiras (1950) ont initié la théorie du point chaud selon laquelle l'implosion d'une bulle de cavitation génère des zones locales de température et de pression très élevées. Cette théorie a été reprise par Suslick (1988). Le comportement des bulles dépend de leur taille et la nature du champ ultrasonore local qui détermine leur stabilité ou leur implosion [2, 18, 19, 21].

Dans les milieux liquides, le phénomène de cavitation résulte d'une variation de pression et est généré lorsque la pression du milieu à une température donnée, descend en dessous de la tension de vapeur. La cavitation prend naissance grâce aux impuretés présentes dans le liquide. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous appelés nucléi qui favorisent l'apparition de la cavitation.

▫ Les bulles dites transitoires n'existent que pendant quelques cycles acoustiques avant d'imploser violemment. Sachant que la durée de vie de telles bulles est trop faible pour observer un transfert de matière par diffusion de gaz vers l'intérieur ou l'extérieur de la bulle, leur implosion ne se trouve pas amortie et résulte d'une grande violence. Selon Mason et Lorimer [21], on peut ainsi atteindre des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 1000 atmosphères (Tableau I-1).

▫ Les bulles dites stables sont des bulles de gaz et de vapeur qui oscillent de manière non linéaire autour d'une taille de pseudoéquilibre pendant un bien plus grand nombre de cycles. À chaque cycle, leur taille augmente car le bilan des échanges entre les phases de désorption et de condensation (entrée dans la bulle) et celles d'absorption et de vaporisation (sortie de la bulle) est positif. La bulle implose alors lorsqu'elle atteint une taille critique. Cette implosion est moins violente car elle est amortie par les gaz présents et les températures atteintes se situe aux alentours de 1800 K [21].

Tableau I-1 : Caractéristiques des ultrasons selon le type de cavitation [21].

	cavitation	
	Stable	Transitoire
Intensité	1 à 3 W/cm ²	> 10 W/cm ²
Type d'oscillation	Faible et autour de l'équilibre	Forte
Cycle	Plusieurs cycles	1 à 2 cycles
Durée de vie	Longue	Courte

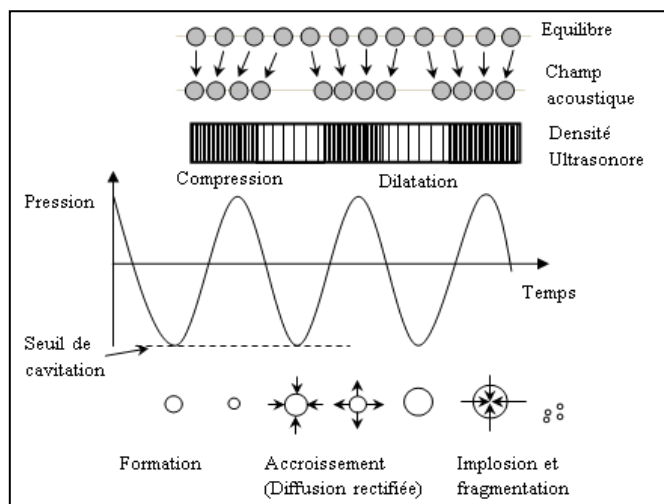


Figure I-2 : Dynamique d'une bulle de cavitation acoustique [2, 18].

I.2.4. SEUIL DE CAVITATION

La pression acoustique ou l'intensité minimale indispensable pour provoquer le phénomène de cavitation est désignée sous le terme de seuil de cavitation [23-24]. Dans l'eau, il a été estimé à une valeur voisine de 1500 atm [22]. En pratique, la cavitation se produit pour des pressions acoustiques beaucoup plus faibles (inférieures à 20 atm). Ceci est indubitablement dû à l'existence au sein du liquide de " points faibles " qui diminuent les forces de cohésion du liquide [22]. Ces points faibles peuvent être liés à la présence de molécules de gaz dissoutes dans le liquide. En effet, il a été constaté que le dégazage des solutions augmentait la valeur du seuil de cavitation [2]. De même, la présence de particules solides, de poussières, et plus précisément de microbulles de gaz ou de vapeurs piégés dans les micro-crevasses à la surface de ces particules solides et poussières, abaissent également la valeur du seuil de cavitation et favorisent le phénomène [22]. Lors de la phase de dilatation de l'onde acoustique, lorsque la pression régnant au sein du liquide diminue, l'interface gaz-liquide devient progressivement plus convexe, l'angle de contact avec le solide diminue jusqu'à ce que, pour une pression suffisamment basse, une bulle se détache de la surface du solide (Figure I.3) [22].

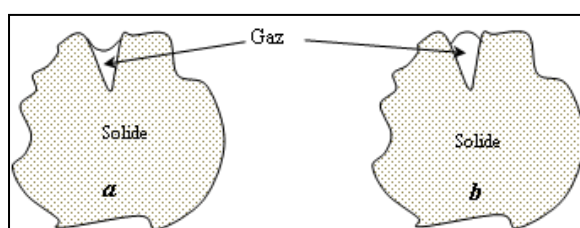


Figure I-3 : Micro-crevasses à la surface d'une particule solide [22].

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

En revanche, plus un liquide sera visqueux, c'est-à-dire plus les forces de cohésion du liquide seront importantes, plus la valeur du seuil de cavitation sera élevée. De même, lorsque la fréquence de l'onde sonore augmente, la production des bulles de cavitation devient plus difficile à induire et des intensités d'autant plus élevées seront nécessaires pour provoquer le phénomène [18, 19, 23, 24]. Conjointement, ce seuil de cavitation varie en fonction de la nature du gaz saturant la solution.

Le seuil de cavitation est également sensible à la température. En général, la limite du seuil augmente lorsque la température décroît [22, 23]. Ceci peut résulter soit d'une augmentation de la tension superficielle du liquide ou d'une augmentation de la viscosité du liquide lorsque la température diminue, soit d'une diminution de la tension de vapeur du liquide [22, 23]. Dans de nombreux cas, la tension superficielle d'un liquide varie de façon inversement proportionnelle à la température. Parallèlement, la tension de vapeur augmente rapidement avec l'élévation de la température. Par conséquent, des intensités d'autant plus faibles suffiront à réaliser la cavitation dans les liquides à pression de vapeur élevée ou à faible tension superficielle [18, 22, 25, 26].

I.2.5.ZONES DE REACTIVITE SONOCHIMIQUE

L'interaction des ultrasons avec la matière à travers le phénomène de cavitation permet d'accéder à des énergies non disponibles par les méthodes usuelles (chauffage, modifications de pression, interaction photon-matière,...). Le solvant ou les autres espèces présentes dans la bulle vont se dissocier pour donner d'autres espèces très réactives, généralement des radicaux, qui induisent un certains nombres de réactions chimiques. D'après la théorie du point chaud, il apparaît lors de l'implosion trois zones de réactivité chimique distincte (Figure I- 4) [18, 19,21, 22, 27-30] :

1. L'intérieur de la bulle renfermant les gaz et les vapeurs. Dans cette zone règnent des températures voisines de 5000 K et des pressions de l'ordre de 500 bars (voire 1000 bars [34]) suite à l'implosion des bulles [23]. Il en résulte la formation de radicaux et d'atomes et une chimie radicalaire en phase gazeuse.

2. Une zone à l'interface gaz/liquide où l'implosion génère des températures de l'ordre de 2000 K [31] et une onde de choc. Il s'y déroule une chimie radicalaire en solution ainsi que des réactions de décompositions thermiques.

3. Le volume de la solution qui n'est pratiquement pas affecté. Seule une élévation de température de quelques degrés traduisant la dispersion de la majeure partie de l'énergie sous forme de chaleur s'y produit. Ce phénomène est utilisé pour quantifier l'intensité ultrasonore transmise à la solution.

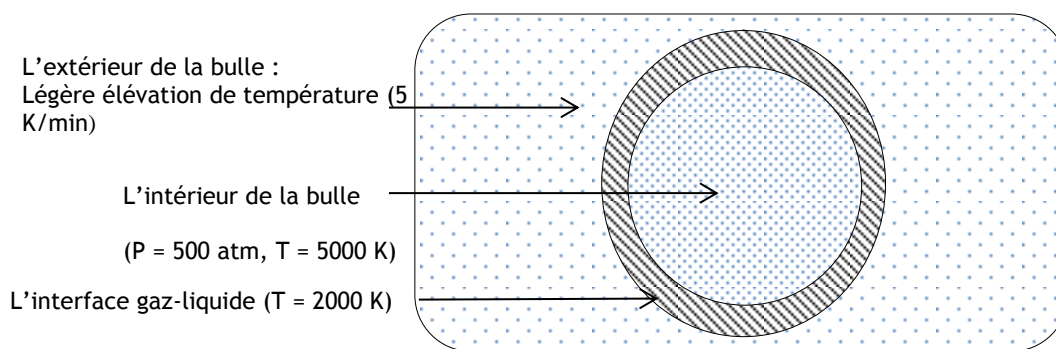


Figure I-4 : Zones de réactivité sonochimique [2, 23].

Les conditions extrêmes de température et de pression générées lors de l'implosion des bulles de cavitation créent un environnement chimique exceptionnel qui favorise des réactions chimiques inhabituelles à température et pression ambiantes. En conclusion, il faut noter que le phénomène de cavitation qui conduit à l'implosion des bulles est la cause d'un effet chimique. Toutefois, il faut souligner qu'un effet de cavitation maximum ne conduira pas forcément à un effet chimique maximum. En effet, la réaction chimique primordiale concerne la quantité de matière dans l'environnement de la bulle, à l'intérieur ou à l'interface. Ensuite, ce sont les produits issus de cette réaction primordiale qui donneront lieu à la sonochimie [2, 22, 23].

I.2.6.EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS

Les ultrasons ont des actions mécaniques et physiques, notamment lors de l'implosion des bulles de cavitation. La présence d'un obstacle adjacent provoque la perte de symétrie du système par rapport à une implosion au sein de la solution. Le principal effet physique et mécanique des ultrasons est alors la production de micro-jets dirigés vers une surface solide lors de l'implosion des bulles de cavitation. Ces micro-jets peuvent atteindre des vitesses considérables (plus de 120 m/s) et ils pourraient avoir une influence prépondérante dans les effets induits par la cavitation et dans l'augmentation de l'agitation à l'interface obstacle/milieu réactionnel [21].

I.2.6.1.Effets thermiques

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution [2].

I.2.6.2.Courants acoustiques

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'œil nu. À 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par Chouvellon [2, 34] par

tomographie laser. Dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde [2].

I.2.6.3. Geysers acoustiques

L'onde ultrasonore exerce une force sur la source qui l'émet et sur tout objet disposé dans le champ. Elle résulte de la différence des densités d'énergie de part et d'autre d'une surface de séparation. Cette force de radiation, si l'intensité de l'onde est suffisante, se concrétise à l'interface liquide-atmosphère par le soulèvement de la surface formant le geysers acoustique. Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébuliseurs ultrasonores [2].

I.2.6.4. Courant de microagitation (*microstreaming*)

Le courant de microagitation (souvent appelé *microstreaming*) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de sources vibrantes. Il n'est pas lié à l'atténuation spatiale mais aux forces de friction qui s'appliquent entre une frontière et un milieu vibrant. Le courant de microagitation engendré par les bulles présente un grand intérêt ; Luche [2, 35] indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques. Avec l'introduction de particules d'aluminium dans un liquide, Elder [2, 36] a visualisé quatre modes principaux de microagitation autour d'une bulle unique de rayon proche de celui de la résonance suivant la viscosité du liquide et l'amplitude de vibration de la bulle (Figure I-5). Le premier mode est observé dans un liquide de faible viscosité. Le second sur un large champ d'amplitudes et de viscosités. Le troisième régime est observé plus facilement dans les liquides de faible viscosité mais peut aussi être observé pour des viscosités plus fortes à condition que les amplitudes soient importantes. Enfin, le dernier mode ne se produit que dans les solutions de très faibles viscosités [2].

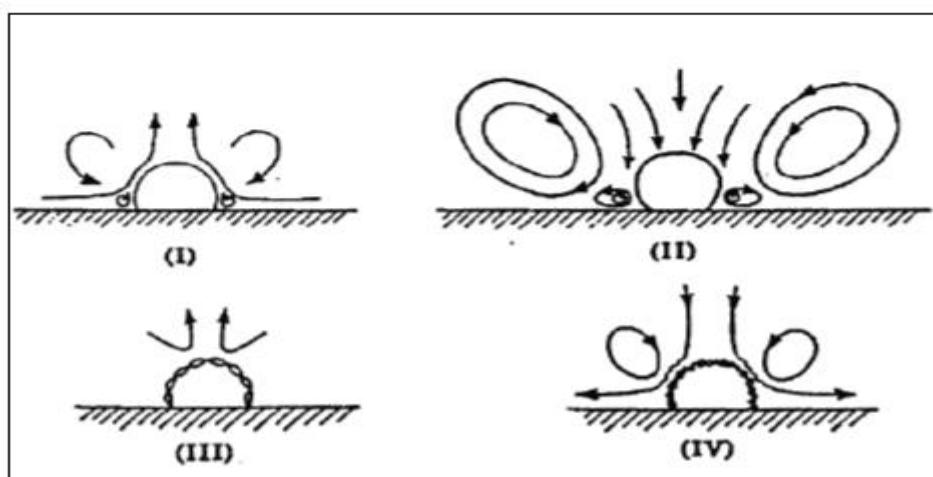


Figure I-5 : Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle [2, 33].

I.2.7. EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS

Le domaine d'application des ultrasons en chimie est à l'heure actuelle très vaste : synthèse organique, synthèse organométallique, synthèse inorganique, synthèse de composé d'intercalation, synthèse de composé de coordination. La communauté scientifique observe aujourd'hui encore que le nombre de publication dans ce domaine augmente d'une manière exponentielle. La plupart de ces articles présente des synthèses chimiques assistées par ultrasons 100 à 1000 fois plus rapide que par les méthodes conventionnelles. Ces activations ou accélérations importantes de la cinétique chimique ou de modification du mécanisme réactionnel ainsi que des produits formés sont souvent attribués à des effets thermiques induits par l'implosion des bulles de cavitation à des températures extrêmes (5000°C), mais certaines études ont postulé la possibilité d'effets mécaniques induits par l'augmentation des transferts de matière et de chaleur ainsi que par les forces de cisaillement dans les liquides.

Actuellement, l'application des ultrasons dans la synthèse chimique s'oriente vers deux voies de recherche, dénommées comme la vraie et la fausse sonochimie. La première voie découle des effets de la cavitation homogène, tandis que la seconde implique principalement la cavitation hétérogène. Cependant, les deux sonochimies peuvent coexister.

La vraie sonochimie : Les ultrasons par leur capacité à produire des espèces réactives intermédiaires, accélèrent ou changent le mécanisme de la réaction, pour obtenir des produits différents que ceux obtenus dans des conditions de réaction « classique ». En général, les réactions impliquant un mécanisme ionique sont défavorisées par rapport à d'autres faisant intervenir un mécanisme monoélectronique ou radicalaire. En plus de leurs effets mécaniques et physiques, les ultrasons produisent des effets chimiques qui résultent encore une fois de phénomène de nucléation produit par la cavitation. Lorsqu'une solution aqueuse est irradiée, on se trouve en présence d'une importante source de chimie radicalaire du fait de la décomposition de l'eau en radicaux libres (OH^\bullet et H^\bullet). Ces entités peuvent ensuite réagir avec des espèces en solution ou se recombinaison pour former de l'hydrogène, du peroxyde d'hydrogène ou d'autres radicaux. Si la nature des espèces chimiques est fortement dépendante du gaz dissous, la fréquence influence considérablement la cinétique des réactions [21].

La fausse sonochimie : Les ultrasons par leurs effets sur le transfert de matière et de chaleur peuvent accélérer un grand nombre de réactions comme les réactions polyphasiques. Cette dénomination regroupe tous les effets mécaniques de la sonication. Les ultrasons ont des actions mécaniques et physiques, notamment lors de l'implosion des bulles de cavitation. Les micro-jets générés lors de l'implosion peuvent avoir une influence prépondérante sur les

transferts de matière et de chaleur et dans l'accélération des réactions hétérogènes à l'interface milieu réactionnel-catalyseur [21].

I.2.7.1. Sonolyse de l'eau

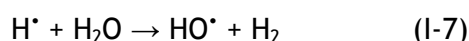
Dans l'eau, qui est le milieu le plus étudié en sonochimie, la transmission d'une onde ultrasonore induit la formation d'espèces radicalaires telles que HO[•] et H[•] et des espèces moléculaires comme H₂O₂, H₂ et O₂ [37, 38, 39]. Lorsque des solutés sont présents en solution aqueuse, soit le soluté peut réagir directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse), soit il peut réagir avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO[•] par exemple), soit avec les produits de recombinaison de ces radicaux (H₂O₂ par exemple).

L'effet des ultrasons sur l'eau est très largement décrit dans la littérature [1]. Ainsi, sous atmosphère d'oxygène, il est connu que la transmission d'une onde ultrasonore dans l'eau conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et d'hydrogène moléculaire (H₂).

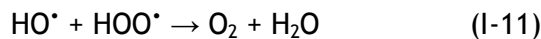
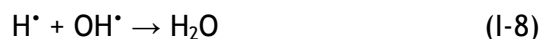
Le mécanisme généralement admis pour rendre compte de la formation de ces produits comporte une première étape de décomposition homolytique des molécules d'eau et d'oxygène dans les bulles de cavitation sous l'effet des hautes températures développées. Les radicaux HO[•], H[•] et HOO[•] ainsi que les atomes d'oxygène (O) sont alors formés (Réactions I-1 à I-4) [1] :



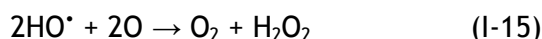
La capture des radicaux H[•] par les atomes et les molécules d'oxygène dans la bulle mène à une augmentation de la concentration des radicaux HO[•] et HOO[•] (Réactions I-5 à I-7) [38] :



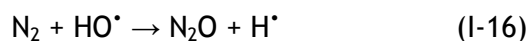
La majorité de ces radicaux va se combiner en phase gazeuse, c'est-à-dire à l'intérieur de la bulle, pour reformer l'eau, l'oxygène et les atomes d'oxygène (Réactions I-8 à I-11) [36, 37] :



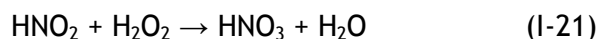
Il a été estimé qu'environ 90% des radicaux générés initialement vont se combiner à l'interface de la bulle de cavitation. Les radicaux se trouvent alors refroidis et forment par combinaison les produits finaux : H_2 et H_2O_2 (Réactions I-12 à I-15). La fraction restante des radicaux formés peut diffuser vers la solution [37].



Lorsque de l'eau est irradiée en présence d'air, il se forme, en plus de H_2 , H_2O_2 et O_2 , de l'acide nitrique (HNO_3) et de l'acide nitreux (HNO_2) [24, 36, 38-40]. Le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces produits comporte une première étape d'oxydation de l'azote moléculaire (N_2) par les radicaux HO^\bullet et les atomes d'oxygène (O) issus de la sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle de cavitation (Réactions I-16 à I-19) :



L'oxydation de NO par les radicaux HO^\bullet conduit à la formation de l'acide nitreux (Réaction II-20) qui à son tour va être oxydé par le H_2O_2 pour produire de l'acide nitrique (Réaction II-21) [37, 39, 40] :



I.2.7.2. Sonolyse de solution aqueuse renfermant un soluté

Les radicaux présents majoritairement à l'intérieur de la bulle de cavitation sont très réactifs, présentent des durées de vie très brèves et vont conduire principalement à toute une chimie radicalaire à l'intérieur et à la surface de la bulle durant son implosion. Il est donc admis, qu'en présence de solutés des réactions chimiques peuvent se dérouler dans la bulle de cavitation ou dans son voisinage très proche [23, 27]. Il faudra donc considérer deux cas [24, 27, 37] :

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

CONCLUSION

Cette étude bibliographique a montré que les chlorophénols peuvent contaminer l'eau soit au cours de leur fabrication ou de leur utilisation. Certains chlorophénols peuvent aussi être formés lors de la chloration de l'eau.

Dans un deuxième temps, cette revue bibliographique a montré que l'utilisation du charbon actif comme adsorbant pour l'élimination des polluants organiques des eaux n'est économiquement viable que si sa régénération est possible. Les méthodes de régénération utilisées présentent de nombreux inconvénients.

L'importance des phénomènes physiques associés aux ondes ultrasonores émises dans un liquide nous a incité à étudier la désorption par ultrasons.

Références Bibliographiques

- [1] Hamdaoui O. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004
- [2] Fröbe Z., Fingler S., Drevenkar V., Juracic M. Sorption behaviour of some chlorophenols in natural sorbents. 1. Validity of the partition model for sorption of phenolates. *Science of the Total Environment* 155, 199-213, 1994.
- [3] Kjeldsen P., Kjolholt J., Schultz B., Christensen T.H., Tjell J.C. Sorption and degradation of chlorophenols, nitrophenols and organophosphorus pesticides in subsoil under landfills. *Journal of Contaminant Hydrology* 6, 165-184, 1990.
- [4] Merck Index, 11ème édition, 1989.
- [5] Wild S.R., Harrard S.J., Jones K.C. Chlorophenols in digested U. K. sewage sludges. *Water Research* 27, 1527-1534, 1993.
- [6] Chadwick R.J., Sarkar J.M., Dec J., Bollang J.M. Enhancement enzymatic removal of chlorophenols in the presence of co-substrates. *Water Research* 29, 12, 2720-2724, 1995.
- [7] Keck P.E., Massey I.J., Aitken M.D. Toxicity of reaction products from enzymatic oxidation of phenolic pollutants. *Water Science & Technology* 26, 2369-2371, 1992.
- [8] Nagata Y., Nakagawa M., Okuno H., Mizukoshi Y., Yim B., Maeda Y. Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 115-120, 2000.
- [9] Cost M., Mills G., Glisson P., Lakin J. Sonochemical degradation of p-nitrophenol in the presence of chemical components of natural waters. *Chemosphere* 27, 1737, 1993.
- [10] Hamdaoui O., Djeribi R., Naffrechoux. E., Desorption of Metal Ions from Activated Carbon in the Presence of Ultrasound. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 4737-4744, 2005.
- [11] Hamdaoui O., Naffrechoux E. An Investigation of the Mechanisms of Ultrasonically Enhanced Desorption, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 53 363-373, 2007.
- [12] Hamdaoui O., Naffrechouxb E., Suptilb J., Fachinger C. Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 106, 153-161, 2005.

- [13] Hamdaoui O., Saoudi F. Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 69-76, 2011.
- [14] Foo Keng Y., Hameed B.H., Recent development in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advanced in Colloid and Interface Science* 149, 19-27, 2009.
- [15] www.lenntech.fr/francais/charbonactif-regeneration.htm.
- [16] Calace N., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution* 118, 315-319, 2002.
- [17] Karanfil T., Kilduff J.E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental Science & Technology* 33, 3217-3224, 1999.
- [18] Merouani S., Dégradation sonohimique de la rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes. *Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba*, 2010.
- [19] Suslick K.S. The chemical effects of ultrasound, *Scientific American*, February 1989.
- [20] Draye M., Estager J., Malacria M., Goddard J., Ollivier C., *Sonochimie organique, Techniques de l'ingénieur*, K 1 250-12.
- [21] Poux M., cognet P., Gourdon C., *Génie des procédés durables du concept à la concrétisation industrielle*, Dunod, 2010.
- [22] Mason T.J., Lorimer J.P. *Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Herlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [23] Thompson L.H., Doraiswamy L.K. *Sonochimie: science and engineering*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 1215-1249, 1999.
- [24] Adewuyi Y.G. *Sonochimie: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 4681-4715, 2001.
- [25] Tarr M.A., *Chemical degradation methods for wastes and pollutants. Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York , 2003.
- [26] Young F.R. *Sonoluminescence*, CRC Press LLC, New York, 2005.

- [27] Suslick K.S., Fang M., Hyeon T. Sonochemical synthesis of iron colloids, *Journal of the American Chemical Society* 118, 11960-11961, 1996.
- [28] Mark G., Schuchmann H.P., Von Sonntag C. Formation of peroxyxynitrite by sonication of aerated water, *Journal of the American Chemical Society* 122, 3781-3782, 2000.
- [29] Goela M., Hongqianga H., Mujumdarb A.S., Ray M.B. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds-a comparative study-, *Water Research* 38, 4247-4261, 2004.
- [30] Pétrier C., Lamy M.F., Francony A., Benahcene A., David B. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *Journal of Physical Chemistry* 98, 10514-10520, 1994.
- [31] Adewuyi Y.G. Sonochemistry in environmental remediation 2: heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environmental Sciences & Technology* 39, 8557-8570, 2005.
- [32] Luche J.L. Synthetic organic sonochemistry. Plenum Press, New-York et Londres, Chapter1, 1998.
- [33] Elder S.A. Cavitation microstreaming. *Journal of Acoustical Society of America* 31, 54-64, 1958.
- [34] Liang J., Komarov N., Hayashi N., Kasai E. Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent, *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9, 47-55, 2007.
- [35] Jiang Y., Pétrier C., Waite T.D. Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution : effect of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 415-422, 2006.
- [36] Pétrier C., Casadonte D. The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6, 91-109, 2001.
- [37] Hamdaoui O., Naffrechoux E. Sonochemical and photochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 981-987, 2008.
- [38] Monnier H., Wilhelm A.M., Delmas H. The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Science* 54, 2953-2961, 1999.
- [39] Kidak R., Ince N.H. Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials B137*, 1453-1457, 2006.

[40] Ghodbane H., Hamdaoui O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, Ultrasonics Sonochemistry 16, 593-598,2009.

.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF EN GRAIN ET DU RÉACTEUR ULTRASONORE

INTRODUCTION

De par ses origines variées et ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogène. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de déterminer, d'analyser et de discuter les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif Sigma-Aldrich susceptibles d'être prises en compte lors de la régénération.

La conception du réacteur sonochimique doit tenir compte à la fois des contraintes de la chimie (corrosion), de celles du génie des procédés (mélange) et de celles de l'acoustique (transmission des vibrations). Cette conception doit aussi prendre en compte le type de mécanisme réactionnel en favorisant le nombre de sites efficaces et disponibles. Il existe ainsi une grande nécessité de relier l'efficacité d'une réaction sonochimique à l'énergie ultrasonore utilisée pour l'induire. Plusieurs méthodes indirectes sont utilisées pour estimer l'efficacité sonochimique d'un réacteur ultrasonore. Parmi ces techniques, la mesure de la puissance électrique délivrée par le générateur, la mesure de la pression acoustique par hydrophone et la méthode calorimétrique sont utilisées [1-4]. Les dosimétries chimiques permettent de quantifier directement l'efficacité de production des espèces oxydantes [2-4]. Elles sont basées sur des réactions chimiques telles que l'oxydation de l'ion iodure en iode, l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et l'estimation de la production de l'acide nitrique, de l'acide nitreux ou de H_2O_2 dans l'eau [5-6].

Dans ce chapitre, la méthode calorimétrique et deux méthodes dosimétriques (oxydation de KI et production de H_2O_2) sont utilisées pour évaluer l'efficacité sonochimique d'un réacteur ultrasonore opérant à une fréquence de 20 kHz. L'effet de la puissance, de l'addition de grains de sable ainsi que l'influence de l'ajout de CCl_4 sur les dosimétries KI et la production de H_2O_2 sont examinés.

II.1. CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIF

II.1.1. GENERALITES

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers.

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations.

a- La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

b- L'activation consiste à développer la structure poreuse et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800 et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz. L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 et 800°C à l'abri de l'air, puis il est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersé : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon actif peuvent donc varier pour un même précurseur [7].

II. 1.2. ANALYSE INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURIER

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface du charbon actif. L'analyse infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier *Perkin Elmer Spectrum* dans la gamme comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le charbon actif est finement broyé et ensuite, une masse de 1,5 mg est mélangé avec 200 mg de bromure de potassium et le mélange est comprimé en pastille. Le spectre infrarouge de CAG brut est présenté sur la Figure II-1.

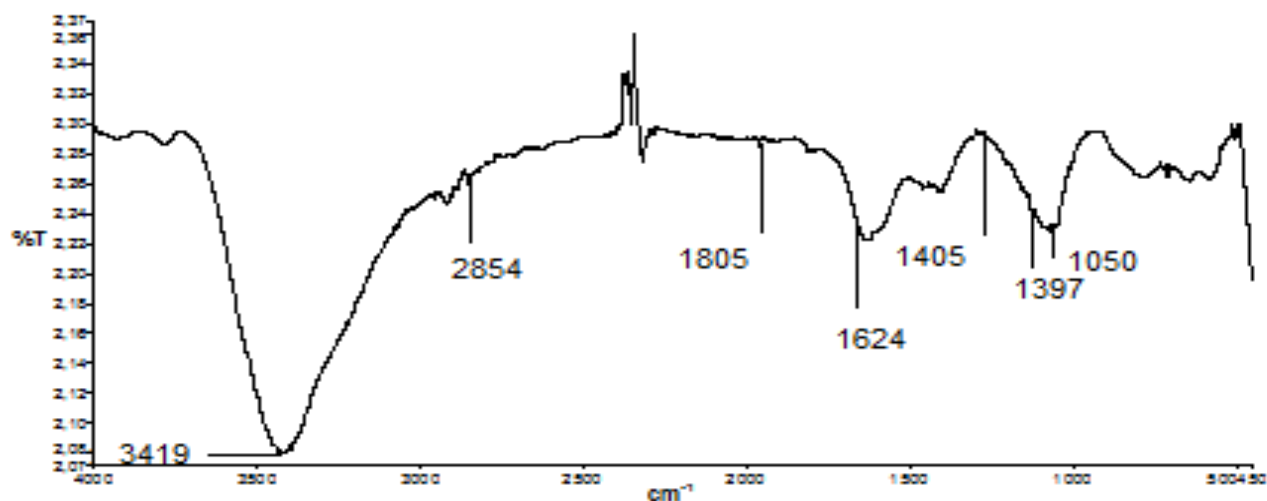


Figure II-1 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier du charbon actif Sigma-Aldrich.

Dans le tableau II-1, l'attribution des bandes observées sur la Figure II-1 est présentée en se basant sur les données publiées par d'autres auteurs.

Tableau II-1 : Bandes IR-TF du charbon actif Sigma-Aldrich.

Bandes (cm^{-1})		Groupe de surface	Références
Intervalle	Resultat		
3300-3600	3419	OH	[8-10]
2850	2854	CH_2	[9-10]
1430-1360	1405	O-H/-CH	[9, 11-12]
1430-1360	1397	O-H/ C-H	[9, 11-12]
1060-1000	1050	C-O	[9, 11-13]

II.1.3.MORPHOLOGIE (MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. Des observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont été réalisées à différents agrandissements à l'aide d'un appareil de marque PHENOM PURE. Ces observations permettent de préciser la structure apparente du charbon actif Sigma-Aldrich.

La photographie de la Figure II-2 grossissement 200 montre l'aspect général de la surface du charbon. Le charbon présente une structure fine et assez compacte.

Sur la photographie de la Figure II-3 grossissement 1500, le charbon présente des cavités remarquables et des cristaux liés entre eux de façon désordonnée. Les photographies des Figures II-4 et II-5, grossissement 4000 et 6000 respectivement, montrent une vue plus détaillée de la surface du charbon. Celles-ci permettent de mettre en évidence les très nombreuses et remarquables cavités dont la taille est située dans le domaine 2 à 5 μm . L'association de ces photos permet de mettre en évidence que la structure de ce charbon actif offre une importante surface poreuse pour l'adsorption des molécules organiques.

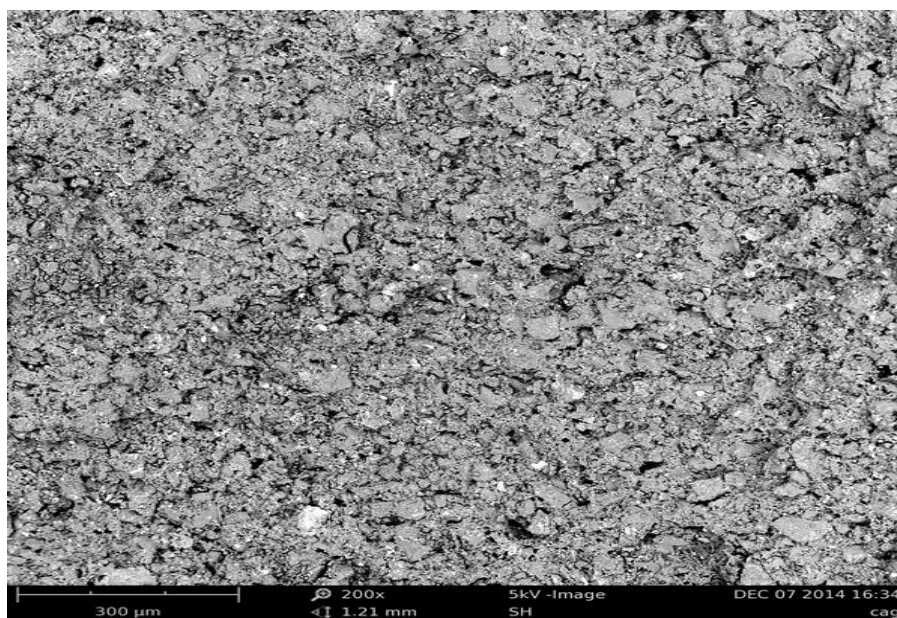


Figure II-2 : Aspect général de la surface du charbon actif Sigma-Aldrich (X 200).

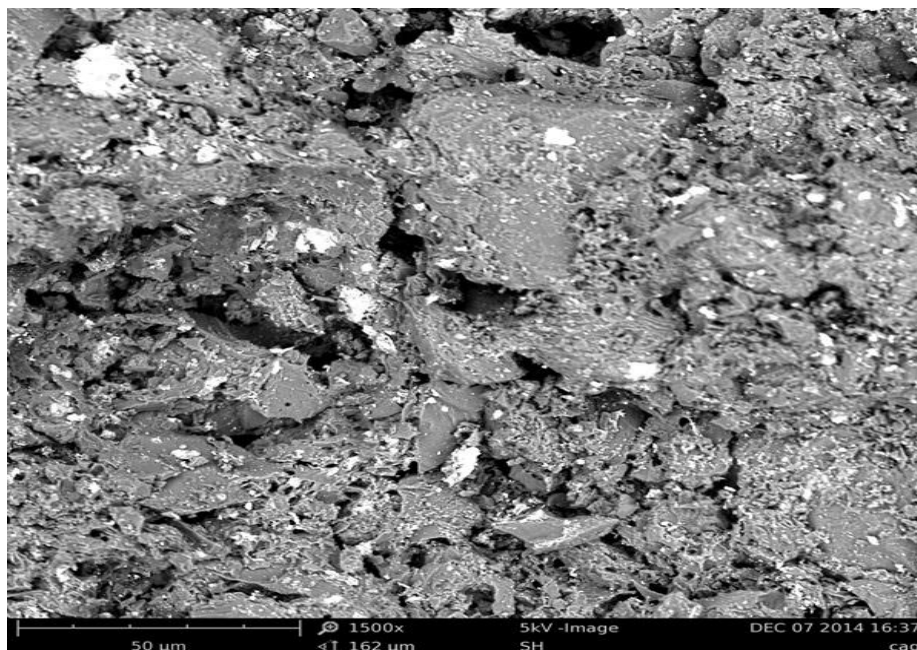


Figure II-3 : Aspect général de la surface du charbon actif Sigma-Aldrich (X 1500).

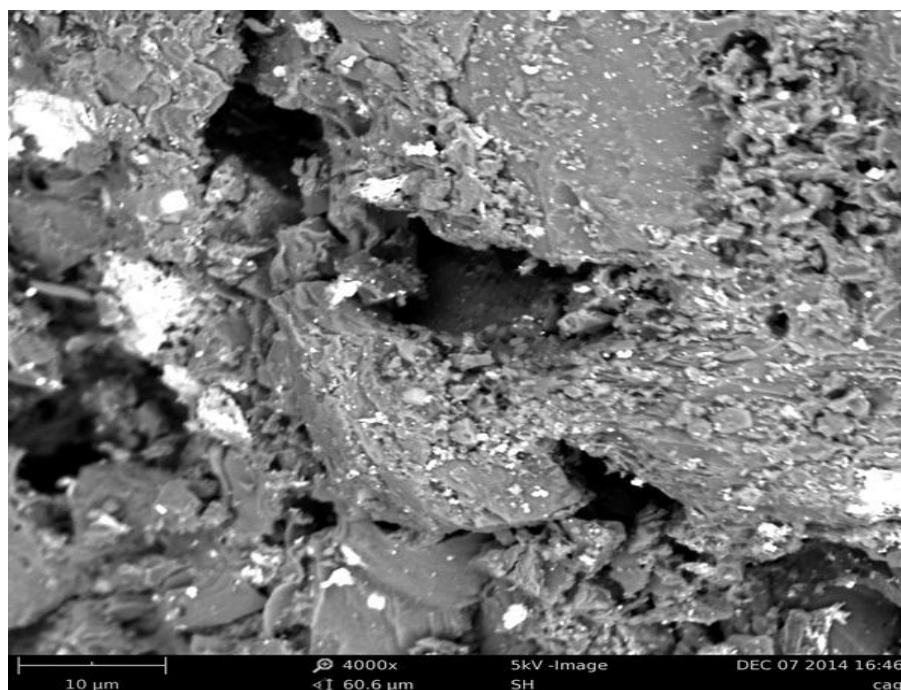


Figure II-4 : Morphologie du charbon actif Sigma-Aldrich (X 4000).

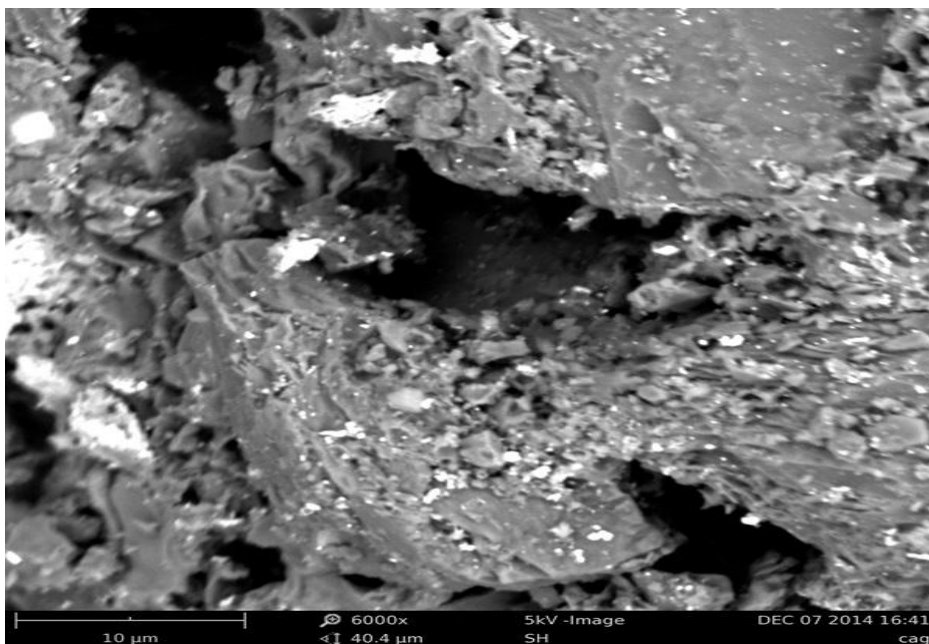


Figure II-5 : Morphologie du charbon actif (X 6000).

II.2. CARACTERISATION DU REACTEUR ULTRASONORE

II.2.1. MATERIEL ET METHODES

II.2.1.1. Réactifs

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

- Iodure de potassium (pureté 99% ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mol) : produit de Riedel de Haën.
- Ammonium heptamolybdate tétrahydraté (pureté 99% ; formule moléculaire $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; poids moléculaire : 1235,86 g/mol) : produit d'Aldrich.

II.2.1.2. Montage expérimental

Les expérimentations de caractérisation sont effectuées dans un réacteur fermé de 100 mL de capacité. Le réacteur est cylindrique et muni d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau pour assurer le refroidissement du milieu réactionnel. Les ondes ultrasonores (20 kHz) sont émises par une sonde en titane de 25 mm de diamètre, reliée à un générateur programmable de puissance électrique maximale de 750 W *Vibra-Cell* (*Sonics & Materials*, Modèle : VCX 750). La sonde est placée au-dessus du réacteur de telle sorte que seule l'extrémité de la sonde sera en contact avec la solution. Les prises d'échantillons pour l'analyse des produits en solution ont été réalisées par pipetage d'une aliquote de solution pour des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration des espèces au

cours de la sonolyse est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (*Lightwave II*). Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

II.2.1.3. Méthodes

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

Pour la dosimétrie KI, les solutions sont préparées par dissolution de KI dans l'eau distillée à la concentration choisie et agitées jusqu'à dissolution complète. L'application des ultrasons à une solution de KI conduit à la formation de I_3^- . L'absorbance des ions I_3^- formés au cours de la sonolyse est mesurée à 353 nm ($\epsilon = 26300$ L/mol cm) [2, 6, 10].

La concentration du peroxyde d'hydrogène formé au cours de la sonolyse de l'eau est déterminée par la méthode iodométrique [15-17]. L'ion I^- réagit avec le H_2O_2 pour former l'ion I_3^- qui absorbe fortement à 353 nm ($\epsilon = 26300$ L/mol cm). L'analyse de H_2O_2 produit est réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz 200 μ L d'une aliquote de solution pipetée à partir du réacteur, 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) et 20 μ L d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M) [6, 15]. Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance [6, 15].

Toutes les expériences ont été réalisées au moins trois fois.

L'efficacité du réacteur sonochimique de basse fréquence est aussi évaluée par le suivi de la dégradation de l'Acid Orange 10 en mesurant l'absorbance à 480 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (*Lightwave II*). Avant la mesure, une courbe d'étalonnage est tracée en utilisant des solutions d'Acid Orange 10 à des concentrations connues.

Les expériences de la dégradation sonolytique du colorant sont réalisées en utilisant un volume de 100 mL. La température de la solution est maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe.

II.2.2.RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.2.1.Méthode calorimétrique

Plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature pour la quantification de la puissance dissipée (P_{diss}) dans un milieu liquide, mais elle est classiquement évaluée par calorimétrie [1, 8]. Cette méthode consiste à mesurer l'échauffement d'une masse d'eau connue sous l'effet de l'irradiation ultrasonore. La montée en température est supposée être

exclusivement due à l'absorption de l'onde ultrasonore. Moyennant des précautions expérimentales, cette méthode est une solution dont la mise en œuvre facile fait le succès. Elle permet de comparer les résultats obtenus dans le domaine chimique avec la puissance dissipée. Le fait de remonter à la puissance électrique consommée autorise des comparaisons énergétiques [18]. Les mesures calorimétriques sont faites avec de l'eau distillée en utilisant un volume égal au volume utilisé pour les expérimentations de désorption. La double enveloppe du réacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple plongé dans la solution. L'évolution de la température mesurée en fonction du temps est enregistrée chaque 30 secondes pendant 5 minutes pour une puissance électrique fixe. L'évolution de la température en fonction du temps est linéaire lors des premières minutes de l'irradiation ultrasonore. La puissance thermique dissipée est obtenue à l'aide d'un bilan thermique :

$$P_{\text{diss}} = \frac{dT}{dt} m C_p \quad (\text{II} - 1)$$

La quantification de la puissance dissipée dans le réacteur est réalisée par la méthode calorimétrique. Les mesures sont faites dans un réacteur fermé. La pente à l'origine de la courbe $T = f(t)$ permet d'estimer le rendement de conversion de la puissance électrique en puissance acoustique. Les droites obtenues sont présentées sur les Figures II-6-A et II-6-B.

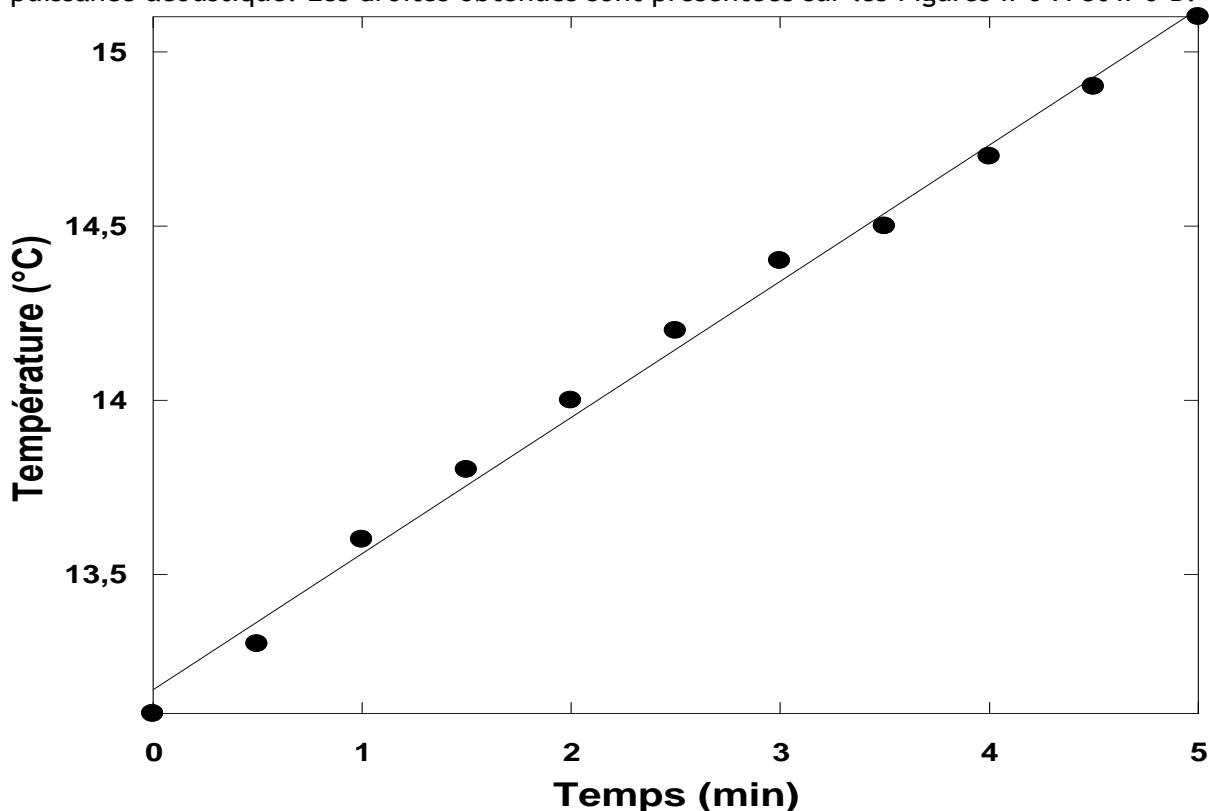


Figure II-6-A : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonolyse pour une amplitude de 20 %.

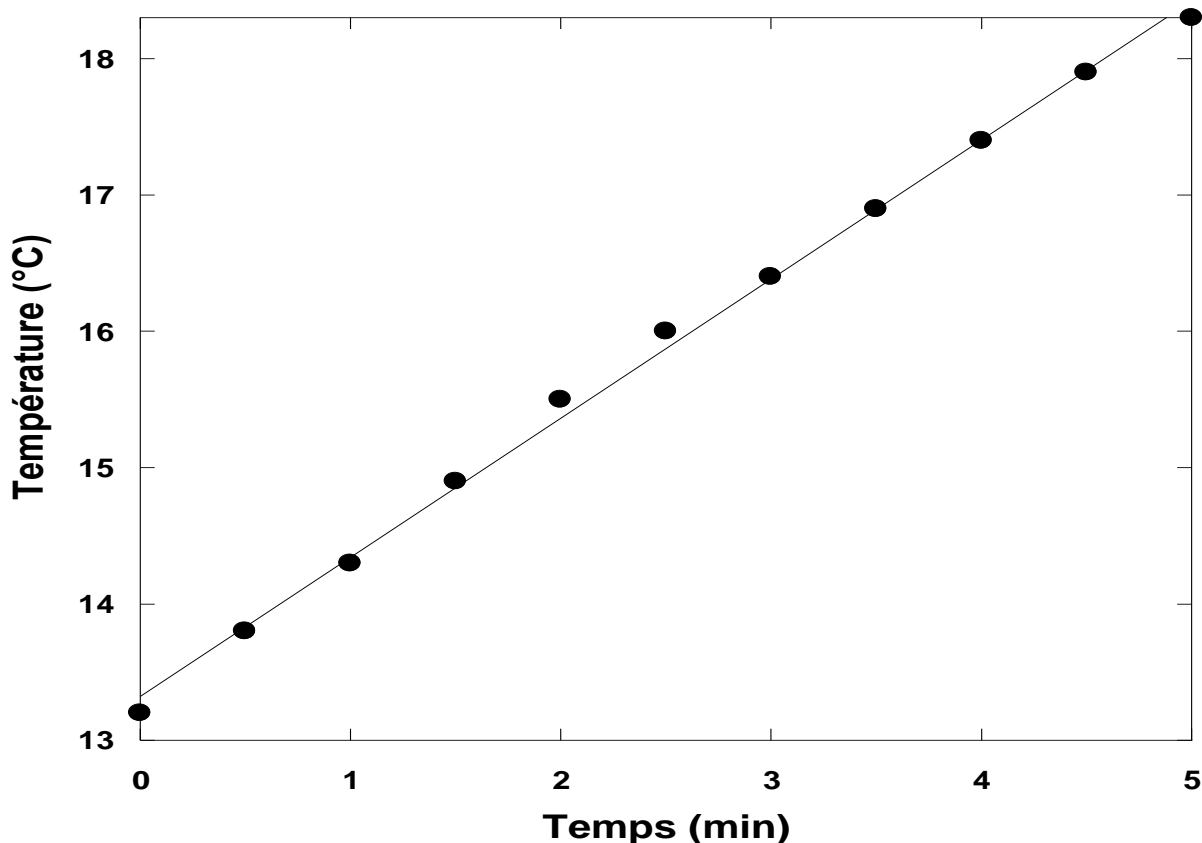
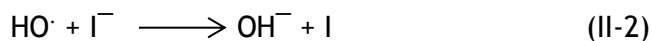


Figure II-6-B : Evolution de la température du milieu en fonction du temps de sonolyse pour une amplitude de 35%.

En mesurant l'évolution de la température pour deux puissances électriques imposées, il est alors possible de déterminer la puissance acoustique fournie au système. Il ressort des Figures II-6-A et II-6-B que la puissance acoustique délivrée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur. Pour des amplitudes de 25 et 35 %, les puissances calorimétriques sont de 14 et 24 W respectivement.

II.2.2.2. Dosimétrie KI

Dans cette dosimétrie, les radicaux hydroxyles (HO^\cdot) réagissent avec les ions iodures (I^-) pour former I_2 . Comme les ions iodure sont en excès dans la solution, I_2 réagit avec l'excès d'ion iodure pour donner les ions triiodure (I_3^-) qui absorbe à une longueur d'onde de 353 nm. La formation des ions (I_3^-) au cours de la sonolyse est détaillée dans la série de réactions suivante [2] :





Toutes les expériences réalisées dans cette partie montrent que la concentration de I_3^- évolue de manière linéaire avec le temps durant 30 minutes de sonolyse.

II.2.2.2.1. Effet de la puissance acoustique

Les cinétiques de formation de I_3^- durant la sonolyse à 20 kHz et deux différentes puissances acoustiques 14 et 24 W sont présentées sur la Figure II-7. Conformément aux résultats de la littérature [20-22], la formation de I_3^- augmente avec la puissance acoustique dissipée dans le réacteur. Les concentrations de I_3^- obtenues après 30 min de sonolyse sont de 11,52 et 31,10 μM pour des puissances de 14 et 24 W respectivement.

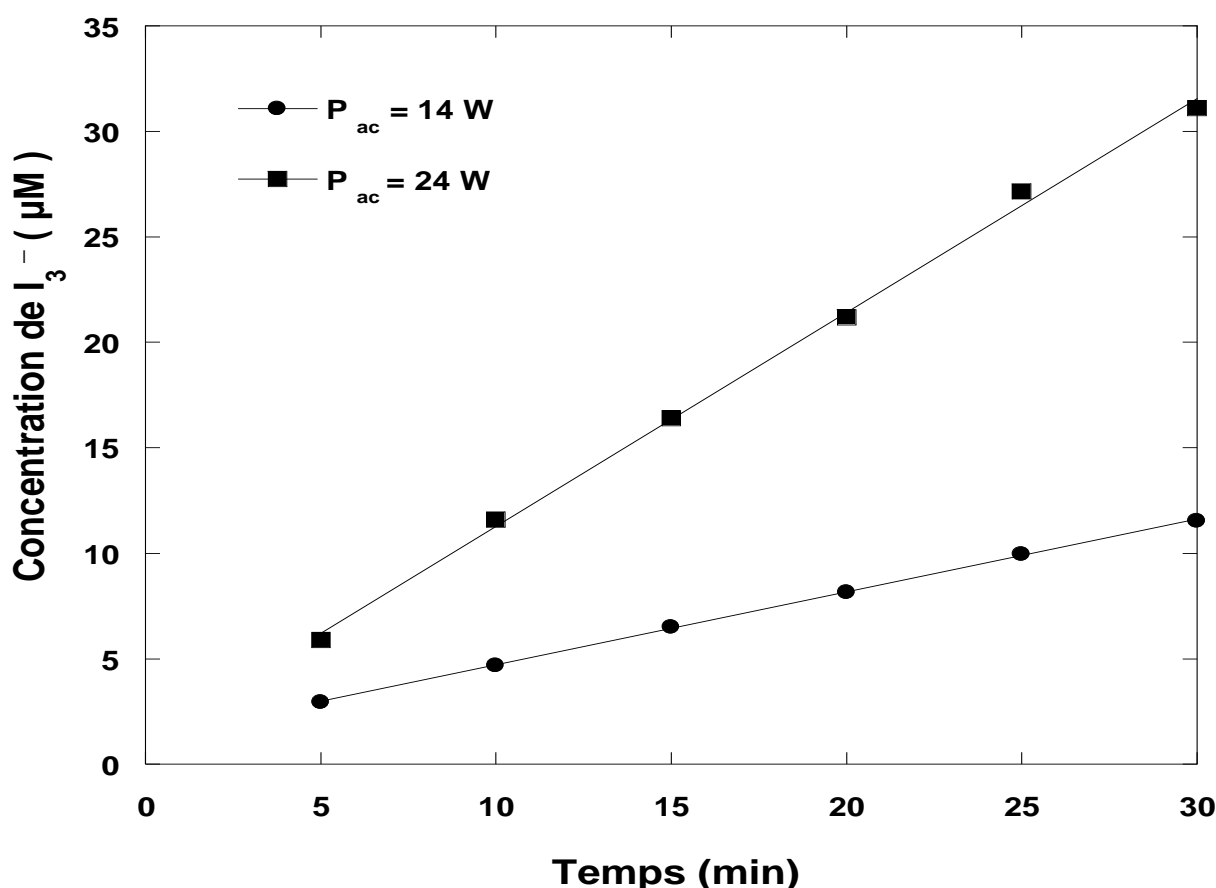


Figure II-7 : Effet de la puissance acoustique sur la formation des ions triiodure.

(Fréquence : 20 kHz, concentration de KI : 0,1 M, volume : 100 mL, température : 25°C).

Merouani et al [23] ont trouvé à une fréquence de 300 kHz que la vitesse de formation de triiodure augmente par un facteur de 1,6 lorsque la puissance acoustique passe de 13,6 à

25,5 W. Aussi, à 900 kHz, Entezari et Kruus [20] ont rapporté que la formation de I_3^- croît linéairement avec la puissance acoustique dans l'intervalle 8 à 76 W. Gutierrez et Henglein [24] ont indiqué que la vitesse d'oxydation de I^- est proportionnelle à la puissance acoustique.

II.2.2.2.2. Effet de l'ajout de CCl_4

L'effet de l'addition de 5 mM de CCl_4 sur la vitesse de formation de I_3^- est examiné. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.8. Cette Figure montre qu'un accroissement significatif de la production de I_3^- est observé par l'ajout de CCl_4 .

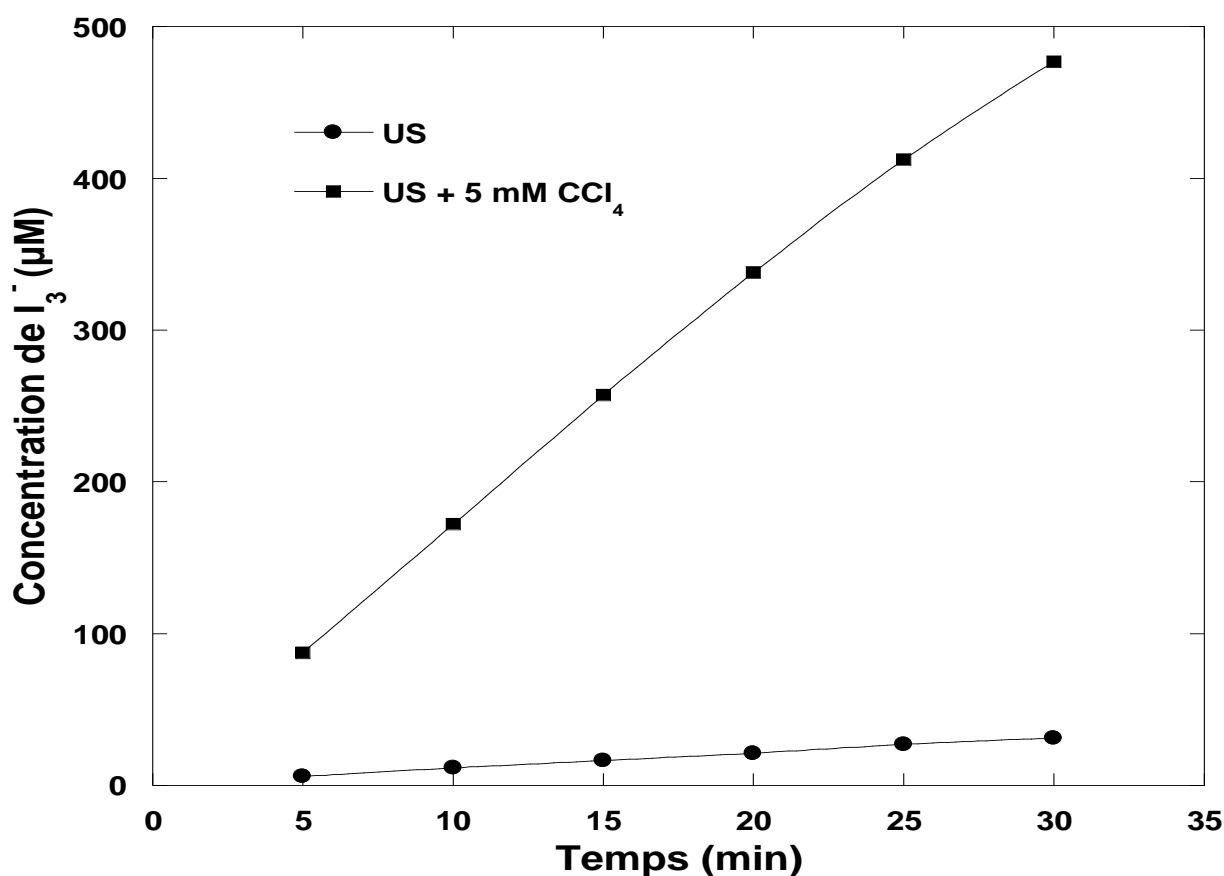


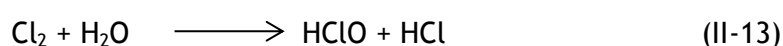
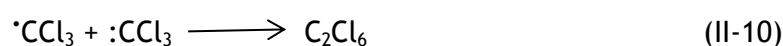
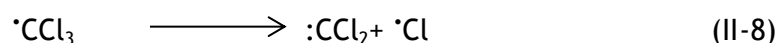
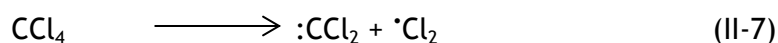
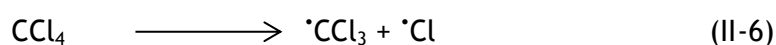
Figure II-8 : Effet de l'ajout de CCl_4 sur la formation des ions triiodure.

(Fréquence : 20 kHz, concentration de KI : 0,1 M, volume : 100 mL, température : 25 °C, puissance : 14 W).

Le CCl_4 est un composé très volatil (PV= 84,7 mmHg à 20 °C [25]), il diffuse facilement à l'intérieur de la bulle de cavitation où il est pyrolysé par la haute température engendrée lors de l'implosion. La pyrolyse de CCl_4 à l'intérieur de la bulle (Réactions II-6 à II- 13 [6]) mène à la libération de divers oxydants tels que $\cdot Cl$, $\cdot CCl_3$, $:CCl_2$,

Cl_2 et HClO qui peuvent réagir avec les ions I^- et augmentent ainsi la vitesse de formation de I_3^- .

En présence de CCl_4 , l'oxydation par les radicaux et les espèces chlorées ($\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CCl}_3$, $:\text{CCl}_2$, Cl_2 et HClO) constitue la source principale de production de I_3^- tandis que l'oxydation par les radicaux $\text{HO}\cdot$ n'a qu'un rôle secondaire [26]. En effet, Rajan et al. [26] ont pu estimer que la quantité des radicaux et des espèces chlorées ($\cdot\text{Cl}$, Cl_2 et HClO) produite dans les bulles en présence de 5% (v/v) de CCl_4 après 1 minute d'irradiation d'une solution aqueuse de KI (0,1 M) à 25 kHz est 20 fois plus grande que celle des radicaux $\text{HO}\cdot$ formés dans les bulles en l'absence de CCl_4 . Dans les mêmes conditions, ils ont mentionné que la vitesse de formation de I_3^- est approximativement 11 fois plus grande que celle observée en l'absence de CCl_4 . La dégradation sonochimique de CCl_4 a été étudiée par plusieurs groupes de recherche. Dans l'ensemble, les réactions peuvent être écrites comme suit :



Ghodbane et Hamdaoui [6] ont montré à 1700 kHz que la vitesse de formation de I_3^- en présence de 399 mg/L de CCl_4 est approximativement 35 fois plus grande que celle obtenue en l'absence de CCl_4 . Des résultats similaires ont été rapportés par Luo et al. [27] et Gültekin et al. [28]. Merouani et al [23] ont trouvé que la formation de I_3^- deviennent 1,8 et 2,9 fois plus grandes par l'addition de 50 et 100 mg/L respectivement à une fréquence de 300 kHz.

II.2.2.2.3. Effet de l'ajout de sable

L'effet de l'ajout de sable sur la formation des ions triiodure est présenté sur la Figure II-9. Cette Figure montre que l'ajout de sable améliore la formation de I_3^- .

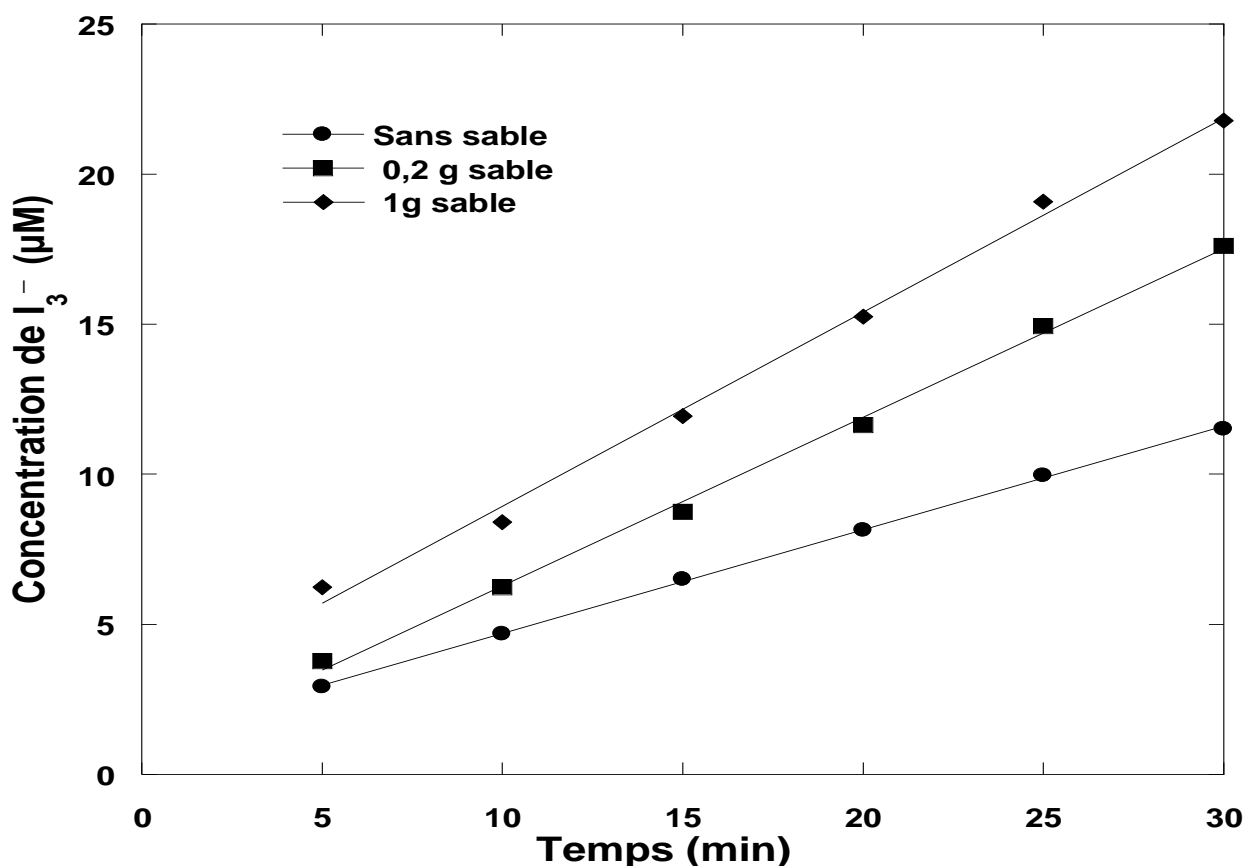


Figure II-9 : Effet de l'ajout du sable sur la formation des ions triiodure.

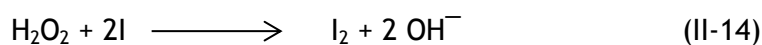
(Fréquence : 20 kHz, concentration de KI : 0,1 M, volume : 100 mL, température : 25°C, puissance : 14 W).

Lors de la sonolyse, l'existence de particules de sable dans le mélange réactionnelle augmente le nombre de bulle de cavitation formée. L'examen de la Figure II-9 montre que l'augmentation de la quantité de sable ajouté améliore la production de I_3^- . Tuziuti et al [29] ont montré que la quantité et la forme des particules solides aient un effet sur l'intensification de l'activité de la cavitation. Thompson et al [31] ont indiqué que la présence de particules solides, de poussières, et plus précisément de microbulles de gaz ou de vapeurs piégés dans les micro-crevasses à la surface de ces particules solides et poussières, abaissent la valeur du seuil de cavitation et favorisent le phénomène de nucléation.

II.2.2.3. Production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La sonolyse de l'eau effectuée à une fréquence de 20 kHz conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène. Les quantités de peroxyde d'hydrogène formé sont déterminées par la méthode iodométrique [1]. L'oxydation des ions iodure par H_2O_2 conduit à la formation de l'iode (Réaction II.14). En présence d'un excès de I^- , I_2 réagit avec I^- pour former I_3^-

(Réaction II.15) [15]. L'anion I_3^- en solution aqueuse présente une bande d'absorption à une longueur d'onde de 353 nm ($\epsilon = 26300$ L/mol cm) [2]. La présence d'hepta-molybdate d'ammonium catalyse la réaction de décomposition de I_3^- .



La production de peroxyde d'hydrogène lors de la sonolyse de l'eau pour deux puissances acoustiques est présentée sur la Figure II-10.

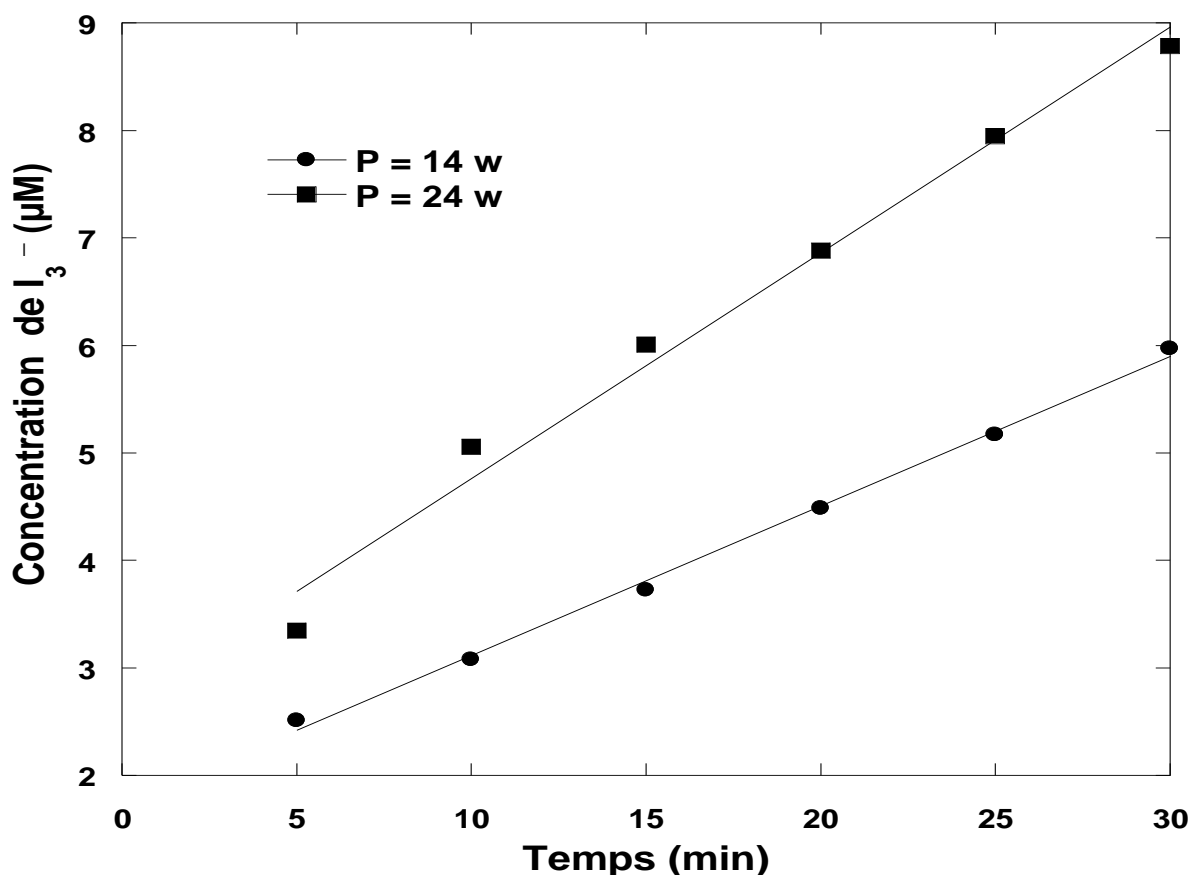


Figure II-10 : Formation de peroxyde d'hydrogène pour deux puissances acoustiques. (Fréquence : 20 kHz, volume : 100 mL, température : 25°C).

À partir de la Figure II-10, la vitesse de production de H₂O₂ est de l'ordre de 0,14 et 0,21 µM/min pour les deux puissances acoustiques étudiés 14 et 24 W respectivement. La fréquence de l'onde ultrasonore possède un effet significatif sur le processus de cavitation parce qu'elle détermine la taille critique des bulles de cavitation [4, 30-32]. En règle générale, plus la fréquence de l'onde est élevée, plus les cycles de compression et de détente

sont courts [4, 30, 31, 32]. À basse fréquence, la durée du cycle de détente devient longue et la cavitation est donc stable.

II.2.2.4. Dégradation de l'Acid Orange 10 par ultrasons de basse fréquence

Afin d'étudier l'efficacité des ultrasons de basse fréquence sur la dégradation d'un colorant azoïque, Acid Orange 10, des expériences sont réalisées en appliquant des ondes ultrasonores de basse fréquence (20 kHz) à 100 mL de solution contenant 10 mg/L de colorant. La température de la solution est maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II-11.

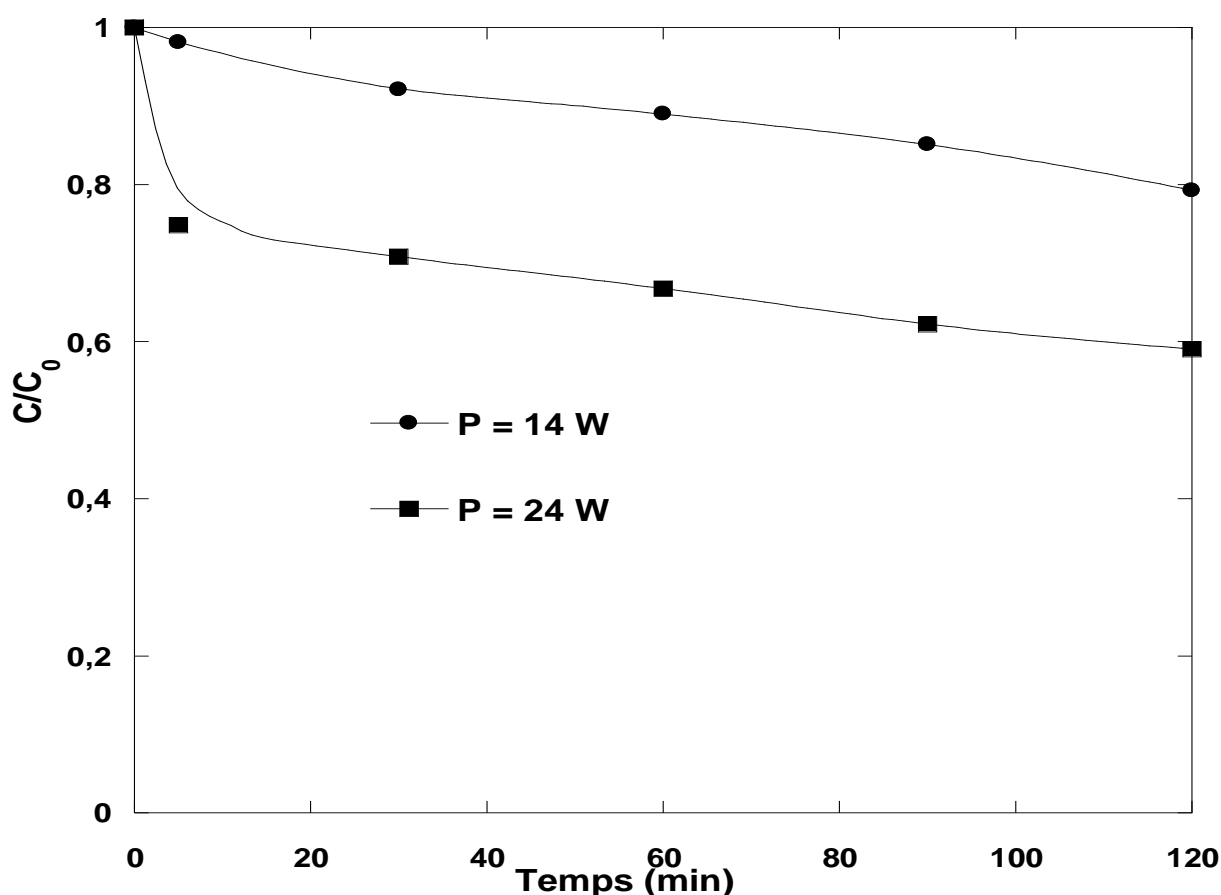


Figure II-11 : Dégradation de l'Acid Orange 10 par ultrasons de basse fréquence.

(Fréquence : 20 kHz, volume : 100 mL, température : 25 °C, concentration du colorant : 10 mg/L).

Les résultats présentés sur la Figure II-11 montrent que pour un temps de traitement de 120 min et des puissances de 14 et 24 W des rendements de dégradation de 15 et 40 % respectivement ont été obtenus. Hamdaoui [33] a trouvé qu'à basse fréquence (21 kHz) et pour un temps de sonication de trois heures, aucune dégradation du 4-chlorophénol n'a été

notée quelle que soit la puissance ultrasonore (15,2 à 38,3 W). Le faible rendement de dégradation est lié à la longue durée de vie des bulles de cavitation ce qui facilite les réactions de combinaison des radicaux. Aussi, l'implosion des bulles stables est moins violente que celle des bulles transitoires, mais toutes fois, suffisante pour développer des températures et des pressions nécessaires pour créer des espèces radicalaires.

II.2.2.4.1. Effet de la présence de particules de sable

Pour évaluer l'effet de l'ajout de particules de sable sur la dégradation sonolytique de l'Acid Orange 10, des expériences de dégradation sont réalisées en présence de 1 g de sable et pour deux puissances acoustiques (14 et 24 W). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-12. L'ajout de sable améliore le rendement de dégradation et l'effet est plus prononcé pour une puissance acoustique de 24 W.

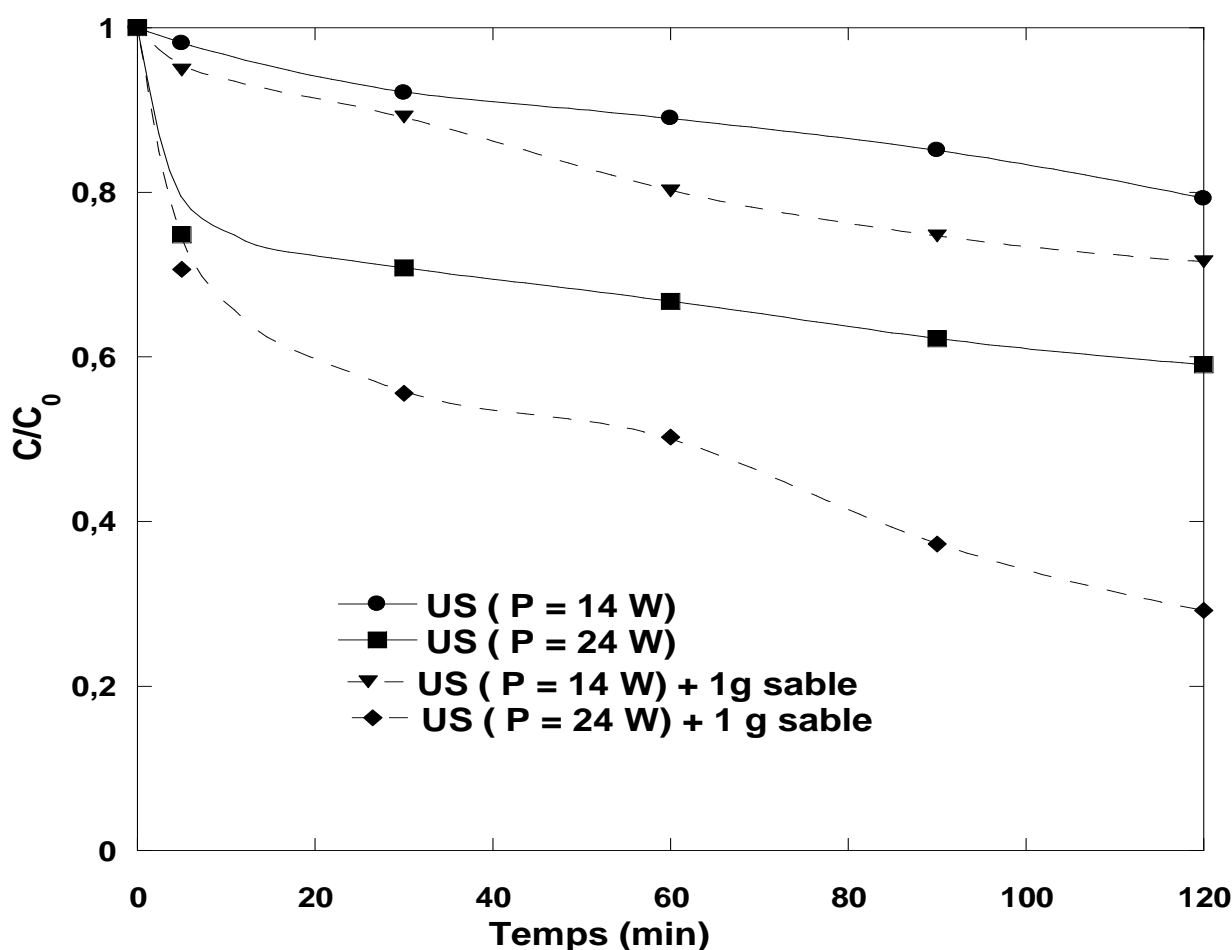


Figure II-12 : Effet de l'ajout de sable sur la dégradation sonochimique de l'Acid Orange 10.

(Fréquence : 20 kHz, volume : 100 mL, température : 25°C, concentration du colorant : 10 mg/L)

II.2.2.4.2. Effet de l'ajout de CCl_4

La dégradation sonochimique de l'Acid Orange 10 (10 mg/L) en solution aqueuse est étudiée en présence de 5 mM de CCl_4 . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-13. Cette Figure montre qu'une amélioration significative de la dégradation est observée en présence de CCl_4 .

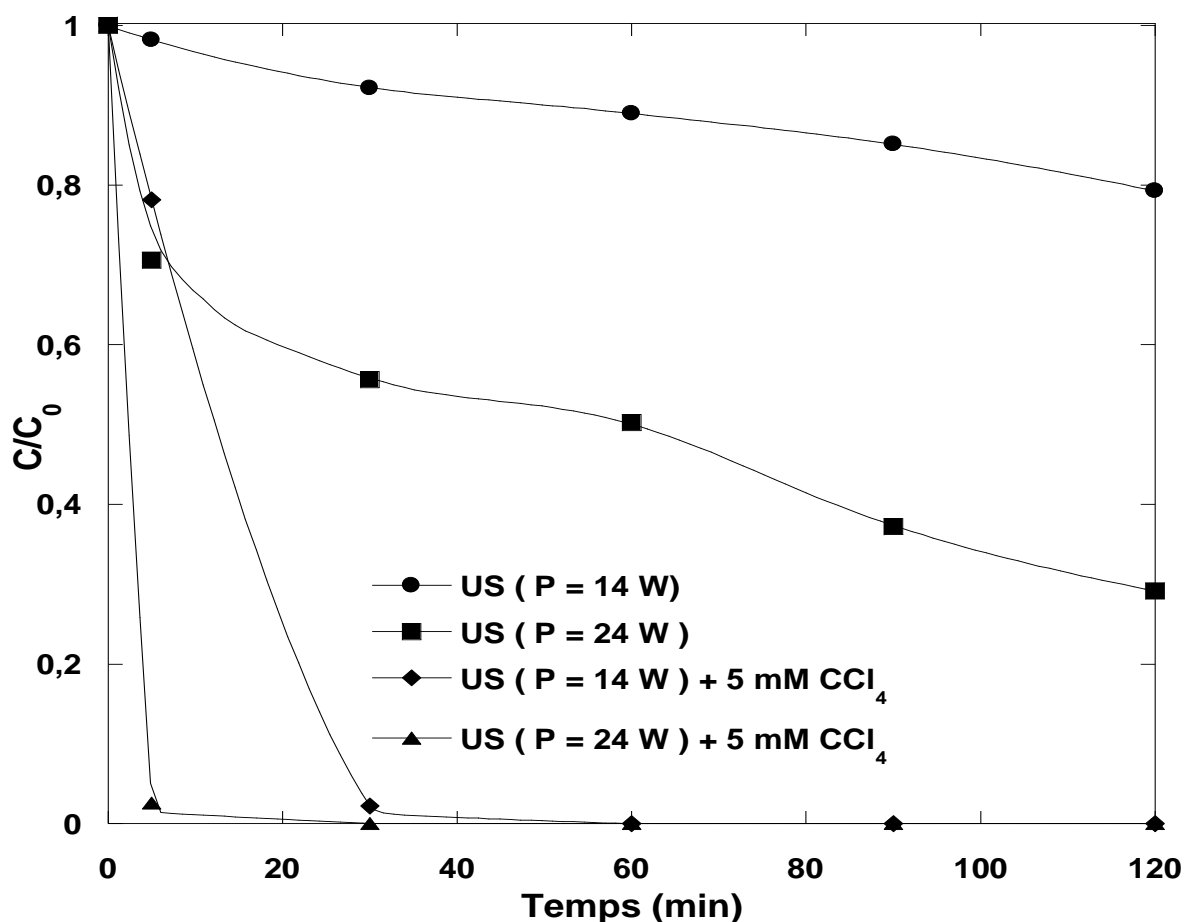


Figure II-13 : Effet de l'addition de CCl_4 sur la dégradation sonochimique de l'Acid Orange 10.

(Fréquence : 20 kHz, volume : 100 mL, température : 25°C, concentration du colorant : 10 mg/L).

En présence de CCl_4 , l'élimination complète du colorant est achevée après 60 et 30 min d'irradiation pour des puissances acoustiques de 14 et 24 W respectivement. En l'absence de CCl_4 et après 120 min de sonolyse à des puissances de 14 et 24 W respectivement, des rendements d'élimination de seulement 18 et 40 % sont atteints.

L'amélioration de la destruction sonochimique de l'Acid Orange 10 par l'addition de CCl_4 est due à la dégradation pyrolytique de ce dernier dans les bulles de cavitation, ce qui

mène à la production de divers oxydant tels que $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CCl}_3$, $\cdot\text{CCl}_2$, Cl_2 et HClO , qui peuvent réagir avec les molécules du colorant et accélèrent la vitesse de dégradation.

Merouani et al. [35] ont rapporté que la vitesse de la destruction de la Rhodamine B augmente avec la concentration de CCl_4 . Les vitesses initiales de dégradation deviennent 2,4, 2,6 et 21 fois plus grande par l'addition de 50, 100 et 200 mg/L de CCl_4 respectivement.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de déterminer les principales caractéristiques du charbon actif Sigma-Aldrich utilisé dans cette étude. L'observation de la surface du matériau par microscope électronique à balayage ne révèle ni de macroporosité ni de grande mésoporosité.

La méthode calorimétrique et deux méthodes dosimétriques ont été utilisées pour caractériser le sonoréacteur opérant à une fréquence de 20 kHz. L'influence de l'addition de CCl_4 et des particules de sable sur l'activité sonochimique a été examinée. Aussi, la dégradation d'un colorant azoïque, Acid Orange 10, par ultrasons de basse fréquence a été également évaluée. Les résultats obtenus montrent que :

- L'addition de CCl_4 et des particules de sable au mélange réactionnelle améliore la formation des ions triiodure.
- Une faible production de peroxyde d'hydrogène a été observée pour les deux puissances acoustiques 14 et 24 W.
- La présence de particules de sable affecte positivement la vitesse de dégradation de l'Acid Orange 10, et l'ajout de CCl_4 améliore significativement la destruction de ce colorant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Pétrier C., Casadonte D., The sonochemical degradation of aromatic and chloroaromatic contaminants, *Advances in Sonochemistry* 6, 91-109, 2001.
- [2] Iida Y., Yasui K., Sivakumar M., Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical journal* 80, 159-164, 2005.
- [3] Koda S., Kimura T., Kondo T., Mitome H., A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrasonics Sonochemistry* 10 149-156, 2003.
- [4] Merouani S., Dégradation sonochimique de la rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogencarbonates et carbonates et des matrices complexes. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2010.
- [5] Mason T.J., Lorimer J.P., Bates D.M., Zhao Y., Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor, *Ultrasonics Sonochemistry* 1, S91-S95, 1994.
- [6] Ghodbane H., Hamdaoui O., Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 455-461, 2009.
- [7] Ayral C., Elimination de polluants aromatiques par oxidation catalytique sur charbon actif. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.
- [8] El-Hendawy A., Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob based activated carbon. *Carbon* 41, 713-722, 2003.
- [9] Erzyk A.P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. Part. II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 177, 2001.
- [10] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez Alonso A., Suarez Garcia F., Tascon J.M.D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon* 41, 1181-1191, 2003.
- [11] Durán-Valle C.J., Gómez-Corzo M., Pastor-Villegas J., Gómez-Serrano V., Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73, 59-67, 2005.

- [12] Lua A.C., Guo J., Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, *Journal of Colloid and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 179, 151-162, 2001.
- [13] Gomez-Serrano V., Pastor-Villegas J., Perez-Florindo A., Duran-Valle C., Valenzuela-Calahorra C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36, 71-80, 1996.
- [14] Ghodbane H., Hamdaoui O., Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 593-598, 2009.
- [15] Pétrier C., Lamy M.F., Fracony A., Benahcene A., David B., Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz, *Journal of Physical Chemistry* 98, 10514-10520, 1994.
- [16] Jiang Y., Pétrier C., Waite T.D., Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 163-168, 2002.
- [17] Draye M., Estager J., Malacria M., Goddard J., Ollivier C., *Sonochimie organique, Techniques de l'ingénieur*, K 1 250.
- [18] Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., *Ultrasons et sonochimie, Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310.
- [19] Entezari M., Cruus P., Effect of frequency on sonochemical reactions. I: oxidation of iodide, *Ultrasonics Sonochemistry* 1, S75-S79, 1994.
- [20] Entezari M., Cruus P., Effect of frequency on sonochemical reactions. II: temperature and intensity effects, *Ultrasonics Sonochemistry* 3, 19-24, 1996.
- [21] Weissler A., Cooper H., Snyder S., Chemical effect of ultrasonic waves: oxidation of potassium iodide solution by carbon tetrachloride, *Journal of the American Chemical Society* 72, 1769-1775, 1950.
- [22] Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production, *Journal of Hazardous Materials* 178, 1007-1014, 2010.
- [23] Gutierrez M., Henglein A.J., Chemical action of pulsed ultrasound: observation of an unprecedented intensity effect, *Journal of Physical Chemistry* 94, 3625-3628, 1990.

- [24] Adewuyi Y.G., Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 4681-4715, 2001.
- [25] Rajan R., Kumar R., Gandhi K.S., Modelling of sonochemical oxidation of water-KI-CCl₄ system, *Chemical Engineering Science* 53, 255-271, 1998.
- [26] Luo L., Chen Z., Zhuo L, Chen F., Wang L., Tang H., A sensitive spectrophotometric method for determination of carbon tetrachloride with the aid of ultrasonic decolorization of methyl orange, *Analytica Chimica Acta* 588, 117-122, 2007.
- [27] Gültekin I., Güyer G.T., Ince N.H., Sonochemical decay of C.I. Acid Orange 8: effects of CCl₄ and t-butyl alcohol, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 577-581, 2009.
- [28] Tuziutia T., Yasuia K., Iida Y., Taodaa H., Kodab S., Effect of particle addition on sonochemical reaction, *Ultrasonics* 42, 597-601, 2004.
- [29] Mason T.J., Lorimer J.P, *Applied sonochemistry : use of power ultrasound in chemistry and Processing*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [30] Thompson L.H., Doraiswamy L.K., Sonochemistry: science and engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 1215-1249, 1999.
- [31] Tarr M.A., *Chemical degradation methods for wastes and pollutants environmental and industrial Applications*, Marcel Dekker, New York , 2003.
- [32] Adewuyi Y.G., Sonochemistry in environmental remediation 2: heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water, *Environmental Science & Technology* 39, 8557-8570, 2005.
- [33] Hamdaoui O. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [34] Hu Y., Zhang Z., Yang C., Measurement of hydroxyl radical production in ultrasonic aqueous solutions by a novel chemiluminescence method, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 665-672, 2008.
- [35] Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, *Chemical Engineering Journal* 158, 550-557, 2010.

CHAPITRE III

DÉSORPTION DU 4-CHLOROPHÉNOL DU CHARBON ACTIF PAR ULTRASONS DANS UN RÉACTEUR FERMÉ

INTRODUCTION

L'application du charbon actif en grain (CAG) dans le domaine de la production d'eau potable a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la déchloration des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes. Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CAG se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Le charbon actif saturé est considéré comme un déchet dangereux parce que les contaminants ne sont pas enlevés mais ils sont transférés à la phase solide après l'adsorption. Il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Les travaux précédents se sont attachés à l'étude de la régénération du charbon actif en grain par ultrasons. Ils ont trouvé que ces processus qui résultent de l'énergie apportée par le passage des ondes ultrasonores dans le liquide sont reliés au phénomène de cavitation qui correspond à la formation et l'implosion de microbulles de gaz dans les liquides sous l'effet des ultrasons. En s'effondrant, ces microbulles de cavitation libèrent d'importantes quantités d'énergie sous forme d'une intense chaleur locale, comparable à la température à la surface du soleil (5000 K), de très haute pression (jusqu'à 1000 atm), d'ondes de choc et de microcourants acoustiques. Chaque bulle de cavitation peut ainsi être considérée comme un microréacteur [1-6].

Afin de compléter ces recherches, nous allons étudier la désorption du 4-chlorophénol, qui est un polluant toxique défini comme prioritaire par l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement et l'Union Européenne [2, 7], de la surface du charbon actif en grain par des irradiations ultrasonores de basse fréquence dans un réacteur fermé dans diverses conditions expérimentales.

III.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

III.1.1. REACTIFS

L'adsorbat choisi dans ce travail est le 4-chlorophénol qui est un polluant toxique défini comme prioritaire par l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement et l'Union Européenne [2, 7]. Ce composé aromatique monohydroxylé semble bien s'adsorber sur charbon actif et pose de nombreux problèmes lors de la régénération du fait de la très grande affinité de ce composé à la surface de l'adsorbant [2].

Le 4-chlorophénol (4-CP) utilisé dans cette étude est commercialisé par Sigma (pureté supérieure à 99,5 %, masse moléculaire de 128,56 g/mol, formule moléculaire $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$). La préparation de la solution aqueuse de 4-CP est réalisée par dissolution du soluté dans de l'eau distillée.

Le charbon actif en grain (CAG) est acheté chez Sigma-Aldrich (granulométrie 1 mm). Avant utilisation, le CAG est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les fines particules du matériau. Puis, il est traité par ébullition dans l'eau distillée pendant une heure. Ensuite, il est de nouveau lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que l'absorbance UV de l'eau de lavage soit égale à celle de l'eau distillée. Le charbon est laissé en suspension 72 heures dans l'eau distillée afin de libérer tous les ions éventuellement présents. Après un dernier lavage, le charbon est séché à l'étuve à 110°C jusqu'à poids constant. Enfin, le charbon actif est placé dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation.

L'hydroxyde de sodium est fourni par Sigma-Aldrich et l'éthanol absolu est acheté de chez Prolabo. Ces deux produits chimiques sont choisis parmi les produits commercialisés de la plus haute pureté et sont employés sans purification préalable.

III.1.2. MONTAGE EXPERIMENTAL

Les expérimentations de désorption sont effectuées dans un réacteur de 100 mL de capacité. Les ondes ultrasonores (20 kHz) sont émises par une sonde en titane de 25 mm de diamètre, reliée à un générateur avec un processeur programmable *Vibra-Cell (Sonics & Materials, Modèle : VCX 750)*, placée au-dessus du réacteur de telle sorte que seule l'extrémité de la sonde sera en contact avec la solution. Le générateur est doté d'un contrôleur de puissance pour fixer la puissance délivrée (puissance maximale 750 W). Le bouton de commande de puissance est fixé à 20 % (puissance acoustique de 14 W) pendant la sonication, sauf lorsque l'effet de la puissance est examiné.

Le réacteur fermé est cylindrique et muni d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau pour assurer le refroidissement du milieu réactionnel (Figure III-1).

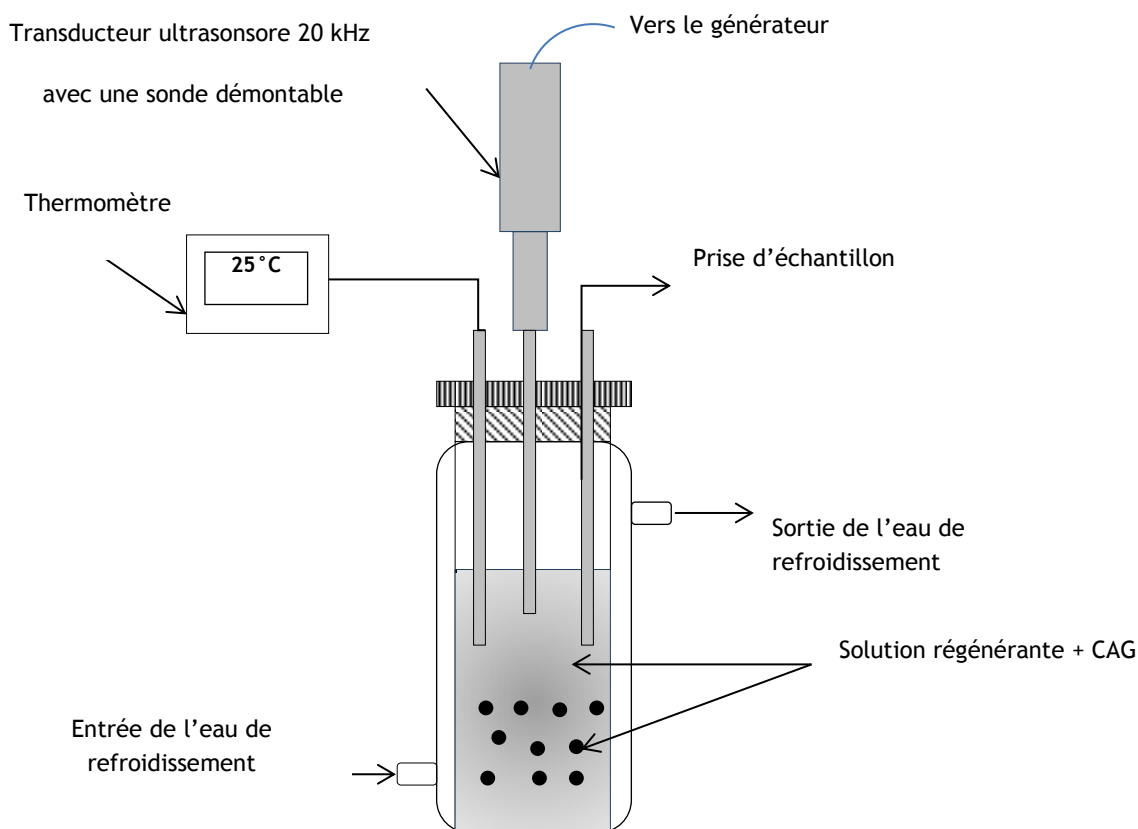


Figure III-1 : Schéma du réacteur fermé opérant à 20 kHz.

III.1.3.PROCEDURE EXPERIMENTALE

L'adsorption de 4-CP sur charbon actif est réalisée dans un réacteur discontinu de 1 L. Le propulseur à quatre lames de l'agitateur mécanique est positionné à la moitié de la hauteur du liquide par rapport au fond du réacteur. La concentration de 4-CP utilisée est de 400 mg/L. La vitesse d'agitation est réglée dans l'objectif d'obtenir une distribution homogène des grains de CAG dans le réacteur : 300 tr/min. Une masse de CAG de 1 g est introduite dans le réacteur.

Pour déterminer la diminution de la concentration en polluant en solution, des prélèvements sont réalisés au cours du temps. Ensuite, le charbon actif saturé en 4-CP est séparé de la solution puis séché à l'air libre. Les quantités de polluant adsorbées sont déterminées à partir d'un bilan de matière.

Les expérimentations de désorption sont réalisées en introduisant dans le réacteur ultrasonore de basse fréquence (20 kHz) une masse de charbon actif de 0,2 g. La température est maintenue constante et égale à 25 °C. Un volume de 100 mL est utilisé dans le réacteur ultrasonore. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps afin de mesurer l'augmentation de la concentration en polluant en solution au cours de l'expérience à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (*Lightwave II*) et pour une durée de sonication de 2 heures.

III.1.4.METHODE ANALYTIQUE

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse quantitative, la méthode spectrophotométrique a été retenue du fait de son large domaine d'application et de son adéquation avec nos besoins. En adsorption et en désorption, on a un seul composé à doser et la spectrophotométrie UV-visible s'impose par sa simplicité.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé dans cette étude, de marque *Lightwave II*, permet de mesurer directement les absorbances des solutions de 4-CP. Une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique est utilisée car l'analyse est effectuée dans l'UV.

Nous avons déterminé le spectre d'absorption UV de 4-CP à différents pH en solution aqueuse afin de déterminer les longueurs d'onde optimales pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de l'adsorption/désorption. Il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption.

III.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.2.1.EFFET DE LA MASSE DE CAG

La masse d'adsorbant est un paramètre opératoire très important. Afin de déterminer l'influence de la masse de charbon ajoutée sur la désorption de 4-CP, des expérimentations sont réalisées en utilisant du charbon actif chargé à 300 mg/g, une puissance de 14 W (20%) et une température de 25°C. Les masses de CAG utilisées sont variées de 0,025 à 0,6 g. La Figure III-2 montre l'effet de la masse d'adsorbant sur la désorption de 4-CP. Les résultats obtenus montrent que la quantité de 4-CP désorbée augmente avec la diminution de la masse de CAG. Après 120 min de sonication, la quantité de 4-CP désorbée diminue de 56,80 à 10,25 mg/g pour un accroissement de la masse de CAG de 0,025 à 0,6 g respectivement.

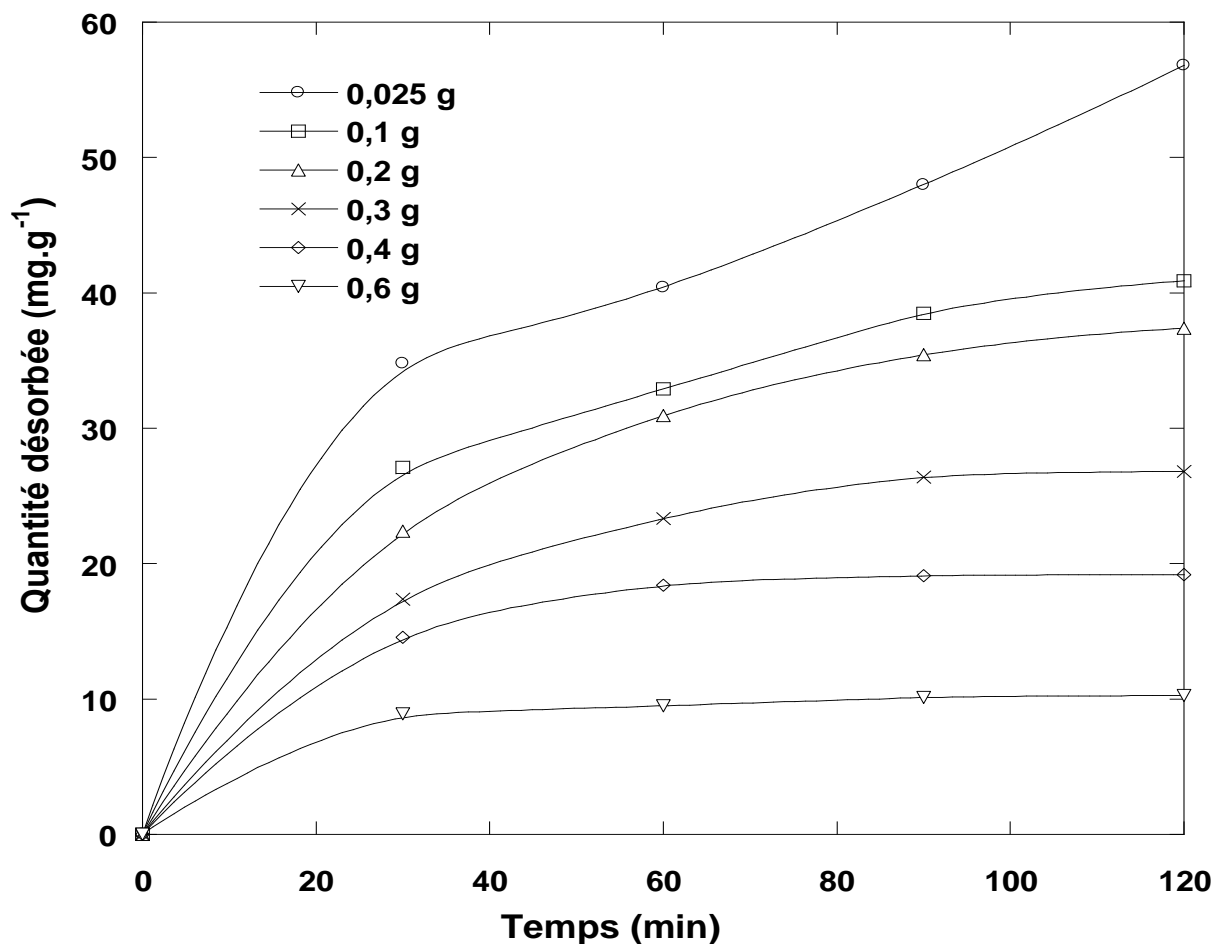


Figure III-2 : Effet de la masse d'adsorbant sur la cinétique de désorption de 4-CP.
(Fréquence : 20 kHz, puissance : 14 W, volume : 100 mL, température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,025 - 0,6 g, charge de CAG : 300 mg/g).

Lorsque la masse de l'adsorbant est faible, la quantité désorbée est élevée car une grande quantité de solution de régénération est utilisée pour une faible quantité de CAG. Ceci peut être expliqué par le gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution de régénération. Cependant, la concentration de 4-CP dans la solution de désorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ceci est dû à l'augmentation de la surface de l'adsorbant et du nombre de molécules de 4-chlorophénol adsorbées. La désorption de 4-CP de la surface de l'adsorbant par sonication pourrait être liée aux effets physiques des ultrasons et à la cavitation, qui donnent lieu à une forte convection dans le milieu à travers divers phénomènes physiques et mécaniques. Ces phénomènes peuvent être expliqués par un processus dynamique à l'échelle microscopique. L'effondrement symétrique des bulles engendre des conditions locales de températures et de pressions très élevées [1-8]. Dans le cas où la bulle imploserait à proximité d'une surface solide, cette proximité engendre une compression dissymétrique provoquant l'intrusion de

liquide au sein des cavités [2, 9]. De plus, l'effondrement de la bulle donne également lieu à des ondes de choc qui génèrent une turbulence microscopique dans la couche limite entourant les particules solides, souvent appelée microagitation (*microstreaming*) [2, 10]. Par conséquent, la cavitation acoustique pourrait produire non seulement des microjets de liquide de grande vitesse mais également des ondes de choc de haute pression, qui empiètent incessamment sur la surface de l'adsorbant. Cette action conduit à l'augmentation de la rupture des liaisons entre les molécules d'adsorbant et l'adsorbant, et entraîne le passage de plus de molécules de 4-chlorophénol adsorbées dans la phase fluide [2]. Les modes d'action des ultrasons sur la désorption sont essentiellement liés aux processus hydrodynamiques engendrés par l'implosion des bulles de cavitation. L'onde de choc des cavités isolées se distingue des microjets induits par l'implosion asymétrique des bulles de cavitation au voisinage de la surface de l'adsorbant [2, 11, 12]. En ce qui concerne l'onde de choc associée à l'implosion d'une bulle de cavitation, celle-ci génère des microcourants de fluides ; on parle de microagitation acoustique. Ceux-ci interviennent dans les mécanismes de transfert compte tenu de l'agitation qu'ils engendrent. Pour ce qui est des microjets, dont la vitesse est estimée à 100 m/s [2, 13], leur action est déterminée par la violence de l'impact qu'ils produisent sur les surfaces solides [2, 4].

III.2.2.EFFET DE LA PUISSANCE ACOUSTIQUE

La puissance ultrasonore est un paramètre important qui influence l'activité de la cavitation et donc la vitesse de désorption. La régénération sonochimique du charbon actif en grain a été examinée pour trois puissances acoustiques : 14, 18 et 24 W. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-3.

L'examen de la Figure III-3 montre que la quantité de 4-CP désorbée diminue avec l'augmentation de la puissance dissipée dans le réacteur. Pour une puissance de 14 W, la quantité de 4-CP désorbée est de 37,4 mg/g, alors que pour 18 et 24 W, la quantité désorbée est de 34,4 et 23,7 mg/g respectivement. On peut également voir sur la Figure III-3 que pour les trois puissances testées, la plus basse est la plus efficace. L'influence de la puissance acoustique sur le processus de régénération est dépendante de la substance examinée, puisque l'énergie d'adsorption détermine la quantité d'énergie requise par la cavitation pour surmonter l'affinité entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Par conséquent, il existe un grand potentiel pour l'optimisation du procédé en variant la fréquence et la puissance afin de préserver les propriétés de CAG et de maximiser les phénomènes induits par les ultrasons.

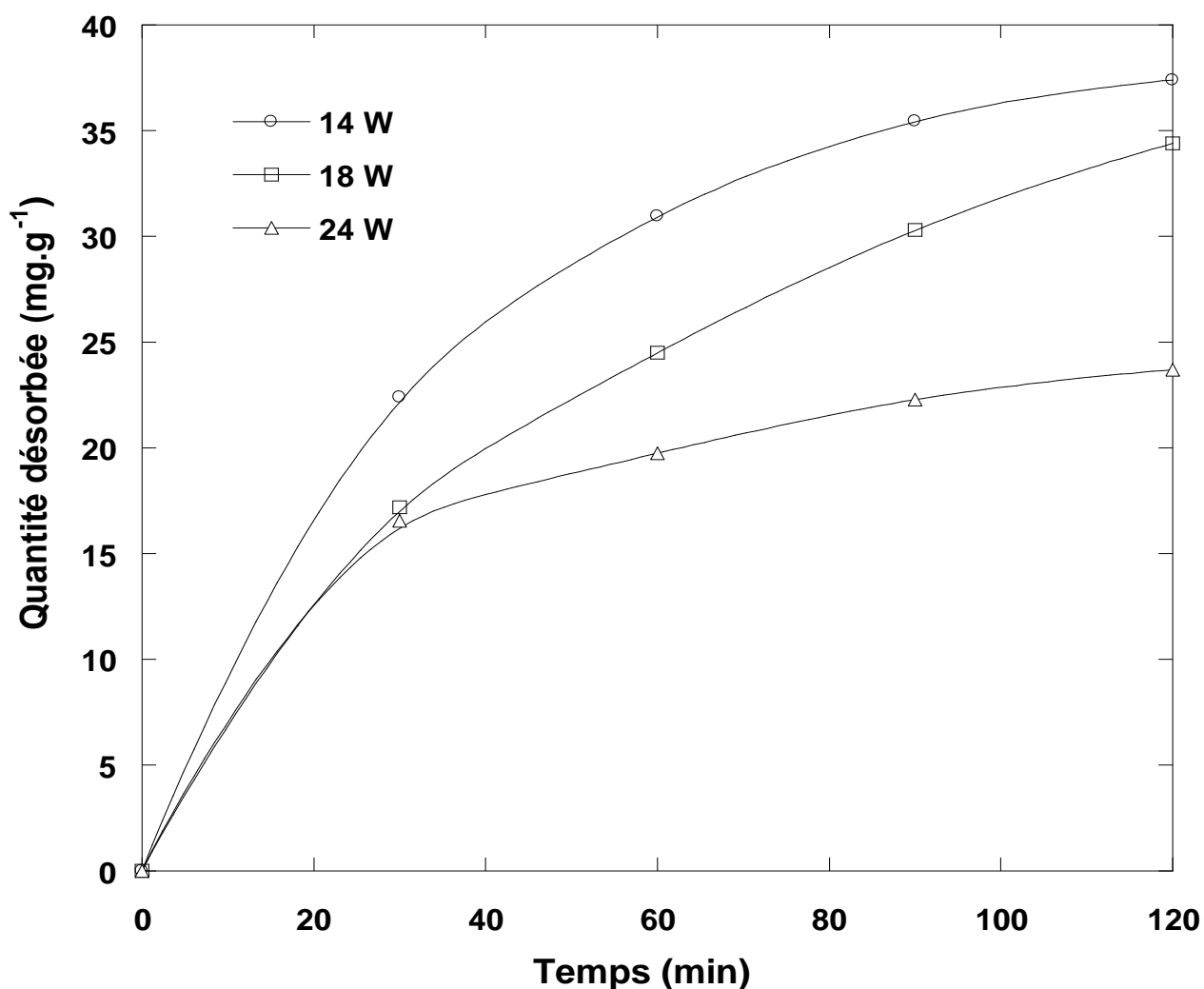


Figure III-3 : Effet de la puissance acoustique sur la cinétique de désorption de 4-CP de la surface de CAG.

(Fréquence : 20 kHz, température : 25 °C, volume : 100 mL, puissance : 14 W, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g).

III.2.3.EFFET DES ULTRASONS EN MODE PULSE

La désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en grain Sigma-Aldrich par ultrasons de basse fréquence continu est comparé avec celle en mode pulsé pour deux temps d'exposition : 1 s on/1 s off et 2 s on/1 s off. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-4. Cette Figure montre que le meilleur rendement de désorption est obtenu en utilisant les irradiations ultrasonores en mode continu.

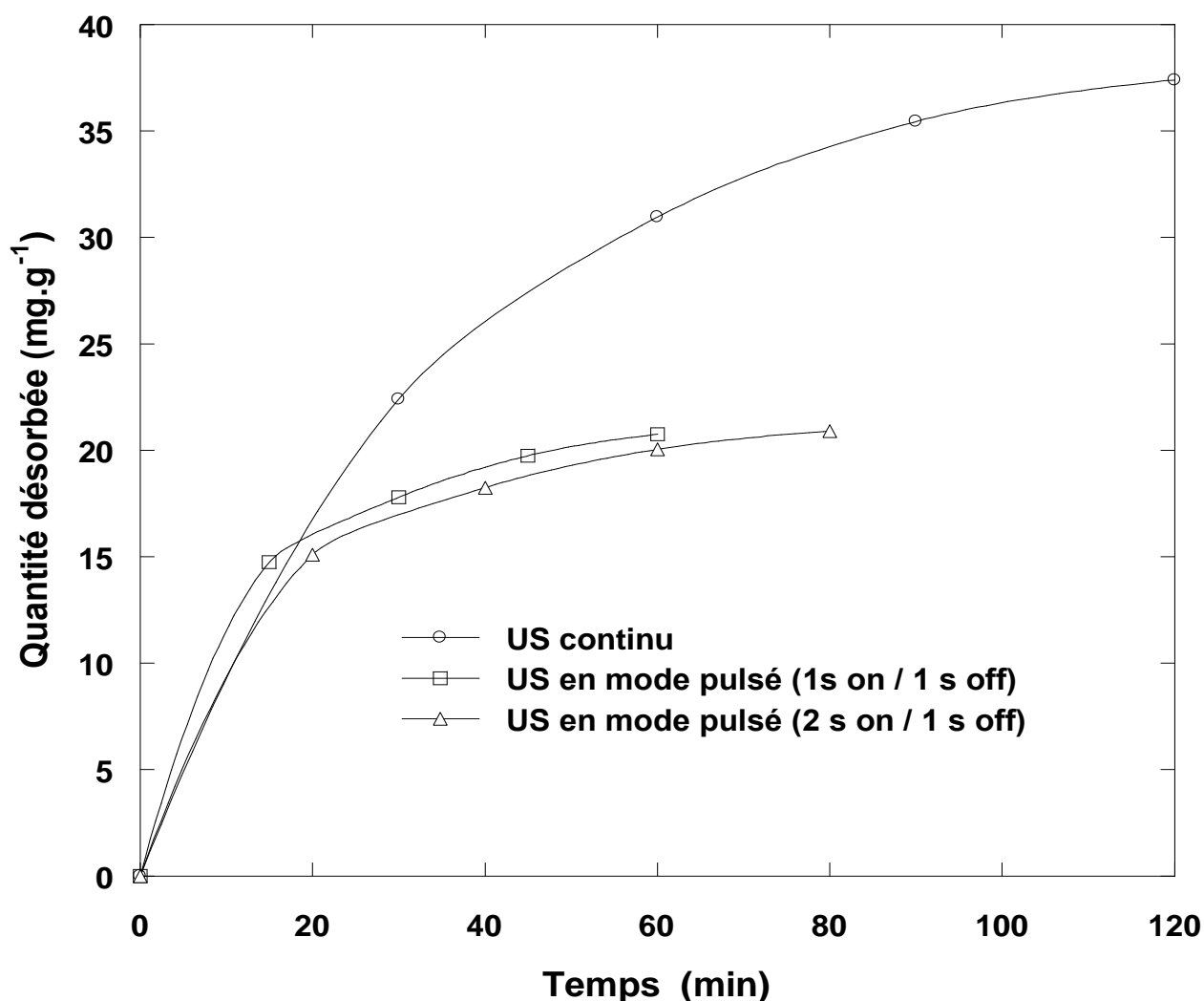


Figure III-4 : Effet des ultrasons en mode pulsé sur la cinétique de désorption de 4-CP de la surface de CAG.

(Fréquence : 20 kHz, puissance : 14 W, température : 25 °C, volume : 100 mL, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g).

Les résultats de la Figure III-4 peuvent être expliqués par l'effet de la cavitation acoustique, en particulier les bulles de cavitation transitoires. Pour les irradiations ultrasonores en mode continu, les effets physiques des ultrasons affectent constamment la surface de l'adsorbant. Ces effets engendrent un affaiblissement des liaisons entre les molécules d'adsorbant et l'adsorbant, et donc favorise la désorption. De plus, le mode pulsé peut réduire l'activité ultrasonore à cause de la diminution de la formation des bulles de cavitation.

III.2.4.EFFET DE LA TEMPÉRATURE

La régénération sonolytique du charbon actif en grain Sigma-Aldrich à 20 kHz et 14 W est réalisée à des températures allant de 15 à 45 °C. La Figure III-5 illustre les résultats obtenus.

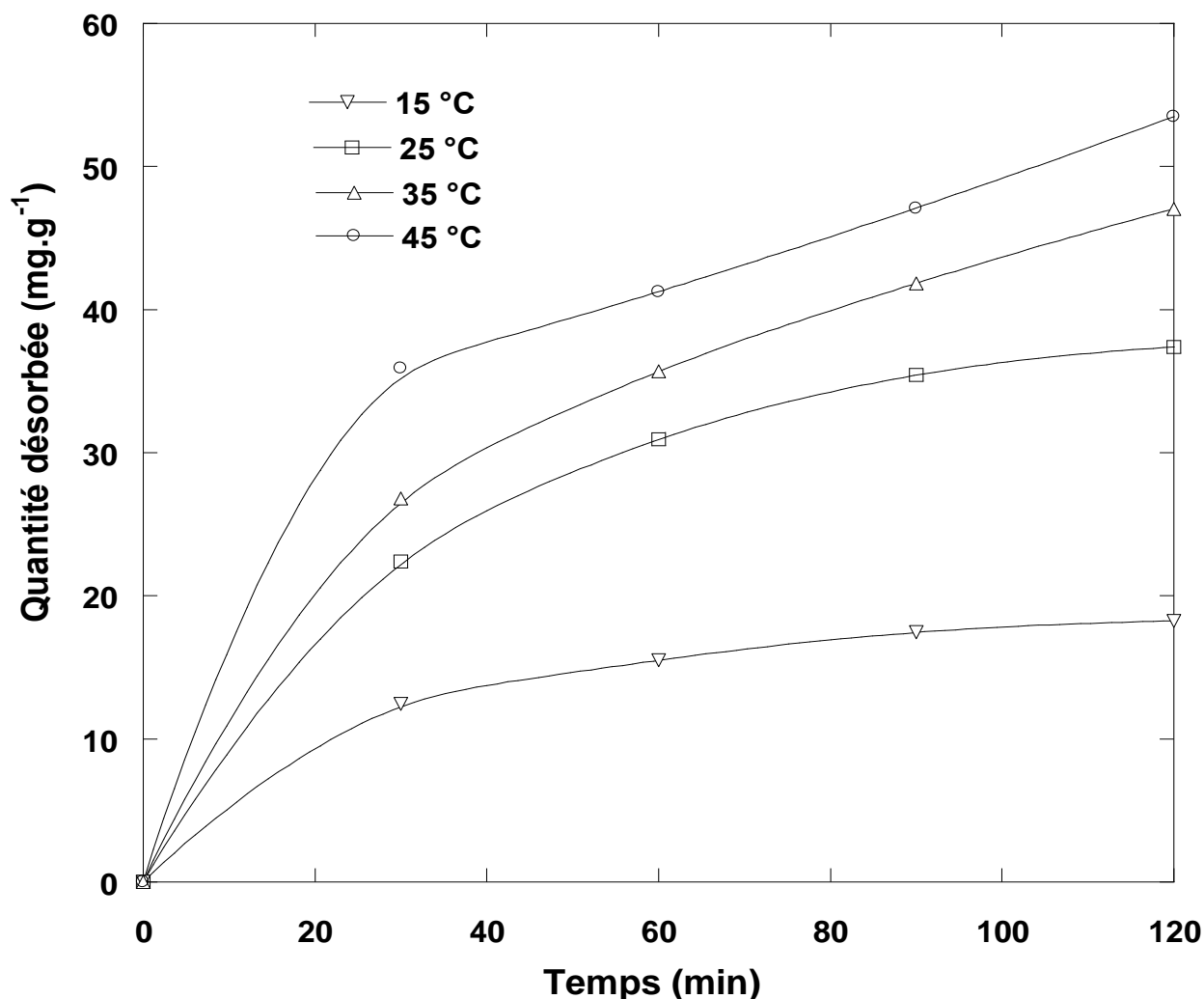


Figure III-5 : Effet de la température sur la cinétique de désorption de 4-CP de la surface de CAG. (Fréquence : 20 kHz, puissance 14 W, température : 15 – 45 °C, volume : 100 mL, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g).

La Figure III-5 montre clairement que la quantité de polluant désorbée augmente avec l'élévation de la température. Les quantités de 4-CP désorbées sont de 18,25, 37,40, 47,05 et 53,50 mg/g à des températures de 15, 25, 35 et 45 °C respectivement. L'augmentation de la température peut évidemment favoriser la rupture des liaisons entre le 4-chlorophénol et le charbon actif et accélère les phénomènes de diffusion. De plus, Les bulles de cavitation sont plus facilement produites à haute température du fait de la diminution de la viscosité et de la tension superficielle du liquide [14]. Par conséquent, la désorption, qui est un processus

endothermique, est accélérée lorsque l'effondrement des bulles se produit au voisinage de la surface de l'adsorbant et de ce fait les molécules adsorbées sur cette zone passent dans la solution. L'amélioration de la désorption est due aux effets physiques et thermiques des ultrasons. Les effets physiques sont principalement produits par les microjets de grande vitesse et les ondes de choc de haute pression associés à la cavitation acoustique. L'effet thermique résulte de la production de points chauds localisés, qui sont formés lors de la cavitation, et du chauffage du transducteur piézoélectrique [6].

III.2.5.EFFET DU CHANGEMENT DE L'EAU DE REGENERATION (DESORPTION EN CASCADE)

Afin d'étudier la régénération de CAG en cascade, le charbon actif traité est séparé de la solution de régénération après 120 min de sonication. Ensuite, il est traité de nouveau dans une nouvelle eau distillée. Nous avons répété cette procédure 5 fois toujours en utilisant le même CAG (Figure III-6).

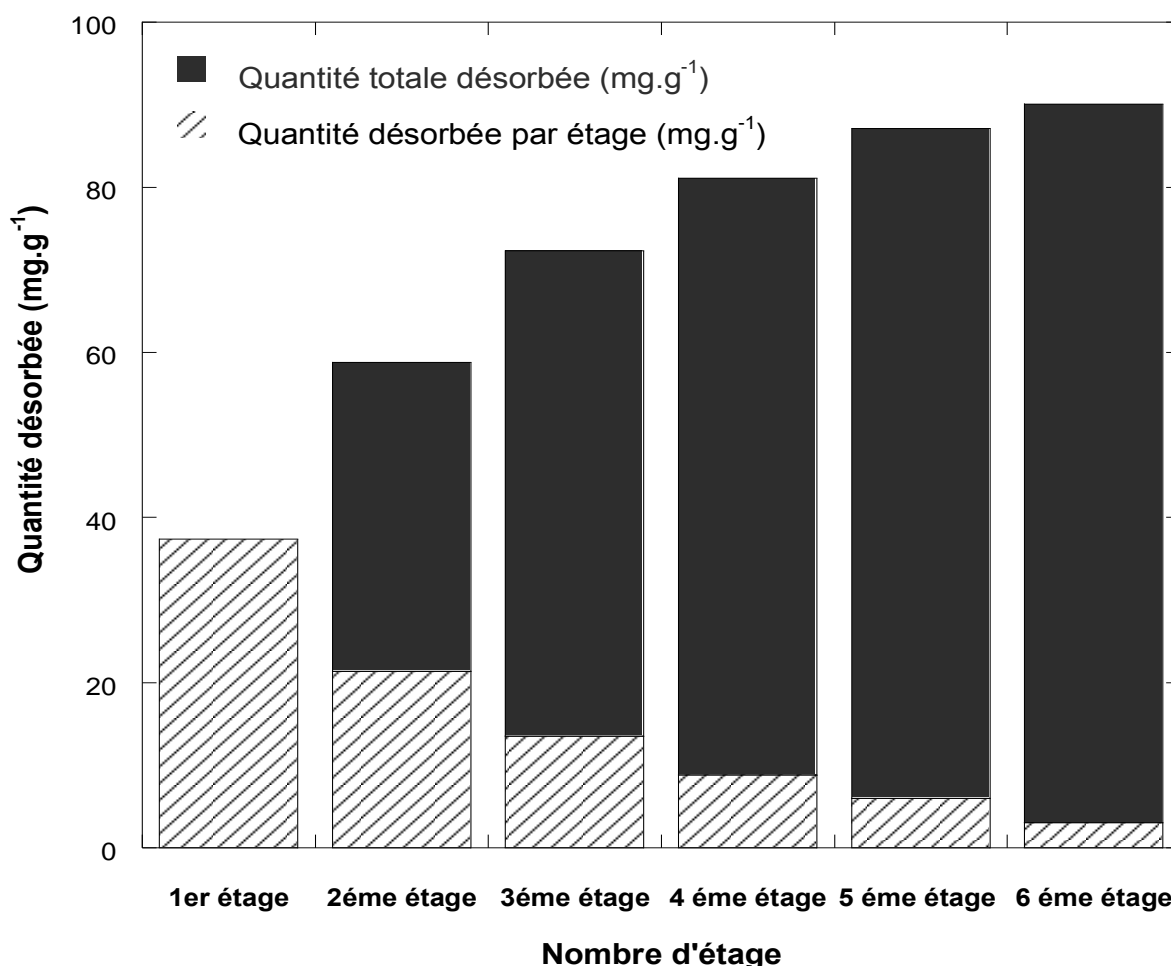


Figure III-6 : Désorption en cascade. (Fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, puissance : 14 W, température : 25 °C, volume : 100 mL, temps de traitement pour chaque étage : 120 min).

La Figure III-6 présente la quantité totale désorbée en fonction du nombre d'étage et la quantité de 4-CP désorbée par étage. La quantité totale désorbée augmente avec l'augmentation du nombre d'étage. La quantité désorbée pour chaque étage est au départ relativement élevée mais elle diminue progressivement avec la continuation du traitement de sonication. Les molécules de 4-CP adsorbées sur les sites à faible énergie et sur la surface extérieure de CAG sont désorbées en premier, tandis que les molécules adsorbées sur les couches intérieures de l'adsorbant ne peuvent être désorbées que dans les étapes ultérieures du traitement. Après un étage de traitement par ultrasons, la quantité de 4-CP désorbée est de 37,15 mg/g. La quantité totale désorbée après le sixième étage est de 90,1 mg/g. D'après la Figure III-6, on peut aussi remarquer que, même après plusieurs étages de traitement, les quantités de 4-CP désorbées sont faibles. Pour surmonter cette limitation, il existe un grand potentiel dans l'augmentation de la température ou la conception d'un système à flux continu avec une séparation du soluté de l'eau de régénération.

III.2.6.EFFET DES GAZ DE SATURATION

Pour évaluer l'effet de la saturation en gaz sur la régénération sonochimique du charbon actif en grain Sigma-Aldrich, trois différents gaz (l'air, l'azote ou l'argon) sont injectés dans le système de régénération à des débits équivalents et pendant toute la durée de sonication, et les concentrations de 4-CP sont déterminées. Une expérimentation de contrôle est effectuée en présence d'air, sans aucune injection externe.

La Figure III-7 présente l'effet de l'injection des gaz sur les cinétiques de désorption du 4-chlorophénol de la surface de CAG. L'examen de cette figure montre que les quantités de 4-CP désorbées sont dans l'ordre : air > contrôle > argon > azote, et que la meilleure désorption est obtenue en présence d'air. L'injection externe d'air permet la réduction du seuil de cavitation. La saturation du mélange réactionnel par de l'air induit la préexistence dans le milieu de bulles microscopiques qui vont favoriser la formation rapide des bulles de cavitation [15]. Cependant, l'injection de l'azote et de l'argon défavorise la désorption. En effet, la nature du gaz utilisé pour la saturation du milieu réactionnel a un grand impact sur la désorption sonolytique. Parmi les différents gaz testés, la solution saturée par l'azote donne le plus faible rendement de désorption.

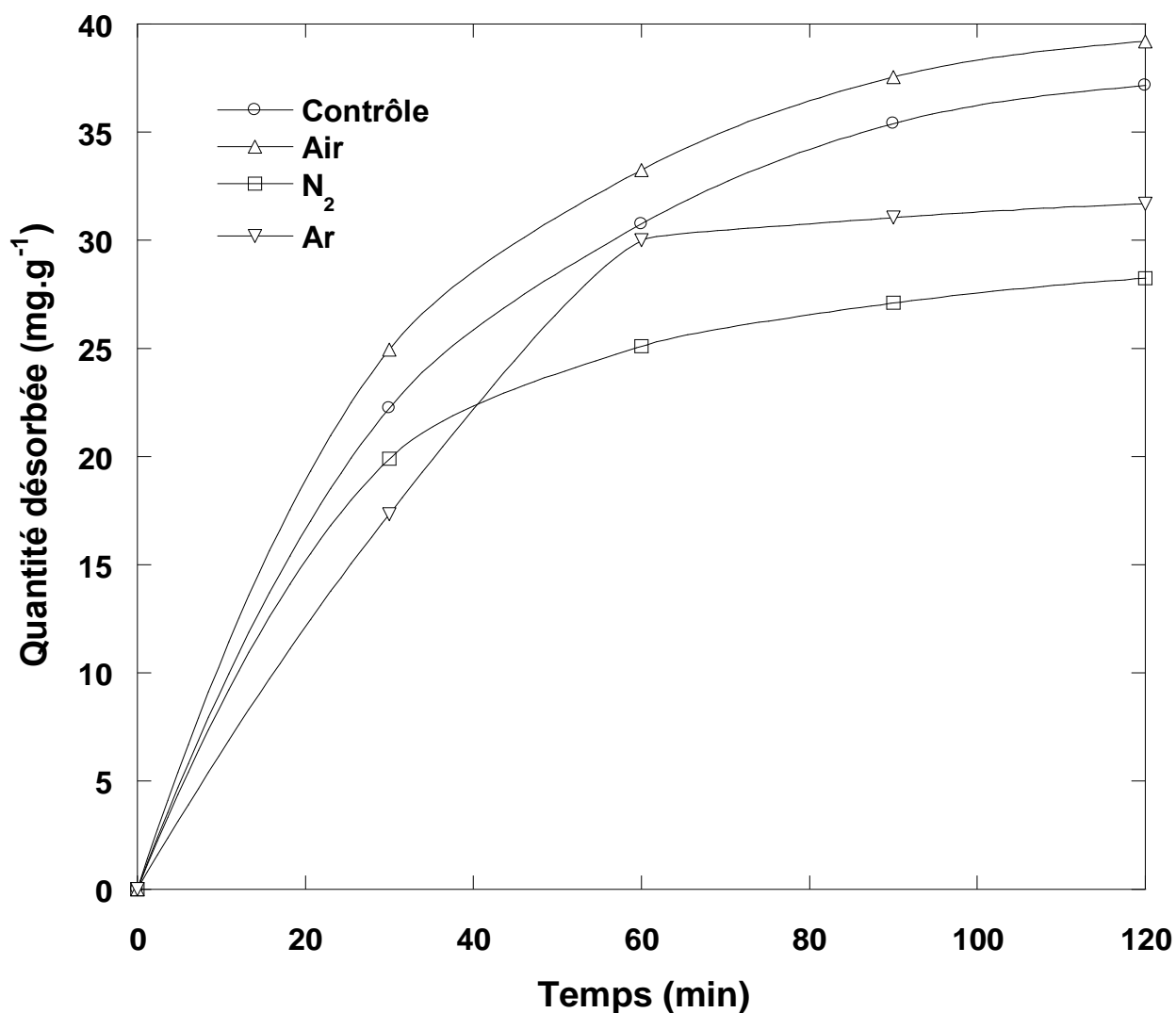


Figure III-7 : Effet de la saturation en gaz sur la cinétique de désorption de 4-CP (Fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, volume : 100 mL, puissance : 14 W, température : 25 °C).

III.2.7.EFFET DE L'ADDITION DE SEL

L'influence de l'addition du chlorure de sodium sur la régénération sonochimique du charbon actif en grain Sigma-Aldrich est examinée. Les expériences sont réalisées en utilisant deux différentes concentrations en NaCl (0,1 et 1 M) (Figure III-8).

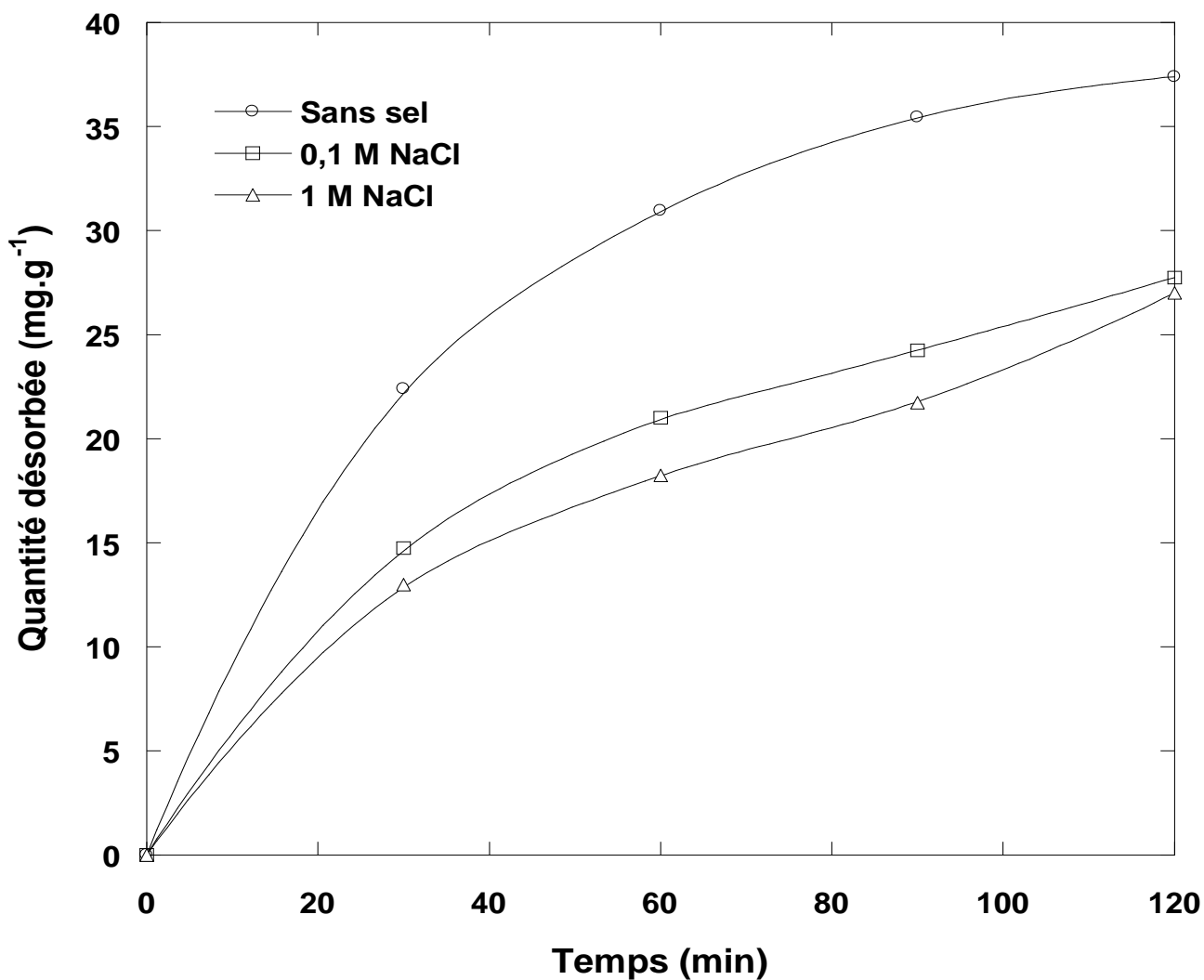


Figure III-8 : Effet de l'addition de NaCl sur la cinétique de désorption de 4-CP (Fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, volume : 100 mL, puissance : 14 W, charge de CAG : 300 mg/g, température : 25 °C).

Les résultats présentés sur la Figure III-8 montrent que les quantités de 4-CP désorbées dans de l'eau pure sont beaucoup plus élevées que celles obtenues dans les solutions de NaCl à 0,1 et 1 M. Il est également observé que l'accroissement de la concentration de NaCl engendre une légère diminution de la quantité de polluant désorbée. Il semble qu'une quantité excessive de NaCl peut interférer avec l'introduction des ultrasons dans la solution de régénération et entraîne donc une diminution des effets physiques des ultrasons et de la cavitation.

III.2.8.EFFET DE L'ADDITION D'HYDROXYDE DE SODIUM

Pour étudier l'effet de l'addition de NaOH au système de régénération sur la désorption de 4-CP de la surface de CAG, des solutions à différentes concentrations en NaOH sont employées (0,01-1M) dans les mêmes conditions des expérimentations précédentes (Figure III-9).

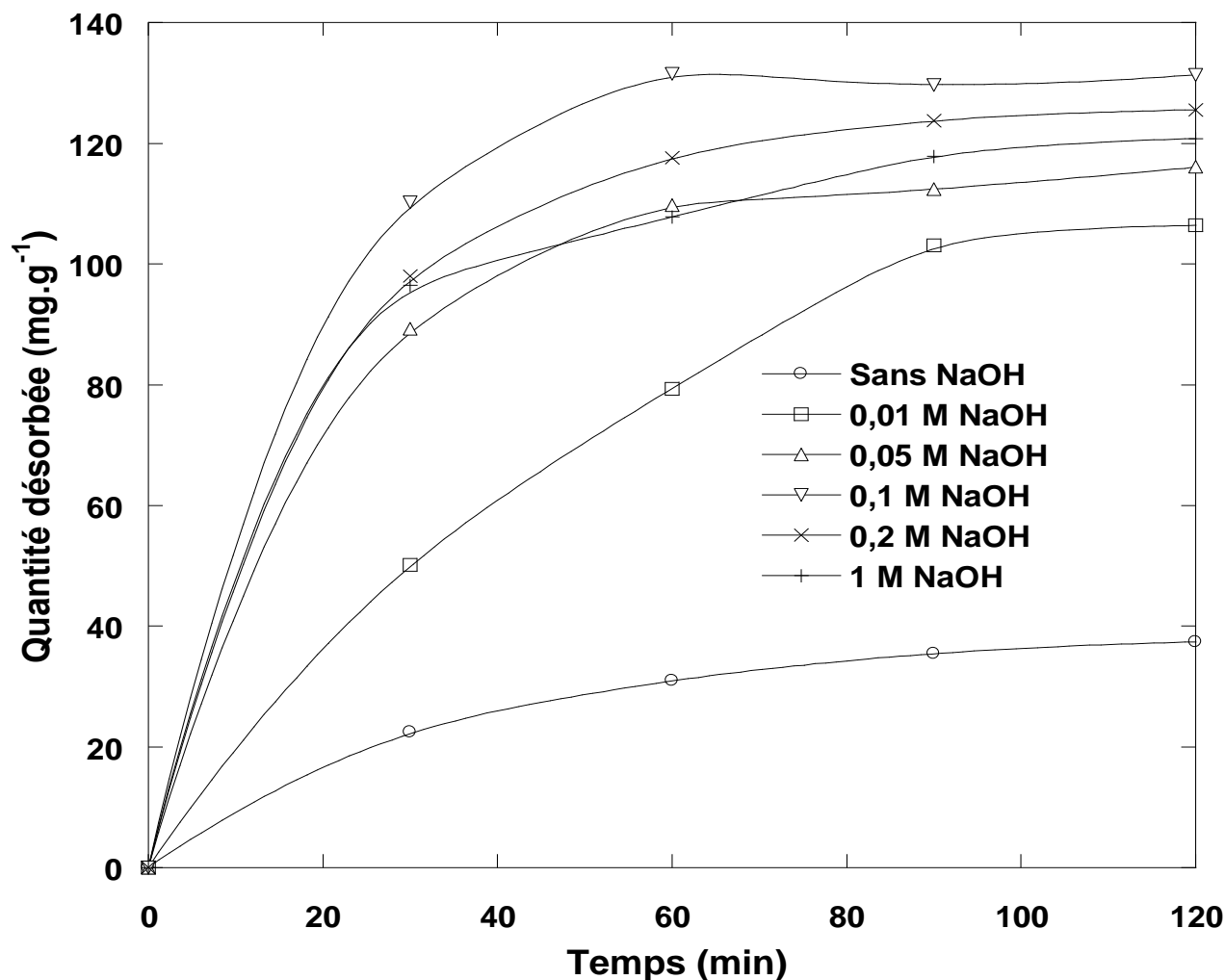


Figure III-9 : Effet de différentes concentrations en NaOH sur la désorption du 4-chlorophénol en présence d'ultrasons. (Volume : 100 mL, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, puissance : 14 W).

Les résultats expérimentaux, présentés sur la Figure III-9, montrent que l'addition de NaOH entraîne une augmentation drastique de la quantité de 4-chlorophénol désorbée en présence d'ultrasons. La quantité de 4-CP désorbée augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH de la solution de désorption jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration de 0,1 M. Des concentrations en NaOH supérieures à 0,1 M entraînent une

diminution de la desorption de 4-CP. Par conséquent, on peut conclure que la concentration optimale de la solution de NaOH est de 0,1 M.

L'accroissement de la désorption en présence de NaOH peut être attribué à l'ionisation des molécules de 4-chlorophénol qui dépend de la valeur de pH. La fraction ionique de 4-CP peut être calculée par l'expression suivante :

$$\varphi = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \dots \dots \dots (1)$$

On peut clairement remarquer que la fraction ionique augmente avec l'augmentation de la valeur de pH. La constante de dissociation de 4-CP (pK_a) est de 9,2. Alors, pour un pH supérieur ou égale à 12, la molécule existe sous sa forme ionique ($\varphi_{ions} \geq 0,998$) en raison de la protonation du groupement phénolique. La forme ionique du chlorophénol est beaucoup plus hydrophile et soluble que la molécule neutre. Aussi, l'accroissement de la désorption est dû aux forces de répulsion régnants aux valeurs élevées de pH. Aux pH supérieurs au point isoélectrique, la surface du charbon actif est chargée négativement. Une répulsion électrostatique est produite entre cette surface négative et les molécules d'adsorbat dissociées sous forme d'anions 4-chlorophénolates [5-6, 16]. De plus, la présence de NaOH peut engendrer l'hydrolyse des liaisons chimiques entre les groupements hydroxyle du 4-chlorophénol et les fonctions oxygénées à la surface de CAG [17, 18].

III.2.9.EFFET DE L'ADDITION D'ETHANOL

Des expériences de désorption sont conduites en présence d'alcool éthylique pour étudier son effet sur la quantité de 4-CP désorbée de la surface du charbon actif en grain. Nous avons employé différentes solutions avec divers pourcentages volumiques d'éthanol. Les pourcentages utilisés varient de 10 à 70 %. Les résultats de ces expérimentations sont présentés sur la Figure III-10. L'addition d'éthanol augmente considérablement la désorption du 4-chlorophénol. La quantité de 4-CP désorbée augmente avec l'augmentation du pourcentage volumique d'éthanol utilisé dans la solution de régénération.

L'éthanol, qui est un tensioactif, peut réduire la tension superficielle du liquide et, par conséquent, réduit le seuil de cavitation et facilite la génération des bulles. La génération de plusieurs bulles de cavitation transitoire apporte localement suffisamment d'énergie, lors de l'implosion, afin de produire des conditions extrêmes permettant la création d'ondes de chocs de haute pression et la production de microjets de grande vitesse [4-6, 17]. Aussi, la présence d'éthanol engendre la capture des radicaux primaires (HO^\bullet et H^\bullet) pour former des radicaux secondaires ($C_2H_4OH^\bullet$) qui favorisent la désorption [19]. Hamdaoui [2] a montré qu'à basse fréquence (21 kHz), les ondes ultrasonores et l'éthanol

produisent un effet de synergie : la désorption du 4-chlorophénol du charbon actif est supérieure à la somme des deux méthodes séparées.

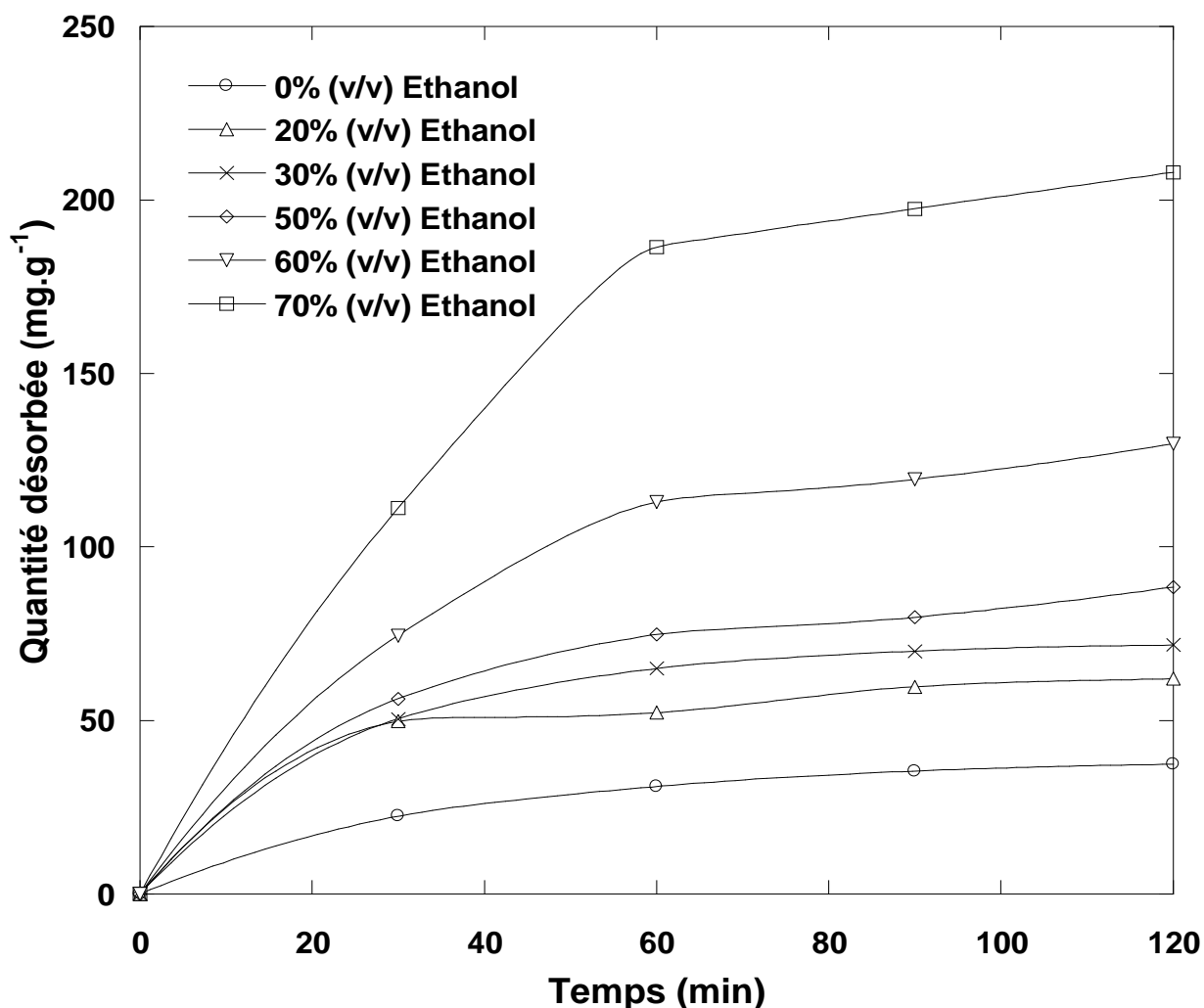


Figure III-10 : Effet de l'addition d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons.

(Concentration : 10–70 % (v/v), volume : 100 mL, masse d'adsorbant : 0,2 g, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, charge de CAG : 300 mg/g, puissance : 14 W).

III.2.10. EFFET DE L'ADDITION DE NaOH ET D'ETHANOL SUR LA DESORPTION

Les résultats des deux sections précédentes montrent une augmentation significative de la quantité de 4-CP désorbée en présence de l'hydroxyde de sodium ou de l'alcool éthylique. À partir de ces constatations, il est nécessaire d'examiner l'effet de l'addition d'un mélange d'hydroxyde de sodium et d'éthanol. À cet effet, nous avons étudié la désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en utilisant divers mélanges d'éthanol et de

NaOH à différentes concentrations comme solutions régénérantes sous l'influence d'un champ ultrasonore de basse fréquence (20 kHz) (Figure III-11).

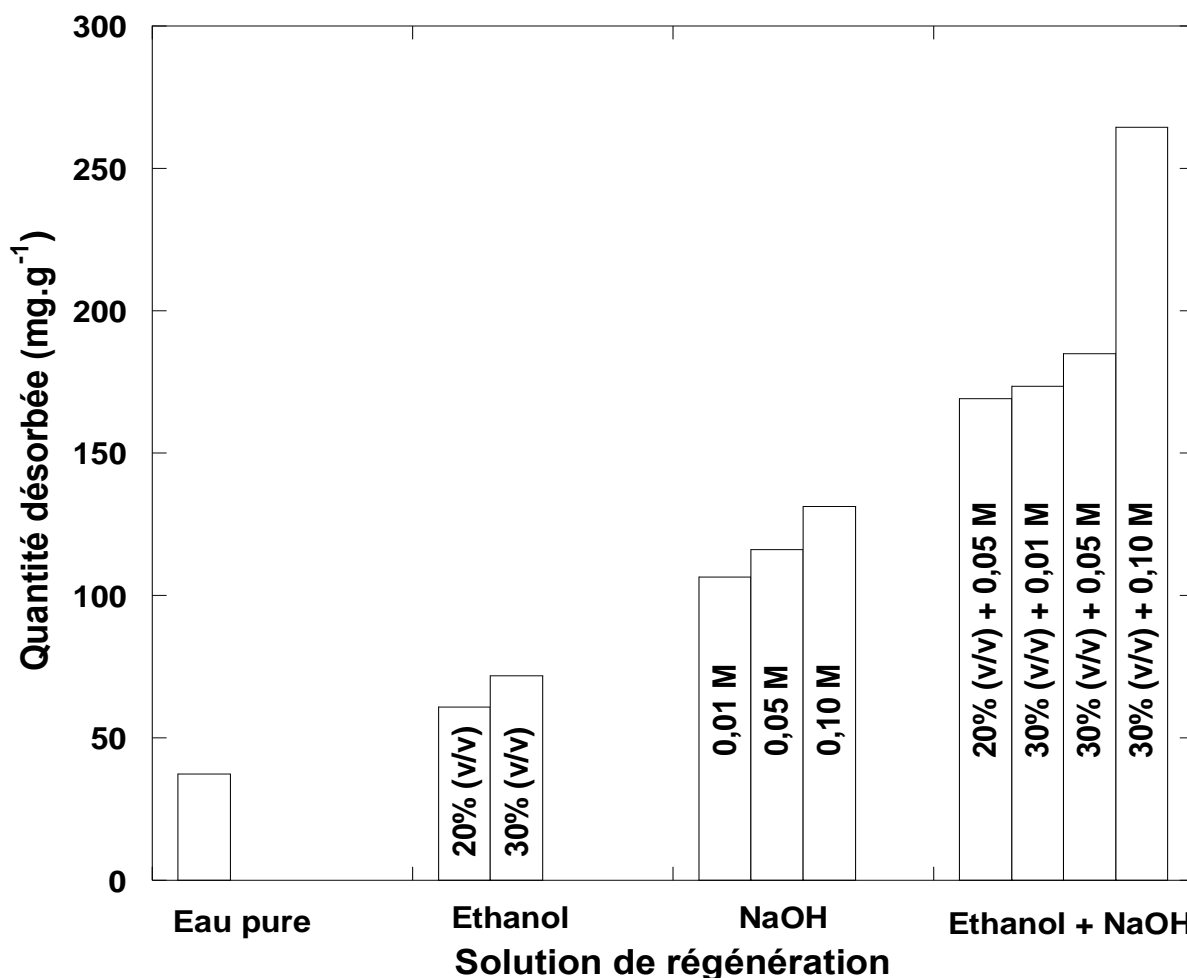


Figure III-11 : Effet de l'addition de NaOH et d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons.

(Volume : 100 mL, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, puissance : 14 W).

Les résultats expérimentaux, présentés sur la Figure III-11, montrent que la désorption est améliorée lorsqu'un mélange d'éthanol et de NaOH est employé comme solution de désorption. Ceci peut être expliqué par l'abaissement du seuil de cavitation et par la création de forces de répulsion entre la surface du charbon actif et les anions 4-chlorophénolates. Il est très important de noter qu'un mélange composé de 30 % d'éthanol et 0,1 M NaOH produit un effet de synergie car la quantité de 4-chlorophénol désorbée est supérieure à la somme des quantités désorbées obtenues par les deux procédés séparés.

III.2.11. ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF RÉGÉNÉRÉ

Les cinétiques d'adsorption du 4-chlorophénol sont déterminées pour des échantillons de charbon actif en grain vierge et régénéré après trois cycles d'adsorption-régénération en utilisant de l'eau distillée. L'adsorption est réalisée en employant une masse de 0,2 g de CAG et une concentration initiale en 4-CP de 100 mg/L (Figure III-12).

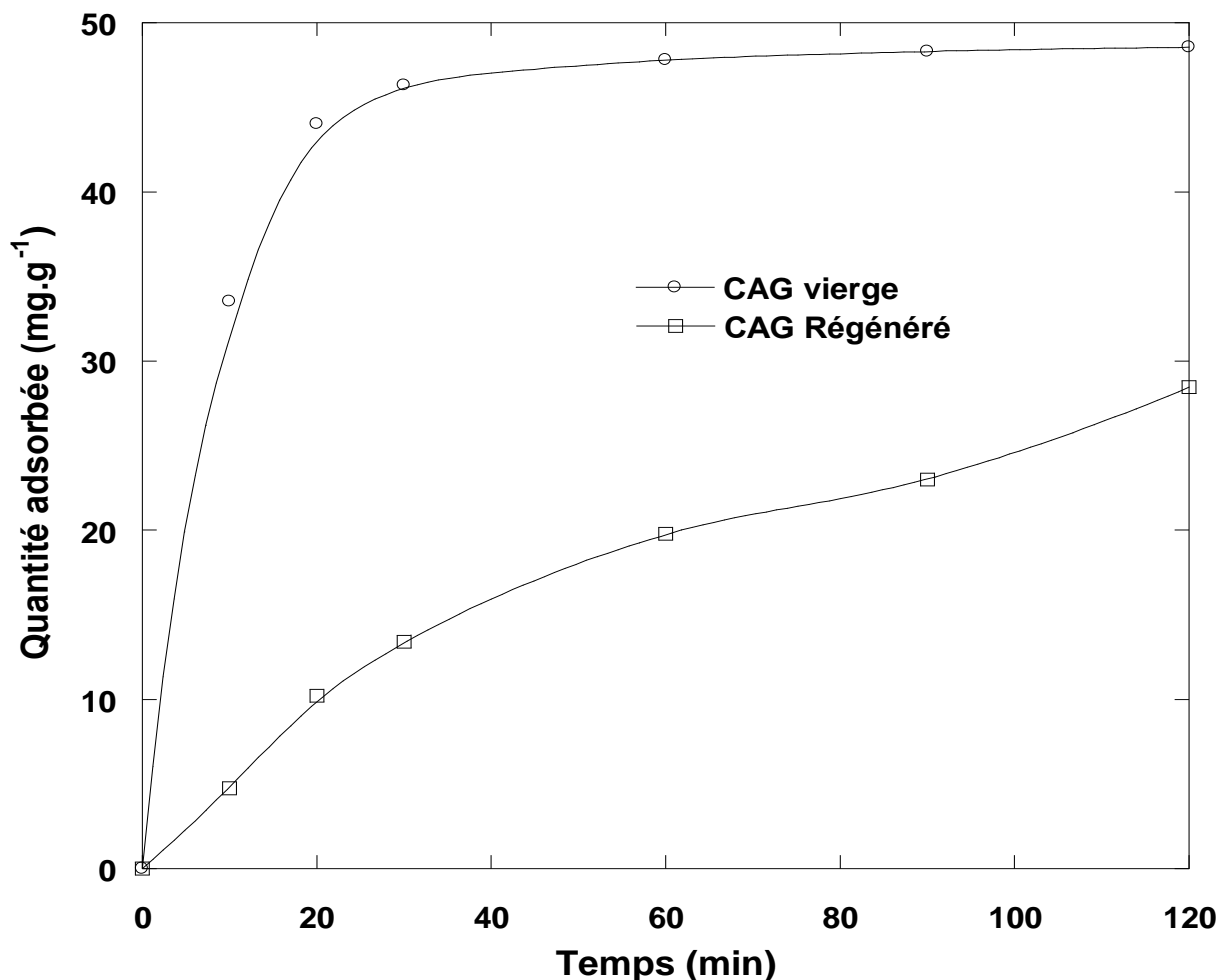


Figure III-12 : Cinétique d'adsorption de 4-CP sur CAG vierge et CAG régénéré.

(Concentration initiale de 4-CP : 100 mg/L, volume : 100 mL, vitesse d'agitation : 300 tr/min, masse : 0,2 g, température : 25 °C).

La comparaison des résultats présentés sur la Figure III-12 indique que le charbon actif en grain a récupéré plus de 50 % de sa capacité d'adsorption initiale. Il est possible d'améliorer le rendement en examinant la régénération de CAG dans d'autres types de réacteur.

CONCLUSION

La désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en grain Sigma-Aldrich par des irradiations ultrasonores de basse fréquence dans un réacteur fermé a été examinée dans diverses conditions opératoires.

Cette étude a permis de dégager plusieurs résultats concernant la cinétique de désorption :

- La désorption de 4-CP de la surface de l'adsorbant par sonication est liée aux effets physiques des ultrasons et à la cavitation, qui donnent lieu à une forte convection dans le milieu à travers divers phénomènes physiques, qui sont des processus dynamiques à l'échelle microscopique (ondes de choc, microjets et microagitation). La quantité de 4-CP désorbée augmente avec la diminution de la masse de CAG introduite. Ceci est expliqué par le gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution de désorption.
- L'effet du changement de la solution de régénération sur la désorption de 4-CP dans le réacteur discontinu a été étudié. La quantité désorbée pour chaque étage est au départ relativement élevée mais elle diminue progressivement avec la continuation du traitement sonolytique. Les molécules de 4-CP adsorbées sur les sites à faible énergie et sur la surface externe de CAG sont désorbées en premier, tandis que les molécules adsorbées sur les couches intérieures de l'adsorbant ne peuvent être désorbées que dans les étapes ultérieures du traitement. Après un étage de traitement par ultrasons, la quantité de 4-CP désorbée est de 37,15 mg/g. La quantité totale désorbée après le sixième étage est de 90,1 mg/g.
- L'utilisation des ultrasons en mode pulsé n'a pas un effet positif sur la désorption.
- La régénération sonochimique du charbon actif en grain a été examinée pour différentes puissances acoustiques 14, 18 et 24 W. Pour les trois puissances étudiées, la plus basse est la plus efficace.
- La présence de NaCl dans la solution de régénération peut interférer avec l'introduction des ultrasons dans le système de désorption et par conséquent entraîne une diminution des effets physiques des ultrasons et de la cavitation.

- La quantité du polluant désorbée croît avec l'élévation de la température. Les quantités de 4-CP désorbées obtenues sont de 18,25, 37,40, 47,05 et 53,50 mg/g à des températures de 15, 25, 35 et 45 °C respectivement.
- L'effet de la saturation en gaz sur la régénération sonochimique du charbon actif en grain Sigma-Aldrich a été examiné. L'effet de l'injection de trois différents gaz (l'air, l'azote ou l'argon) sur la désorption a été étudié. Les résultats obtenus montrent que les quantités désorbées sont dans l'ordre suivant : air > contrôle > argon > azote.
- L'addition de NaOH et/ou d'alcool éthylique au système de désorption entraîne un accroissement de la quantité de 4-chlorophénol désorbée et augmente considérablement les vitesses de désorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Draye M., Estager J., Malacria M., Goddard J., Ollivier C., *Sonochimie organique, Techniques de l'ingénieur*, K 1 250.
- [2] Hamdaoui O. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [3] Hamdaoui O., Djeribi R., Naffrechoux E., Desorption of Metal Ions from Activated Carbon in the Presence of Ultrasound, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 4737-4744, 2005.
- [4] Hamdaoui O., Naffrechoux E. An Investigation of the Mechanisms of Ultrasonically Enhanced Desorption, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 53, 363-373, 2007.
- [5] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Suptil J., Fachinger C. Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 106, 153-161, 2005.
- [6] Hamdaoui O., Saoudi F. Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 69-76, 2011.
- [7] US. Environmental Protection Agency. Code of federal regulations. Title 40: protection of the environment. Part 423. Appendix a. Environmental Protection Agency, U. S. Gov. Print. Office, Washington, D. C.
- [8] Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., Ultrasons et sonochimie, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6 310.
- [9] Neppiras E.A. Acoustic cavitation. *Physics Reports* 61, 160-251, 1980.
- [10] Elder S.A. Cavitation microstreaming. *Journal of Acoustical Society of America* 31, 54-64, 1958.
- [11] Mason T.J. *Practical sonochemistry: user's guide to applications in chemistry and chemical engineering*, 186 p., Ellis Horwood, Chichester, 1991.
- [12] Thompson L.H., Doraiswamy L.K. Sonochemistry: science and engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 1215-1249, 1999.

- [13] Suslick K.S., Doktycz S.J., Flint E.B. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics* 28, 280-290, 1990.
- [14] Adewuyi Y.G., *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, Industrial & Engineering Chemistry Research. 40, 4681-4715, 2001.
- [15] Petrier C., Micolle M., Merlin G., Luche J.L., Reverdy G., Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound, *Environmental Science & Technology*, 26, 1639-1643, 1992.
- [16] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Tifouti L., Pétrier C., Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 109-114, 2003.
- [17] Salvador F., Jimenez C.S., A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, *Carbon* 34, 511-516, 1996.
- [18] Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, *Chemosphere* 58, 1049-1070, 2005.
- [19] Feng D., Tan H., Van Deventer J.S.J., Ultrasonic elution of gold from activated carbon, *Minerals Engineering* 16, 257-264, 2003.

CHAPITRE IV

DÉSORPTION DU 4-CHLOROPHÉNOL DU CHARBON ACTIF PAR ULTRASONS DANS UN RÉACTEUR EN CIRCUIT FERMÉ

INTRODUCTION

Le génie des procédés, très concernée par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, s'est depuis longtemps saisie de cette problématique, à la fois au niveau amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement adaptés aux divers effluents industriels. Le problème majeur des procédés de traitement d'eaux polluées est qu'ils doivent traiter à la fois des débits élevés, avec des normes de plus en plus drastiques, et toujours à un coût très réduit.

Les procédés d'adsorption utilisant les charbons actifs en grain sont largement employés pour l'enlèvement des traces de contaminants organiques présents dans les eaux à potabiliser et les effluents industriels [1-3]. Néanmoins, ces adsorbants sont des produits coûteux et leur utilisation n'est économiquement viable que si leur régénération est possible. La désorption par ultrasons est une méthode récente et semble très prometteuse [4-16].

Les objectifs fondamentaux de ce chapitre sont d'étudier la désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en grain par des irradiations ultrasonores de basse fréquence dans un réacteur en circuit fermé. Les effets des conditions opératoires telles que la masse de CAG, la puissance, la température de la solution régénérante, le débit de circulation, le volume de l'eau de désorption et les concentrations de NaOH et de l'éthanol sur la désorption de 4-CP sont examinés.

IV.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES

IV.1.1.RÉACTIFS

Les réactifs utilisés ont été décrits dans le chapitre précédent.

IV.1.2.MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Les expérimentations de désorption sont effectuées dans un réacteur de 100 mL de capacité. Le réacteur est un cylindre en verre formé d'une double enveloppe permettant le refroidissement du mélange réactionnel (Figure IV-1). La solution régénérante circule en continu dans un circuit fermé entre le réacteur et le bac d'alimentation. La circulation est assurée par une pompe péristaltique commercialisée par Kerlabo. Il a été vérifié que la concentration du 4-chlorophénol dans le réacteur ultrasonore et dans le bac d'alimentation, pour un temps déterminé, est identique. Les ondes ultrasonores (20 kHz) sont émises par une sonde en titane de 25 mm de diamètre, reliée à un générateur avec un processeur programmable *Vibra-Cell* (*Sonics & Materials*, Modèle : VCX 750), placée au-dessus du réacteur de telle sorte que seule l'extrémité de la sonde sera en contact avec la solution.

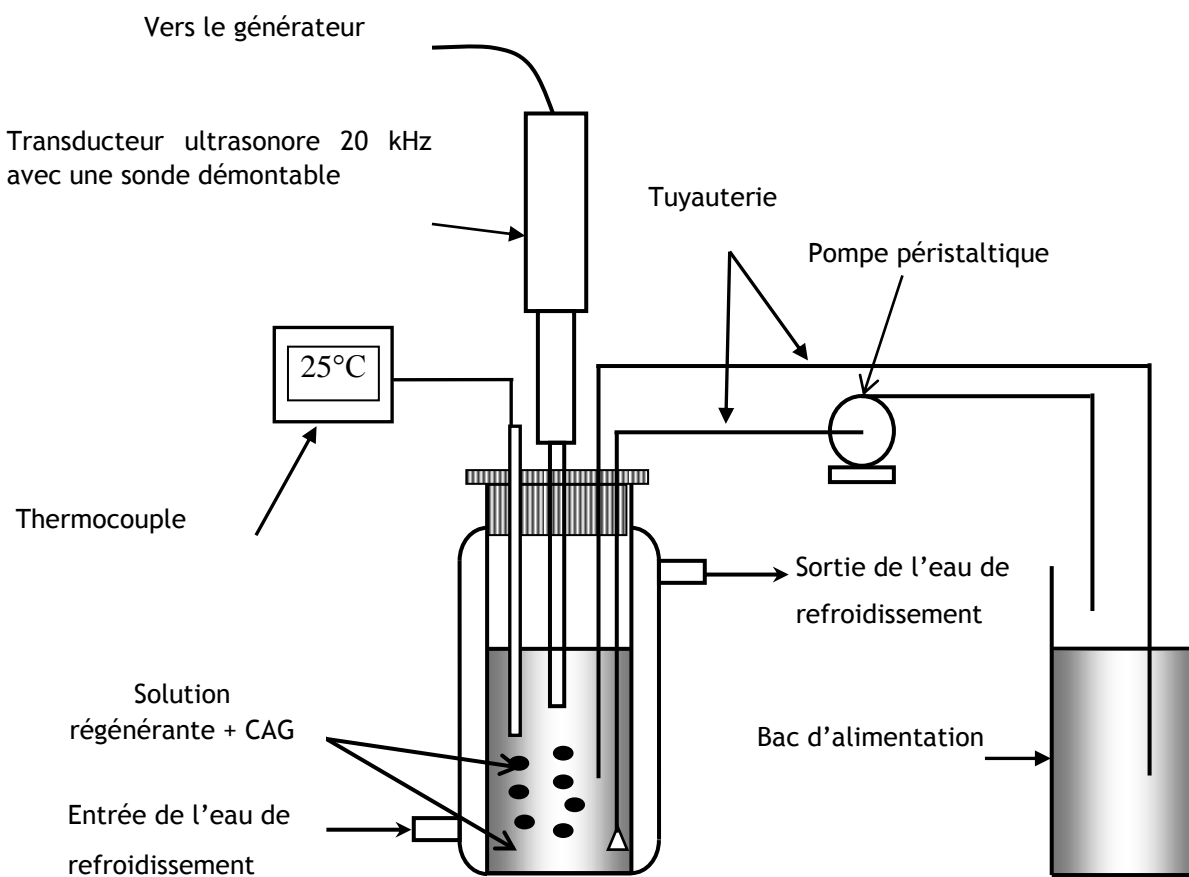


Figure IV-1 : Schéma du réacteur en circuit fermé opérant à 20 kHz.

IV.1.3. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

La méthode utilisée pour la préparation du charbon actif en grain saturé par le 4-chlorophénol est identique à celle décrite dans le chapitre III.

Les expériences de désorption sont réalisées dans un réacteur en circuit fermé dans lequel la solution régénérante circule en continu dans un circuit fermé entre le réacteur et le bac d'alimentation. Cette circulation est assurée par une pompe péristaltique à un débit maximal de 30 mL/min. La masse de CAG introduite dans le réacteur ultrasonore est de 0,2 g. Le volume utilisé est de 200 mL réparti équitablement entre le réacteur ultrasonore et le bac d'alimentation. La température est maintenue constante et égale à 25°C. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps afin de mesurer l'augmentation de la concentration en polluant en solution au cours de l'expérience à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible et pour une durée de sonication de 2 heures.

IV.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.2.1. EFFET DE LA MASSE DE CAG

Afin de déterminer l'influence de la masse de charbon ajoutée sur la désorption de 4-CP dans un réacteur en circuit fermé, des expérimentations sont réalisées en utilisant un charbon actif chargé de 300 mg/g, une puissance de 14 W (20%), un volume total de 200 mL, un débit de 30 mL/min et une température de 25°C. Les masses de CAG utilisées sont variées de 0,05 à 0,4 g (Figure IV-2).

La Figure IV-2 montre l'effet de la masse de l'adsorbant sur la désorption de 4-CP. La quantité de 4-CP désorbée diminue avec l'augmentation de la masse de CAG. La diminution de la désorption est due au gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution régénérante. La concentration de 4-CP dans la solution de désorption augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Ceci est dû à l'augmentation de la surface de l'adsorbant et du nombre de molécules de 4-chlorophénol adsorbées. Quand la quantité de charbon actif en grain est importante, la désorption est très rapide, ce qui produit une concentration plus élevées de 4-chlorophénol dans la solution de régénération que pour les faibles quantités de CAG. La désorption de 4-CP de la surface de l'adsorbant par sonication pourrait être liée aux effets physiques des ultrasons et à la cavitation, qui donnent lieu à une forte convection dans le milieu à travers divers phénomènes physiques et mécaniques (ondes de choc, microjets et microagitation). La régénération est améliorée par l'augmentation de la rupture des liaisons entre les molécules d'adsorbant et l'adsorbant, ce qui entraîne le passage de plus de molécules de 4-chlorophénol adsorbées dans la solution de régénération [2].

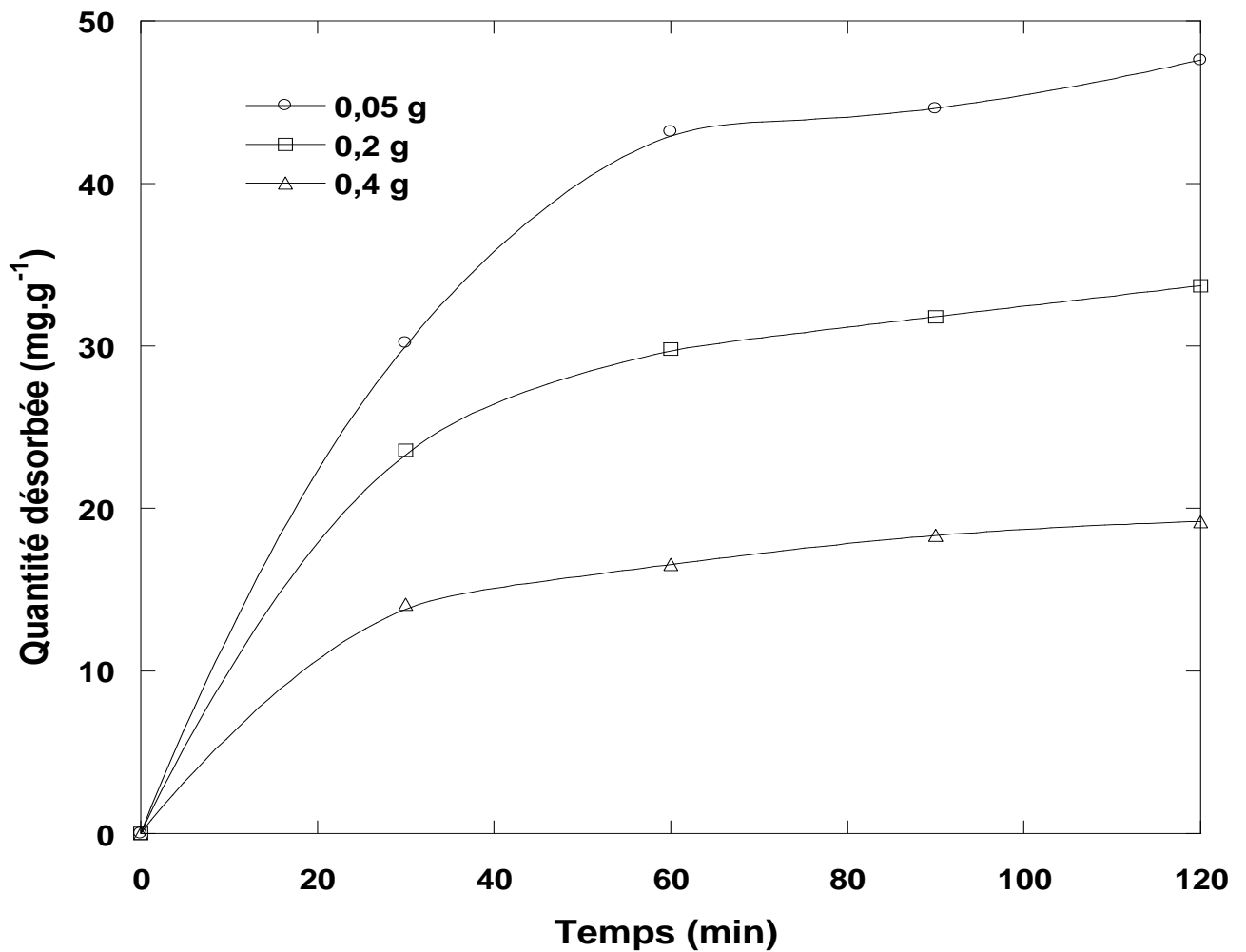


Figure IV-2 : Effet de la masse d'adsorbant sur la cinétique de désorption de 4-CP

(Fréquence : 20 kHz, puissance 14 W, volume total : 200 mL, température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,05-0,4 g, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 30 mL/min).

IV.2.2.EFFET DE LA PUISSANCE

La régénération sonochimique du charbon actif en grain dans le réacteur en circuit fermé est examinée à différentes puissances 20, 25 et 35 %. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-3.

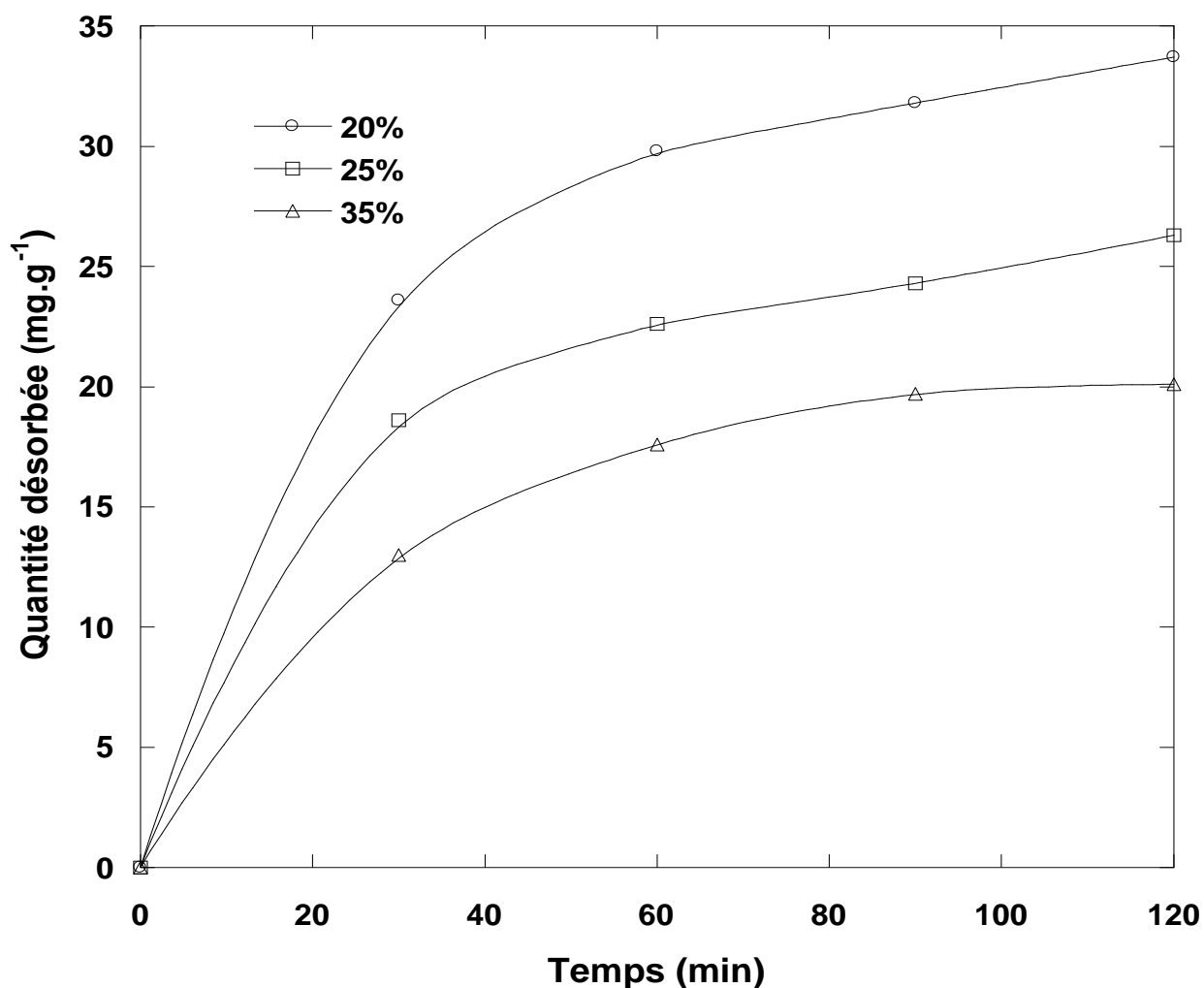


Figure IV-3 : Effet de la puissance sur la cinétique de désorption de 4-CP.

(Fréquence : 20 kHz, température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,2 g, volume total : 200 mL, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 30 mL/min).

L'examen de résultats de la Figure IV-3 montre que la quantité de 4-CP désorbée diminue avec l'augmentation de la puissance. On peut également voir sur cette figure que pour les trois puissances étudiées, la plus basse est la plus efficace. L'influence de la puissance sur le procédé de régénération est très dépendante de la substance examinée, car l'énergie d'adsorption détermine la quantité d'énergie requise par la cavitation pour surmonter l'affinité entre les molécules adsorbées et l'adsorbant.

IV.2.3.EFFET DE LA TEMPERATURE

La régénération sonolytique du charbon actif en grain Sigma-Aldrich à 20 kHz et 14 W (20 %) a été réalisée à des températures allant de 15 à 45 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-4.

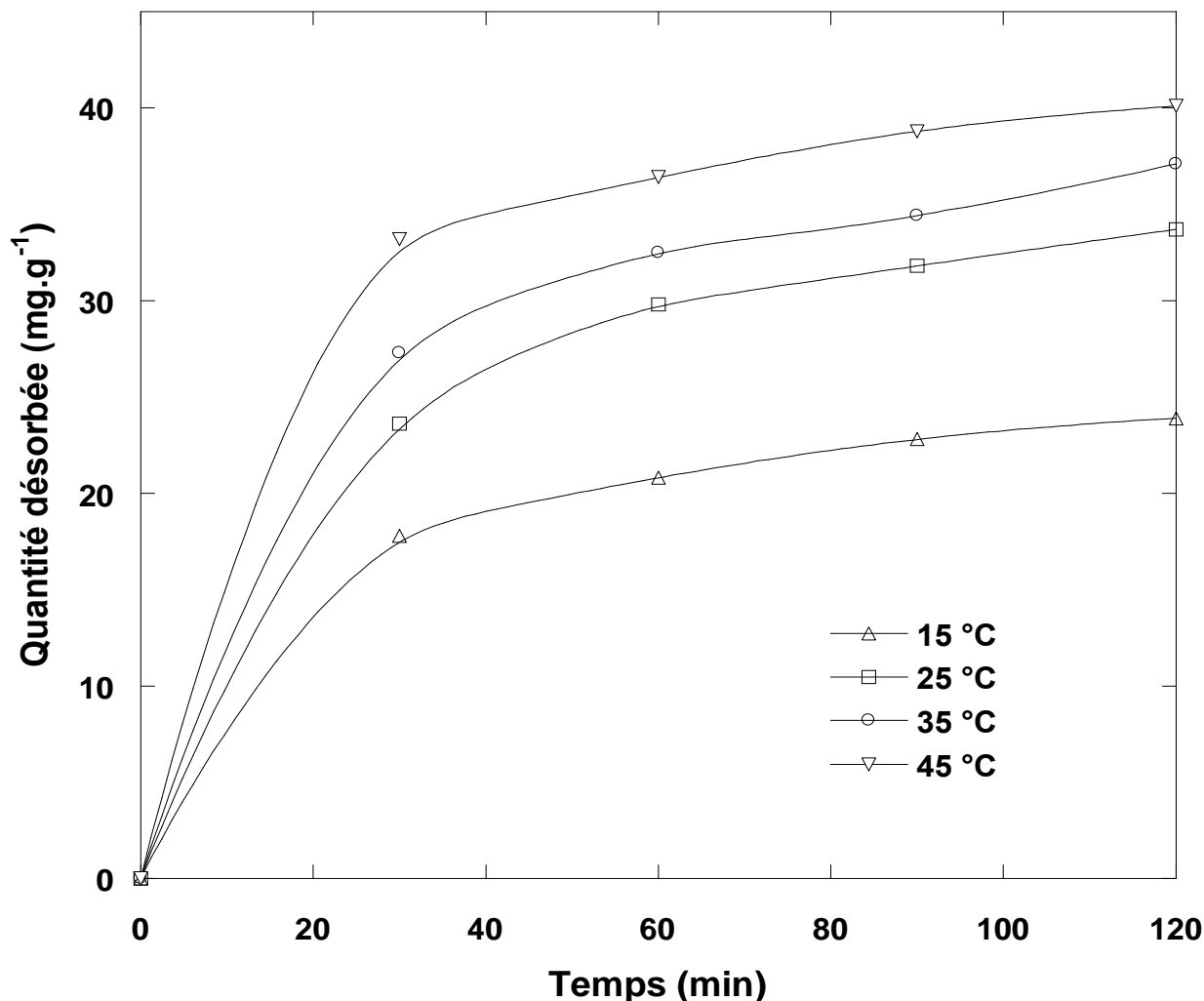


Figure IV-4 : Effet de la température sur la cinétique de désorption de 4-CP dans le réacteur en circuit fermé.

(Fréquence : 20 kHz, volume total : 200 mL, masse d'adsorbant : 0,2 g, température : 15-45 °C, charge de CAG : 300 mg/g, puissance 14 W, débit : 30 mL/min,).

La Figure IV-4 montre que la quantité de 4-chlorophénol désorbée croît avec l'élévation de la température, ce qui indique que la désorption est un procédé endothermique. Cette amélioration est due à l'accroissement des phénomènes de diffusion des molécules de polluant entre la surface de l'adsorbant et la solution régénérante. Aussi,

les bulles de cavitation sont plus facilement produites à haute température du fait de la diminution de la viscosité et de la tension superficielle du liquide [17].

IV.2.4.EFFET DU DÉBIT

L'effet du débit de circulation de la solution de régénération sur la désorption de 4-chlorophénol est examiné en utilisant cinq débits différents variant de 3 à 30 mL/min. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-5.

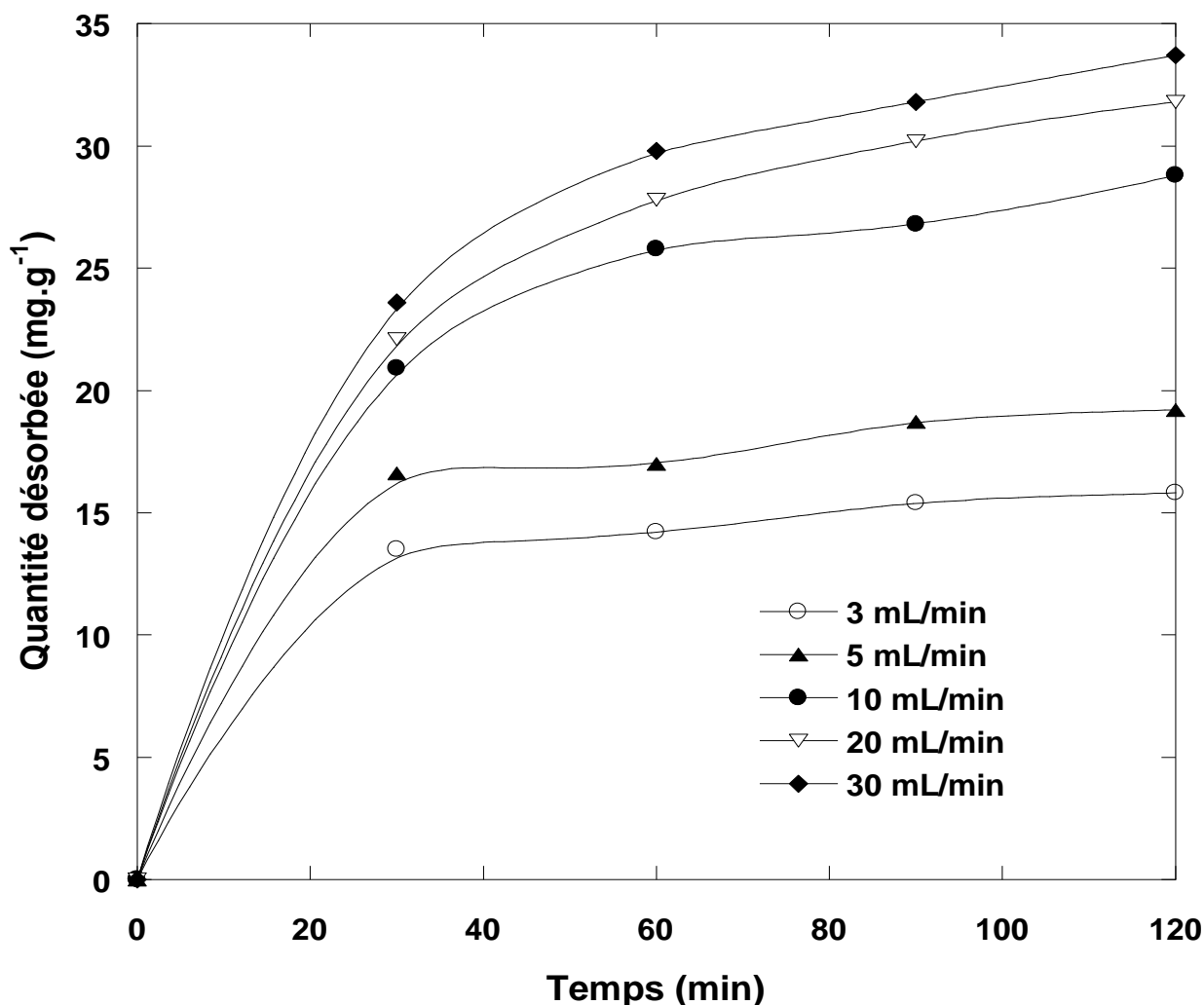


Figure IV-5 : Effet du débit sur la désorption du 4-chlorophénol dans un réacteur en circuit fermé. (Volume total : 200 mL, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 3-30 mL/min).

Les résultats de la régénération du charbon actif montrent que la quantité de 4-chlorophénol désorbée augmente avec le débit. L'augmentation du débit dans le réacteur en circuit fermé favorise la désorption du fait que le gradient de concentration du soluté entre la surface de CAG et la solution de régénération augmente avec l'accroissement du débit en raison de la dilution du milieu. Par conséquent, l'augmentation du débit assure un

gradient de concentration important et favorise ainsi la désorption. Par conséquent, toutes les expériences de régénération à réaliser dans ce chapitre seront conduites à un débit de 30 mL/min dans l'objectif de garantir les meilleurs résultats escomptés.

IV.2.5.EFFET DU VOLUME

Dans le but d'examiner l'effet du volume total utilisé dans le système en circuit fermé sur la régénération du charbon actif saturé en 4-chlorophénol, des expérimentations de désorption sont conduites en utilisant deux volumes : 200 et 300 mL. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-6.

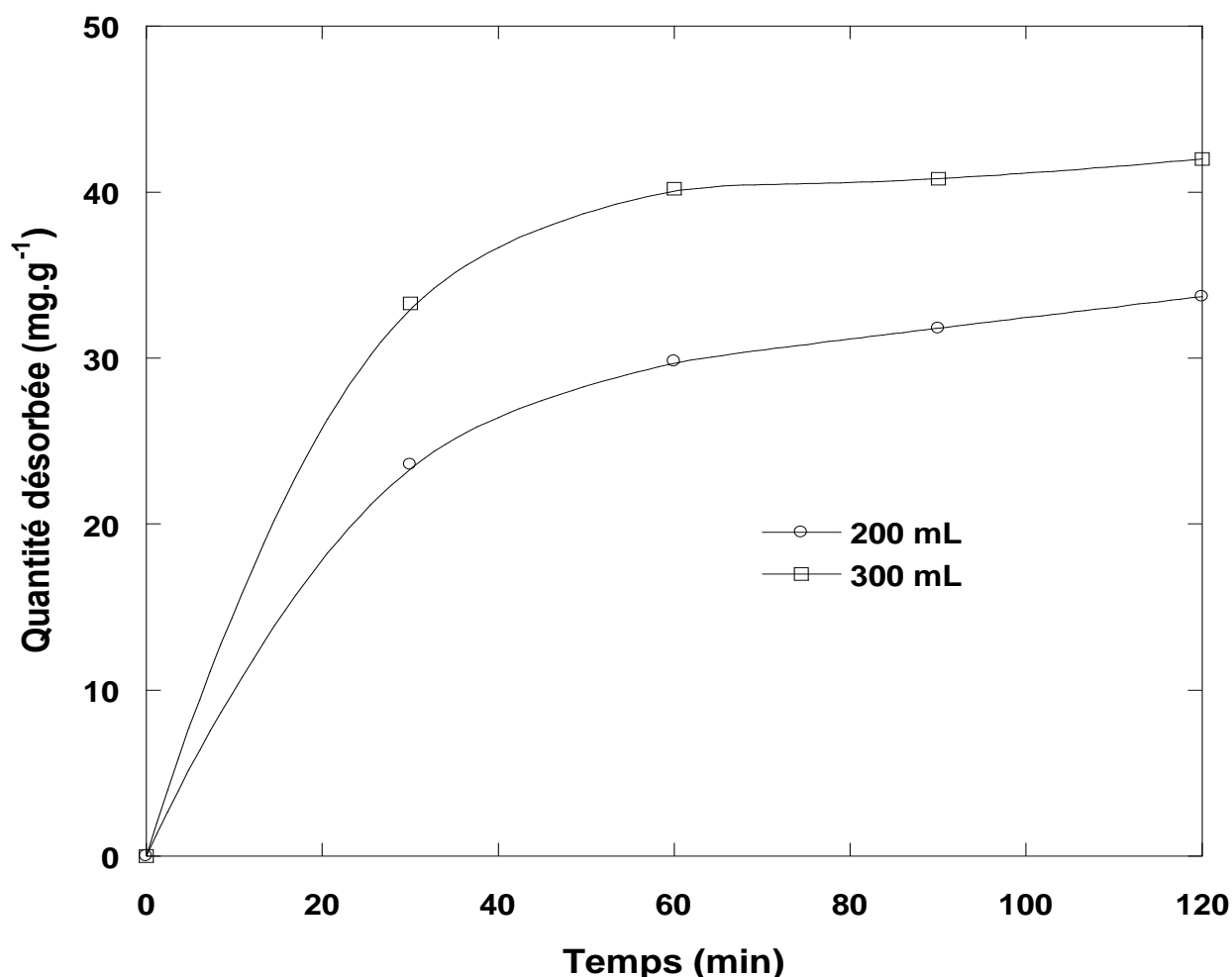


Figure IV-6 : Cinétique de désorption de 4-CP dans un réacteur en circuit fermé pour deux volumes différents. (Volume total : 200 et 300 mL, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g).

L'augmentation du volume total de la solution de régénération entraîne une amélioration de la désorption et une diminution de la concentration de 4-CP désorbée dans le réacteur. La diminution de la concentration de 4-CP est liée à l'effet de dilution due à l'augmentation du volume de la solution de régénération. L'accroissement de la quantité du

polluant désorbée est dû au gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution de régénération

IV.2.6.EFFET DE L'ADDITION D'HYDROXYDE DE SODIUM

L'effet de l'ajout de NaOH sur la désorption par ultrasons de 4-CP dans un réacteur en circuit fermé est présenté sur la Figure IV-7.

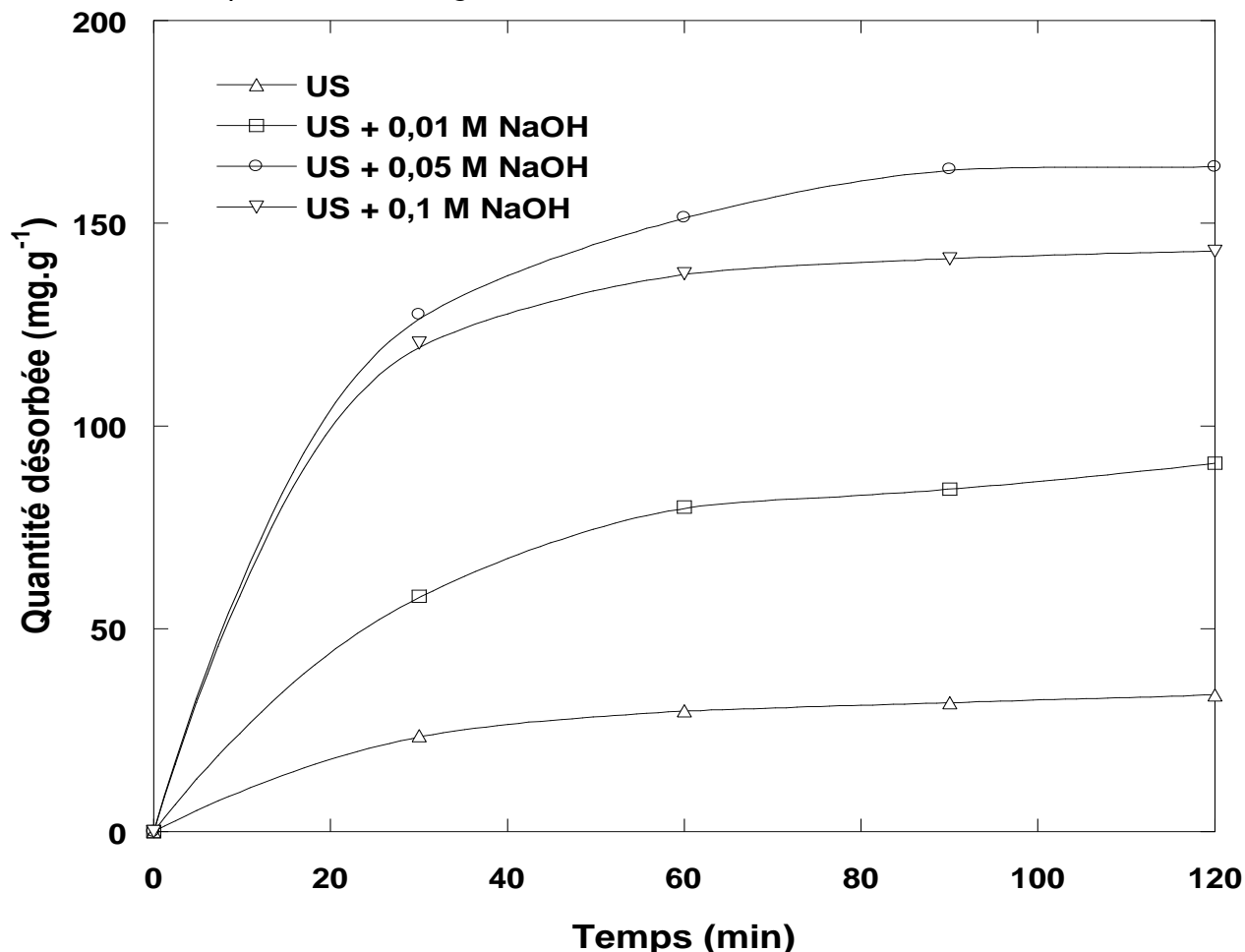


Figure IV-7: Effet de l'addition de NaOH sur la désorption du 4-chlorophénol du charbon actif dans un réacteur en circuit fermé. (Volume total : 200 mL, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g).

La quantité de 4-CP désorbée augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH de la solution de désorption de 0,01 à 0,05 M. Cependant, une concentration de 0,1 M en NaOH fait diminuer la désorption de 4-CP. Alors, on peut conclure que la concentration optimale de NaOH est de 0,05 M. Aux conditions de pH basique, les molécules de 4-CP (pKa = 9,20) sont principalement sous forme d'anions chlorophenolates et sa solubilité est plus importante que celle de la molécule de 4-CP neutre. Dans des solutions de NaOH, la surface de GAC et les molécules adsorbées de 4-CP sont chargés négativement. En raison de la

répulsion électrostatique qui se produit entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant et également entre les molécules de chlorophénolates, la désorption de 4-CP est favorisée. De plus, la solution de NaOH peut hydrolyser les liaisons chimiques entre les groupes hydroxyle de 4-CP et les fonctions oxygénées de la surface de CAG. La régénération du charbon actif en grain par une solution d'hydroxyde de sodium augmente la vitesse et le rendement de désorption [4, 5, 15].

IV.2.7.EFFET DE L'ADDITION D'ETHANOL

La Figure IV-8 présente l'effet de l'addition d'éthanol sur la désorption de 4-CP. Des concentrations de 10, 30 et 60 % (v/v) en éthanol sont choisies en se basant sur les résultats obtenus dans les expériences conduites dans le réacteur fermé.

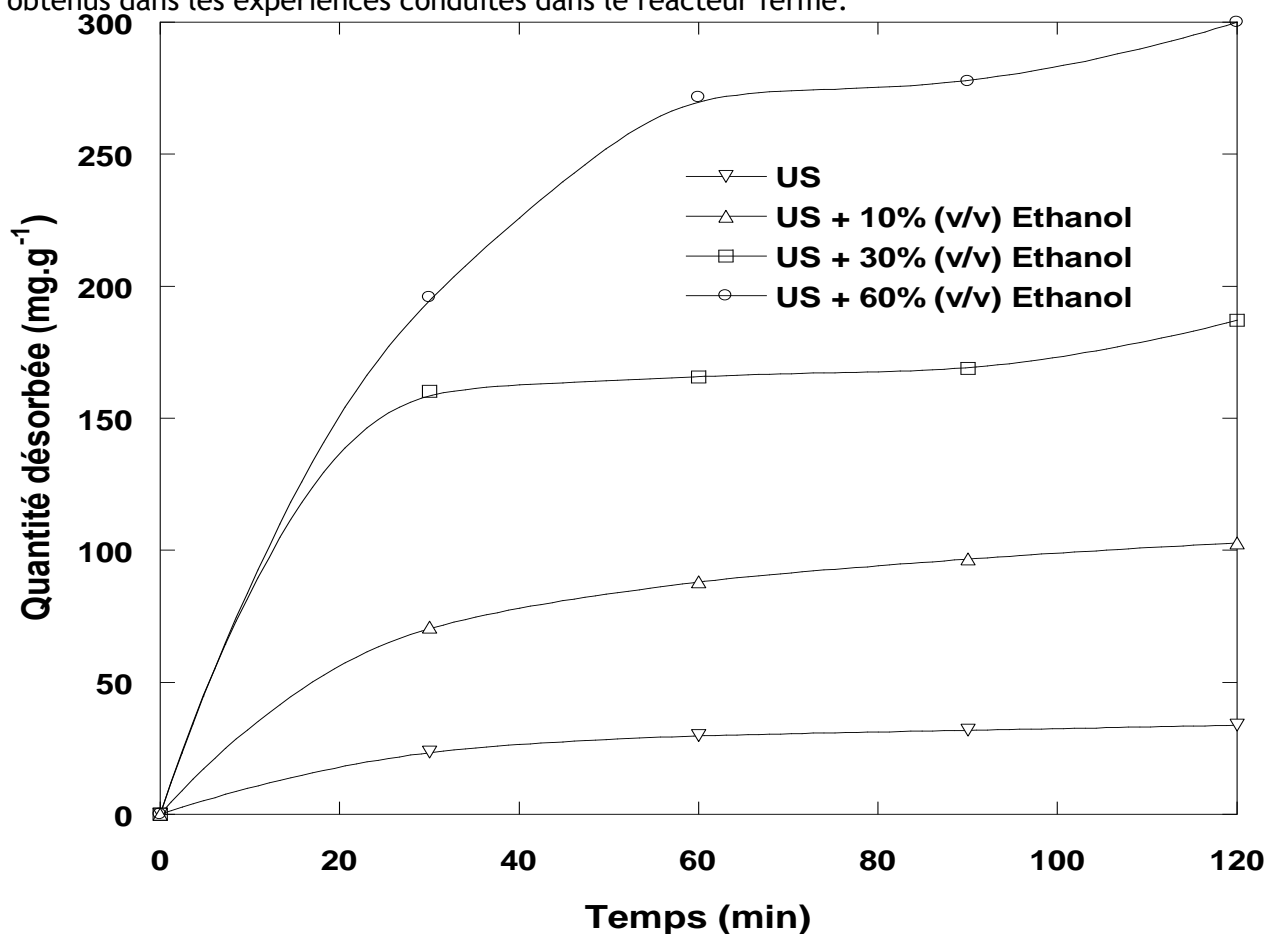


Figure VI-8: Effet de l'addition d'éthanol sur la désorption de 4-CP du charbon actif dans un réacteur en circuit fermé. (Concentration d'éthanol : 10–60 % (v/v), volume total : 200 mL, masse d'adsorbant : 0,2 g, température : 25 °C, fréquence : 20 kHz, charge de CAG : 300 mg/g).

Les quantités de 4-chlorophénol désorbées augmentent avec l'augmentation du pourcentage volumique d'éthanol dans la solution de régénération. L'éthanol diminue la tension superficielle du liquide et réduit ainsi le seuil de cavitation et facilite la génération

des bulles de cavitation. En plus, l'éthanol pourrait non seulement réduire le seuil de cavitation mais aussi engendre la capture des radicaux primaires (OH^\cdot et H^\cdot) pour former des radicaux secondaires ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^\cdot$) qui favorisent la désorption. La quantité de 4-CP désorbée en utilisant la solution de régénération composée de 60 % (v/v) d'éthanol est 9 fois plus élevée que celle obtenue par la régénération sonolytique seule.

IV.9.EFFET DE NAOH ET DE L'ETHANOL SUR LA DESORPTION

Le charbon actif saturé est régénéré dans le réacteur en circuit fermé en utilisant une solution composée de 0,05 M NaOH et 30 % Ethanol. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-9.

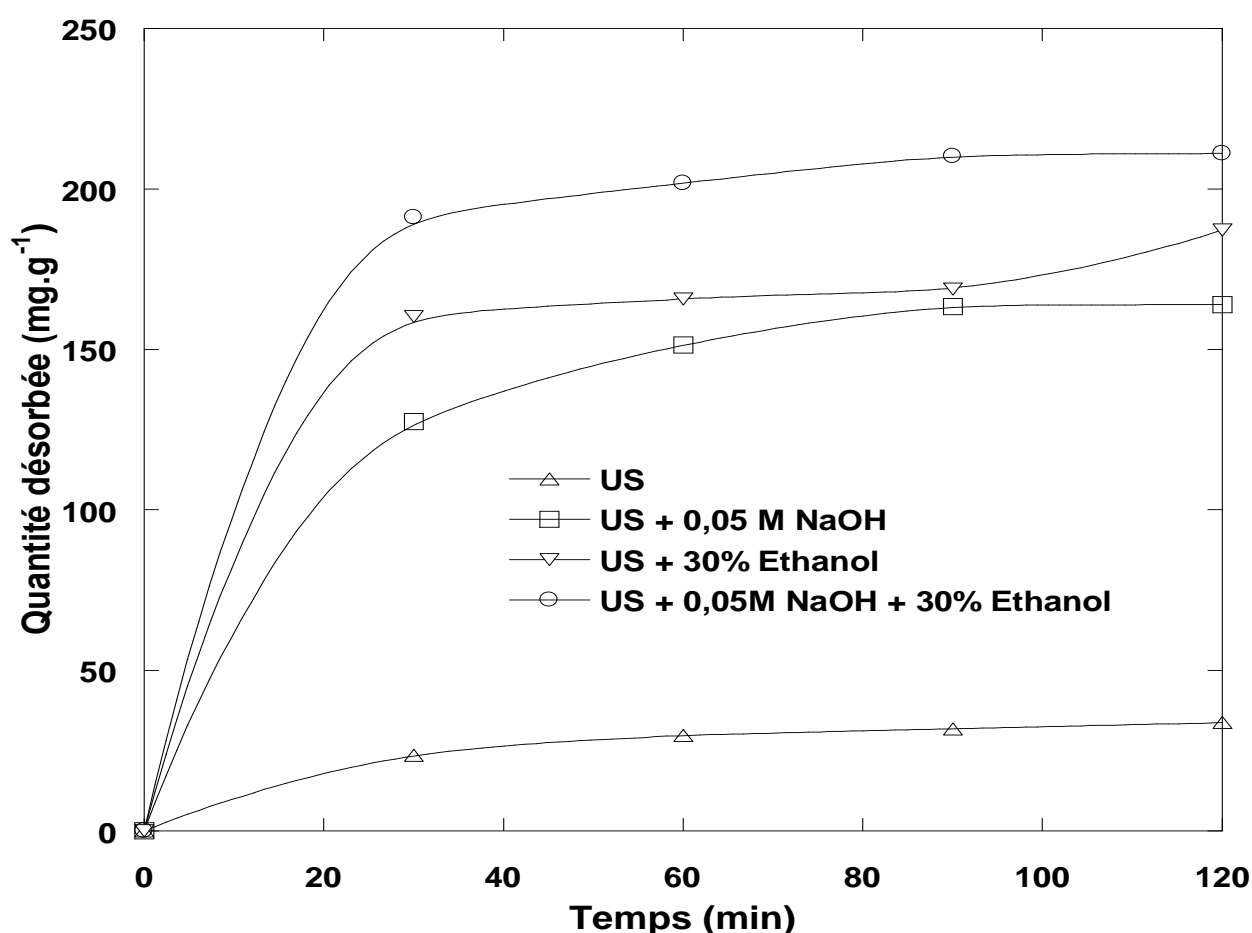


Figure IV-9 : Effet de NaOH et de l'éthanol sur la désorption de 4-CP dans un réacteur en circuit fermé. (Volume total : 200 mL, température : 25° C, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g).

Les résultats expérimentaux, présentés sur la Figure IV-9, montrent que l'ajout d'un mélange d'éthanol et de NaOH améliore les cinétiques de désorption. Ceci peut être expliqué

par l'abaissement du seuil de cavitation et par la création de forces de répulsion entre la surface du charbon actif et les anions chlorophénolate.

IV.2.11.ADSORPTION SUR CAG RÉGÉNÉRÉ

Les cinétiques d'adsorption du 4-chlorophénol sont déterminées pour des échantillons de charbon actif en grain vierge et régénéré après trois cycles d'adsorption-régénération réalisés dans de l'eau distillée. L'adsorption est conduite en utilisant une masse de 0,2 g de CAG et une concentration initiale en 4-CP de 100 mg/L. Les résultats présentés sur la Figure IV-10 montrent que les quantités de 4-CP adsorbées par les deux échantillons de CAG sont très proches et par conséquent la régénération est presque complète.

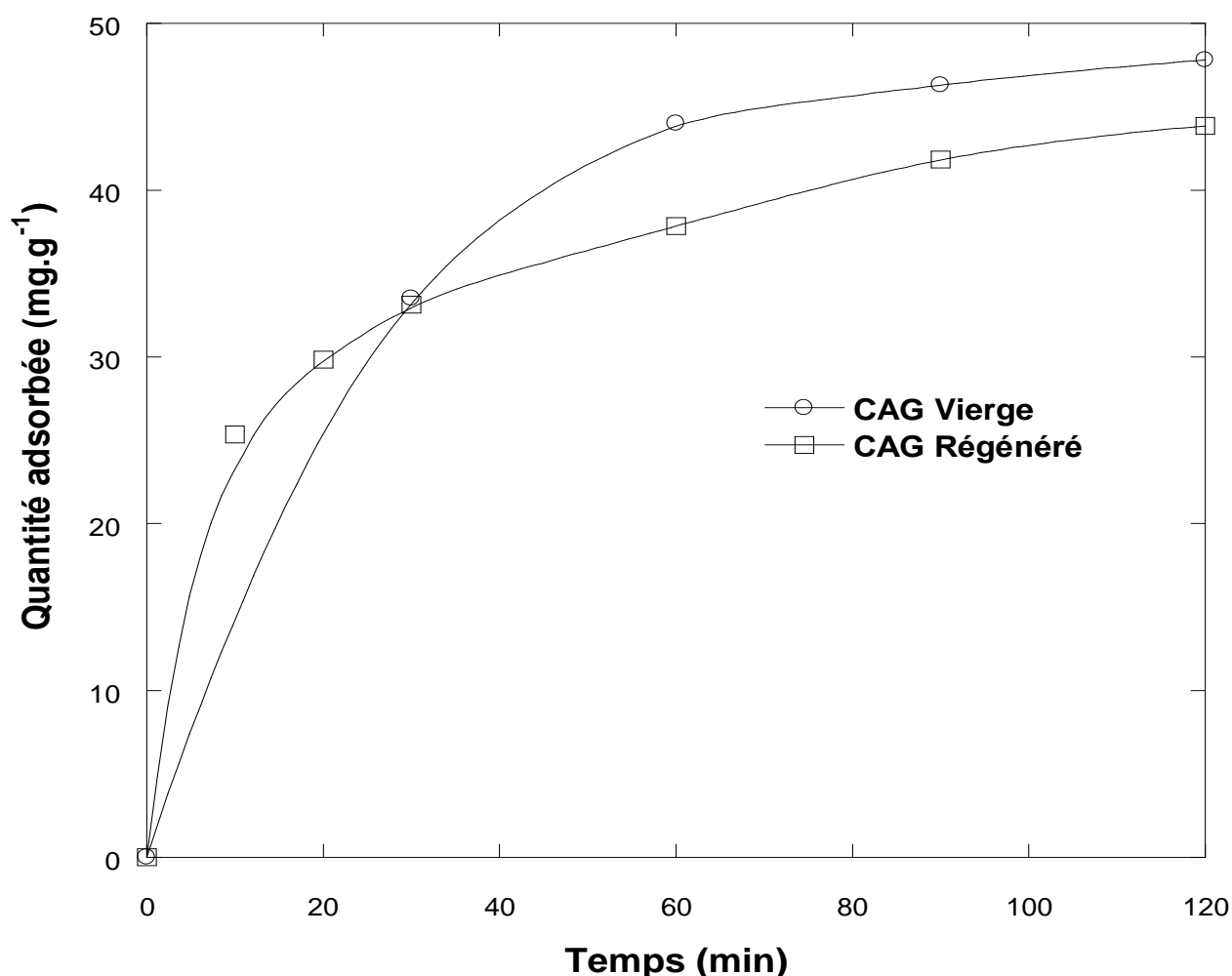


Figure IV-10 : Cinétique d'adsorption de 4-CP sur CAG vierge et CAG régénéré
(Concentration initiale de 4-CP : 100 mg/L, Volume : 100 mL, vitesse
d'agitation : 300 tr/min, masse de CAG : 0,2 g).

CONCLUSION

Les effets des ultrasons de basse fréquence sur la désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en grain Sigma-Aldrich dans un réacteur en circuit fermé ont été étudiés. Cette étude montre que :

✓ La régénération en réacteur en circuit fermé favorise la désorption du fait que le gradient de concentration entre la solution régénérante et la surface de l'adsorbant reste important pour toute la durée de sonication. La désorption des molécules de polluant (4-CP) augmente avec l'élévation de la température et du débit et diminue avec l'augmentation de la masse de CAG et de la puissance.

✓ Des expérimentations de désorption ont été conduites en utilisant deux volumes : 200 et 300 mL. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du volume total de la solution de régénération entraîne une amélioration de la quantité de polluant désorbée.

✓ Il existe un optimum de concentration en NaOH (0,05 M) pour améliorer le rendement de désorption. La quantité de 4-CP désorbée de la surface de CAG en utilisant une solution de régénération composée de 60 % (v/v) d'éthanol est 9 fois plus élevée que celle obtenue par la régénération sonolytique seule.

✓ L'ajout d'un mélange d'éthanol et de NaOH améliore les cinétiques de désorption

✓ La régénération de CAG par ultrasons rapporté dans cette étude est une technique prometteuse. Afin d'obtenir une meilleure performance, d'autres expériences doivent être effectuées dans un réacteur continu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hsieh CT., Teng HS., Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbon in aqueous solutions. *Carbon* 38, 863-869, 2000.
- [2] Yenisoy-Karakas S., Aygun A., Gunes M., Tahtasakal E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon* 42, 477-84, 2004.
- [3] Tang S., Lu N., Li J., Shang K., Wu Y., Improved phenol decomposition and simultaneous regeneration of granular activated carbon by the addition of a titanium dioxide catalyst under a dielectric barrier discharge plasma. *Carbon*, 53, 380-90, 2013.
- [4] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Suptil J., Fachinger C., Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal* 106, 153-161, 2005.
- [5] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Tifouti L., Pétrier C., Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 109-114, 2003.
- [6] Hamdaoui O., Djeribi R., Naffrechoux E., Desorption of Metal Ions from Activated Carbon in the Presence of Ultrasound, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 4737-4744, 2005.
- [7] Rege SU., Yang RT., Cain CA., Desorption by ultrasound: phenol on activated carbon and polymeric resin. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 44, 1519-28, 1998.
- [8] Qin W., Yuan Y., Dai YY., Study on the spot energy effect of ultrasound—influence of ultrasound on desorption equilibrium for hydrogen association system. *J Tsinghua University (Sci Technol)*, 38, 884-887.
- [9] Yu S., Gao D., Qin Z., Ultrasonic desorption—a new regeneration technology. *International Sugar Journal*. 102, 202-204, 2000.
- [10] Schueller BS., Yang RT., Ultrasound enhanced adsorption and desorption of phenol on activated carbon and polymeric resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 4912-4918, 2001.
- [11] Breitbach M., Bathen D., Schmidt-Traub H. Desorption of a fixed-bed adsorber by ultrasound. *Ultrasonics*, 40, 679-682, 2002.

- [12] Breitbach M., Bathen D., Schmidt-Traub H., Effect of ultrasound on adsorption and desorption processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 5635-5646, 2003.
- [13] Feng D., Tan H., van Deventer JSJ., Ultrasonic elution of gold from activated carbon. *Minerals Engineering*, 16, 257-264, 2003.
- [14] Lim J., Okada M., Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 277-282, 2005.
- [15] Hamdaoui O., Naffrechoux E., An investigation of the mechanisms of ultrasonically enhanced desorption. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 53, 363-73, 2007.
- [16] Hamdaoui O., Saudi F., Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 69-76, 2011.
- [17] Adewuyi Y.G., *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 4681-4715, 2001.

CHAPITRE V

DÉSORPTION DU 4-CHLOROPHÉNOL DU CHARBON ACTIF PAR ULTRASONS DANS UN RÉACTEUR CONTINU

INTRODUCTION

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution des eaux sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, l'adsorption est la méthode la plus utilisée en raison de son coût initial, de la simplicité de conception, de la facilité d'utilisation et de l'insensibilité aux substances toxiques. Les procédés d'adsorption sur charbon actif représentent une technique très efficace pour enlever les faibles concentrations de polluants organiques de l'eau potable, des eaux usées et des eaux souterraines. L'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement a désigné l'adsorption sur charbon actif en grain (CAG) comme la meilleure technologie disponible pour éliminer les polluants organiques [1, 2].

L'accumulation progressive de polluants adsorbés sur la surface du CAG conduit à une réduction progressive de sa capacité d'adsorption. Une fois le charbon actif en grain a atteint sa limite de saturation, le CAG doit être régénéré, ce qui implique des coûts économiques et environnementaux élevés. Ainsi, l'étude de la régénération de CAG est devenue une nécessité.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif par ultrasons de basse fréquence (20 kHz) dans un réacteur continu. L'influence des paramètres opératoires tels que la masse du charbon actif, la puissance, le débit et la température sur la désorption du 4-chlorophénol est examinée. Aussi, l'effet des ultrasons sur la désorption est additionné à la méthode de régénération chimique dans l'objectif d'accélérer le processus.

V.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES

V.1.1.RÉACTIFS

Les réactifs employés ont été présentés au chapitre III.

V.1.2.MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le montage expérimental utilisé est présenté sur la Figure V-1. Une pompe péristaltique (Kerlabo) dont le débit volumique est variable permet d'alimenter le réacteur ultrasonore par la solution de régénération contenue dans le bac d'alimentation. Le réacteur est cylindrique et muni d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau pour assurer le refroidissement du milieu réactionnel. Le volume de la solution régénérante dans le réacteur est maintenu toujours constant (100 mL). La sonde est placée au-dessus du réacteur.

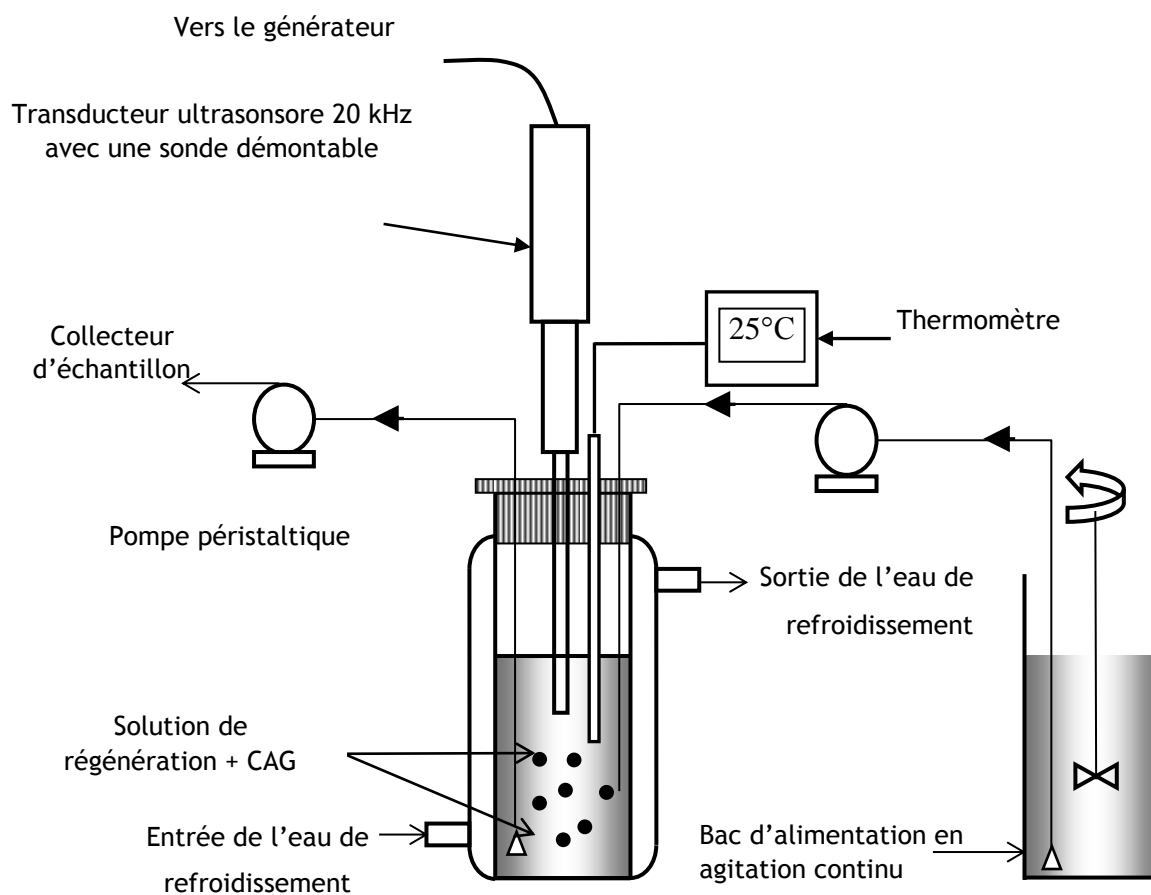


Figure V-1 : Schéma du réacteur continu opérant à 20 kHz.

V.1.3.PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

La méthode utilisée pour la préparation du charbon actif en grain saturé par le 4-chlorophénol a été décrite dans le chapitre III.

Les expérimentations de désorption sont réalisées dans un réacteur continu. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps à la sortie du réacteur afin de mesurer l'augmentation de la concentration en polluant en solution au cours de l'expérience à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible et pour une durée de sonication de 2 heures.

V.2.RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.2.1.EFFET DE LA MASSE DE CAG

Afin de déterminer l'influence de la masse de charbon ajoutée sur la désorption de 4-CP, des expérimentations sont réalisées en utilisant du charbon actif chargé à 300 mg/g, une puissance de 14 W (20%) et une température de 25°C dans un réacteur continu opérant à trois débits différents : 3, 5 et 10 mL/min. Les masses de CAG utilisées sont variées de 0,05 à 0,4 g. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-2-A. Cette figure montre que, pour un débit d'alimentation donné, la concentration de 4-CP augmente avec l'augmentation de la masse de charbon actif en grain introduite dans le réacteur. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface de l'adsorbant et du nombre de molécules de 4-chlorophénol adsorbées avec l'augmentation de la masse de CAG.

L'examen de la Figure V-2-A montre aussi que, pour une masse de CAG donnée, la concentration du polluant diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation. Ceci est dû à la dilution du milieu désorbant lorsqu'un débit d'alimentation élevé est utilisé. Durant les 20 premières minutes d'irradiation, la concentration en 4-chlorophénol dans la solution de régénération augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale du fait de la désorption rapide qui génère une grande quantité de 4-chlorophénol dans le réacteur. Ensuite, la vitesse de désorption diminue et la concentration baisse du fait de la dilution engendrée par la solution de régénération.

La Figure V-2-B présente l'effet de la masse de l'adsorbant sur la désorption de 4-CP dans le réacteur continu. Pour les trois débits d'alimentation utilisés, la quantité de 4-CP désorbée augmente avec la diminution de la masse de CAG. Ceci peut être expliqué par le gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution de régénération. La quantité de 4-CP désorbée est élevée lorsque la masse de CAG est faible, car un grand volume de solution désorbante est utilisé pour une petite quantité de CAG. Il est également important de noter que la quantité de 4-CP désorbée augmente avec

l'augmentation du débit d'alimentation du réacteur. Ceci peut être expliqué par le fait qu'un débit élevé assure un grand gradient de concentration entre la solution de désorption et la surface de CAG, ce qui favorise la désorption de 4-CP de la surface de l'adsorbant.

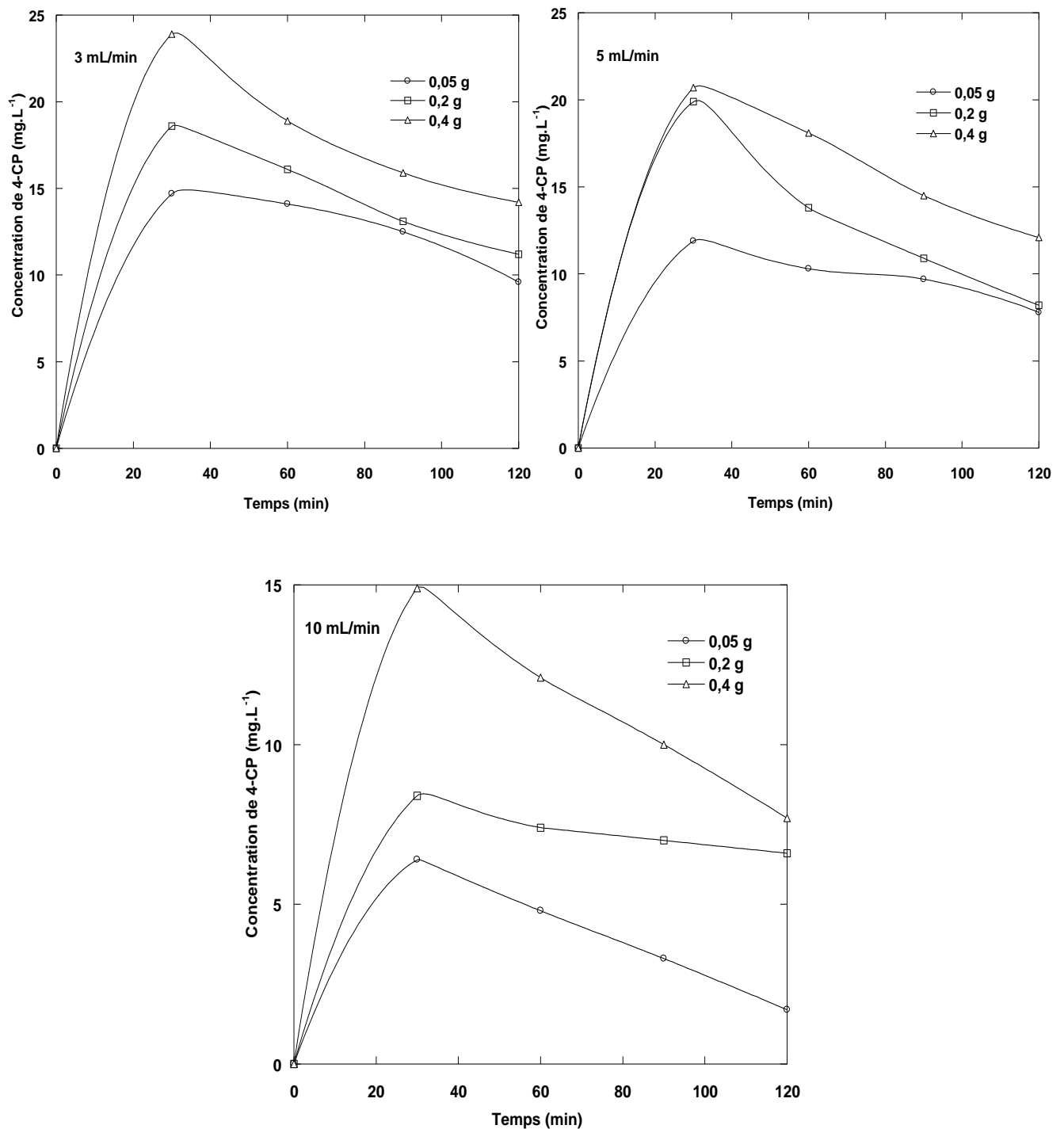


Figure V-2-A : Cinétique de désorption de 4-CP dans un réacteur continu pour différentes masses de charbon actif et divers débits d'alimentation.

(Débit : 5-10 mL/min, fréquence : 20 kHz, puissance : 14 W, volume : 100 mL, température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,05-0,4 g, charge de CAG : 300 mg/g).

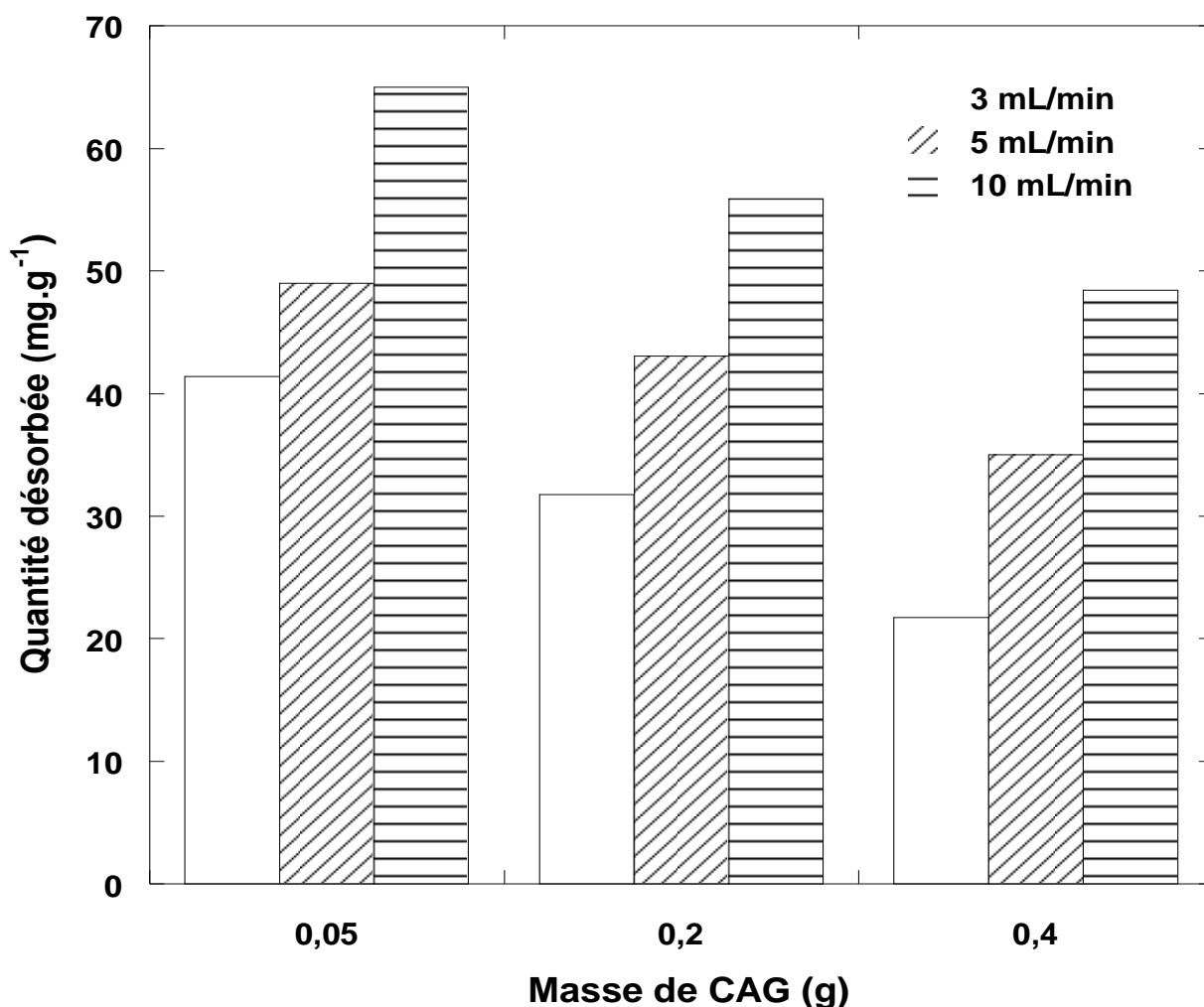


Figure V-2-B : Effet de la masse de CAG sur la désorption de 4-CP pour divers débits d'alimentation

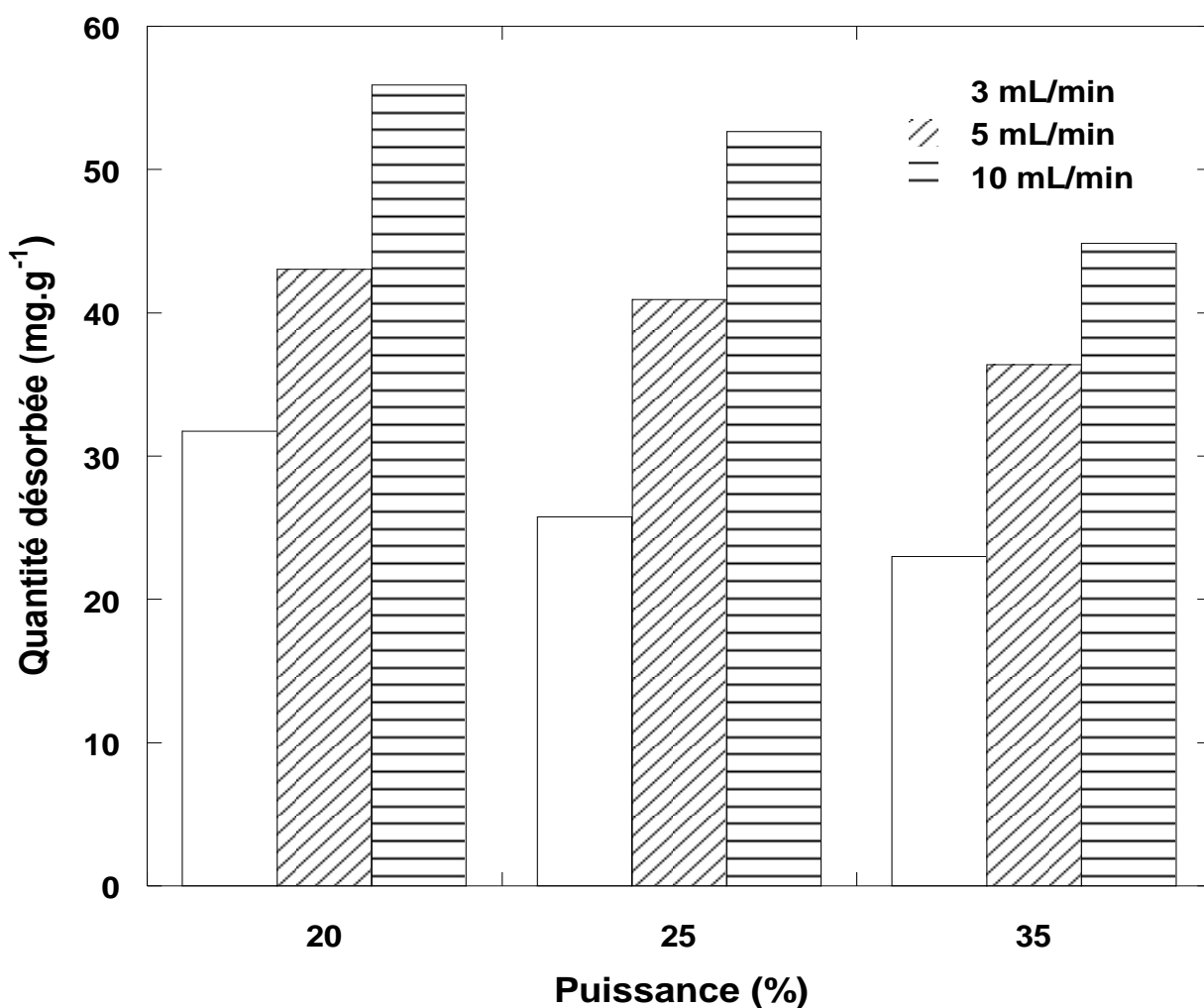
(Fréquence : 20 kHz, puissance : 20 %, volume : 100 mL, température : 25 °C, masse de CAG : 0,05-0,4 g, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 3-10 mL/min, temps de sonolyse : 120 min).

La désorption par ultrasons est vraisemblablement liée à la forte turbulence dans le milieu à travers les différents phénomènes physiques induits par les ultrasons et la cavitation acoustique. La désorption est améliorée par la rupture des liaisons entre les molécules de 4-CP et la surface de l'adsorbant et par l'intensification des phénomènes de transfert de matière à travers les microjets de grande vitesse, les ondes de choc de haute pression, la microturbulence et les micro-écoulements de vortex acoustique [3-12]. Lorsque ces phénomènes physiques sont produits à proximité de la surface de l'adsorbant, ils arrachent toutes les molécules adsorbées sur cette surface. Sous les effets des ultrasons et de la cavitation, la couche limite entourant les particules de l'adsorbant devient plus fine, le

transfert convectif de matière augmente et la diffusion est accélérée de manière significative.

V.2.2.EFFET DE LA PUISSANCE

L'effet de la puissance sur la régénération sonochimique du charbon actif en grain dans un réacteur continu est examiné. Des expérimentations sont réalisées à des puissances qui varient de 14 à 24 W (20-35%) et pour divers débits opératoires allant de 3 à 10 mL/min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V-3.



FigureV-3 : Effet de la puissance sur la désorption de 4-CP pour divers débits d'alimentation

(Fréquence : 20 kHz, débit : 3-10 mL/min, puissance : 20-35 %, température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,2 g, volume : 100 mL, charge de CAG : 300 mg/g, temps de sonolyse : 120 min).

Les résultats présentés sur la Figure V-3 montrent que pour les trois débits étudiés la quantité de 4-CP désorbée diminue avec l'augmentation de la puissance dissipée dans le réacteur. On peut également voir sur cette figure que pour les trois puissances examinées, la plus basse est la plus efficace.

L'influence de la puissance sur le procédé de régénération est très dépendante de la substance examinée, car l'énergie d'adsorption détermine la quantité d'énergie requise par la cavitation pour surmonter l'affinité entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Pour chaque puissance étudiée, la quantité de 4-CP désorbée de la surface du charbon actif en grain augmente avec l'augmentation du débit. L'accroissement de ce dernier assure un gradient de concentration élevé et favorise la désorption.

V.2.3.EFFET DE LA TEMPÉRATURE

L'effet de la température sur la régénération du charbon actif en grain dans un sonoréacteur continu de basse fréquence opérant à différents débits d'alimentation (3-10 mL/min) est examiné pour des températures allant de 15 à 45 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-4.

Les résultats illustrés sur la Figure IV-4 montrent que la désorption augmente avec l'augmentation de la température entre 15 et 45 °C. Ceci indique que le procédé de désorption est de nature endothermique. Cette amélioration est due à l'accélération du procédé de désorption par l'accroissement des phénomènes de diffusion des molécules de polluant de la surface de l'adsorbant à la solution régénérante pour des températures élevées, du fait de la diminution de la viscosité de la solution. Aussi, les bulles de cavitation sont plus facilement produites à haute température du fait de la diminution de la viscosité et de la tension superficielle du liquide. L'élévation de la température peut évidemment favoriser la rupture des liaisons entre les molécules de 4-chlorophénol et le charbon actif en grain et accélère les phénomènes de diffusion [13]. La quantité de 4-CP désorbée pour un débit de 10 mL/min est de 69,55 et 56 mg/g pour des températures de 25 et 45°C respectivement. La quantité du polluant désorbée de la surface de CAG augmente avec l'accroissement du débit quel que soit la température de la solution de régénération. L'effet positif de la température est plus prononcé à débits élevés.

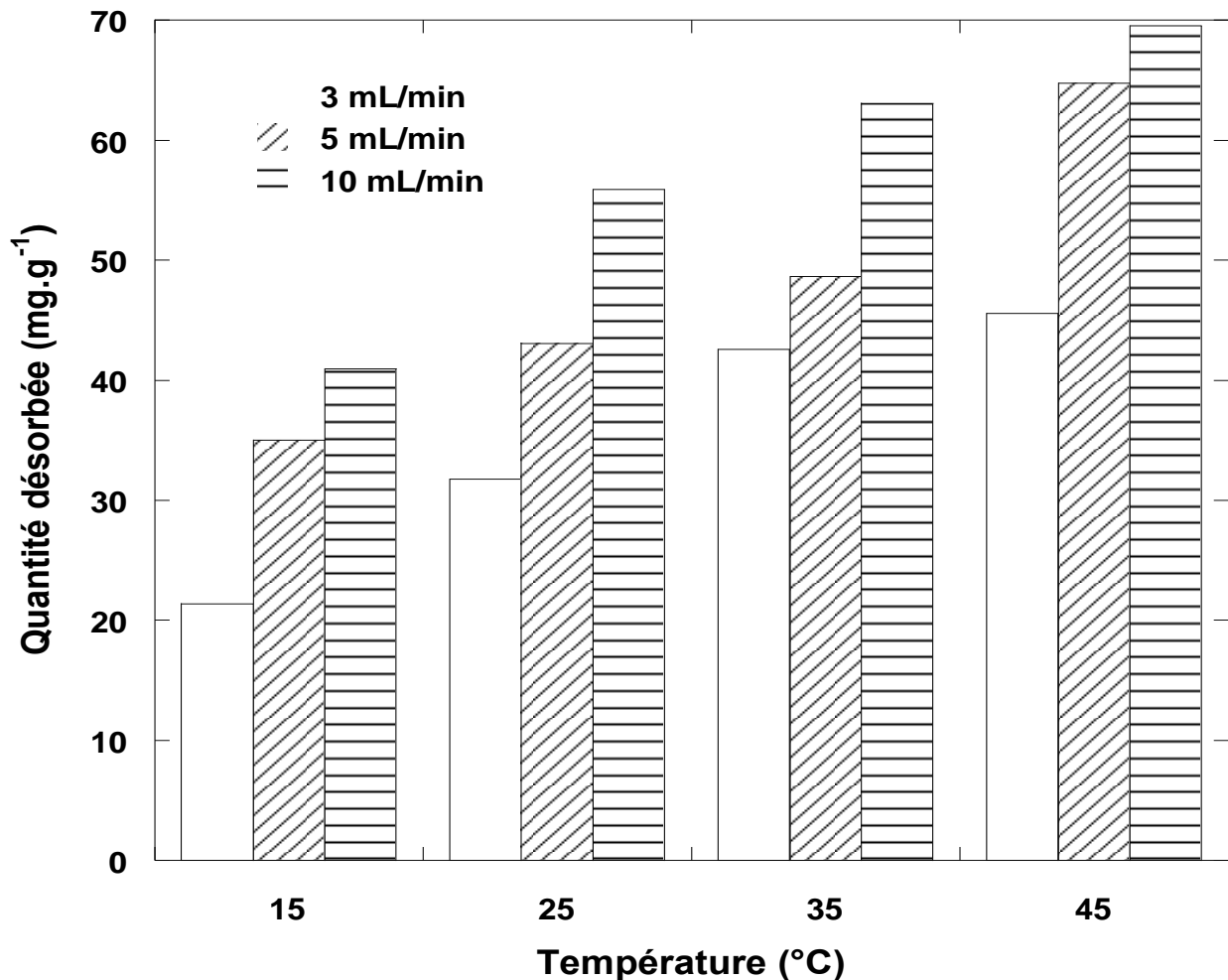


Figure V-4 : Effet de la température sur la désorption de 4-CP pour divers débits d'alimentation. (Fréquence : 20 kHz, débit : 3-10 mL/min, puissance 14 W, température : 15-45 °C, volume : 100 mL, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, temps de sonolyse : 120 min).

V.2.4.EFFET DU DÉBIT

L'influence du débit volumique sur la régénération de CAG épuisé a été étudiée pour des débits variant entre 3 et 30 mL/min et à une température de 25 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-5.

L'examen de la Figure IV-5 montre que la quantité de 4-chlorophénol désorbée augmente avec l'augmentation du débit. Cette dépendance du débit peut être expliquée par le fait que pour les débits élevés le temps de contact est court et le gradient de concentration entre la solution de régénération et la surface de l'adsorbant est plus grand. Ceci mène à une désorption plus élevée. D'autre part, pour les faibles débits, le temps de contact est élevé et la désorption de 4-CP est plus faible.

La quantité de 4-CP désorbée obtenue pour un débit volumique de 30 mL/min est 2 fois plus grande que celle obtenue pour un débit de 3 mL/min. La concentration de 4-CP dans La solution régénérante diminue avec l'augmentation du débit. Ceci peut être expliqué par la dilution engendrée par la circulation de la solution de régénération.

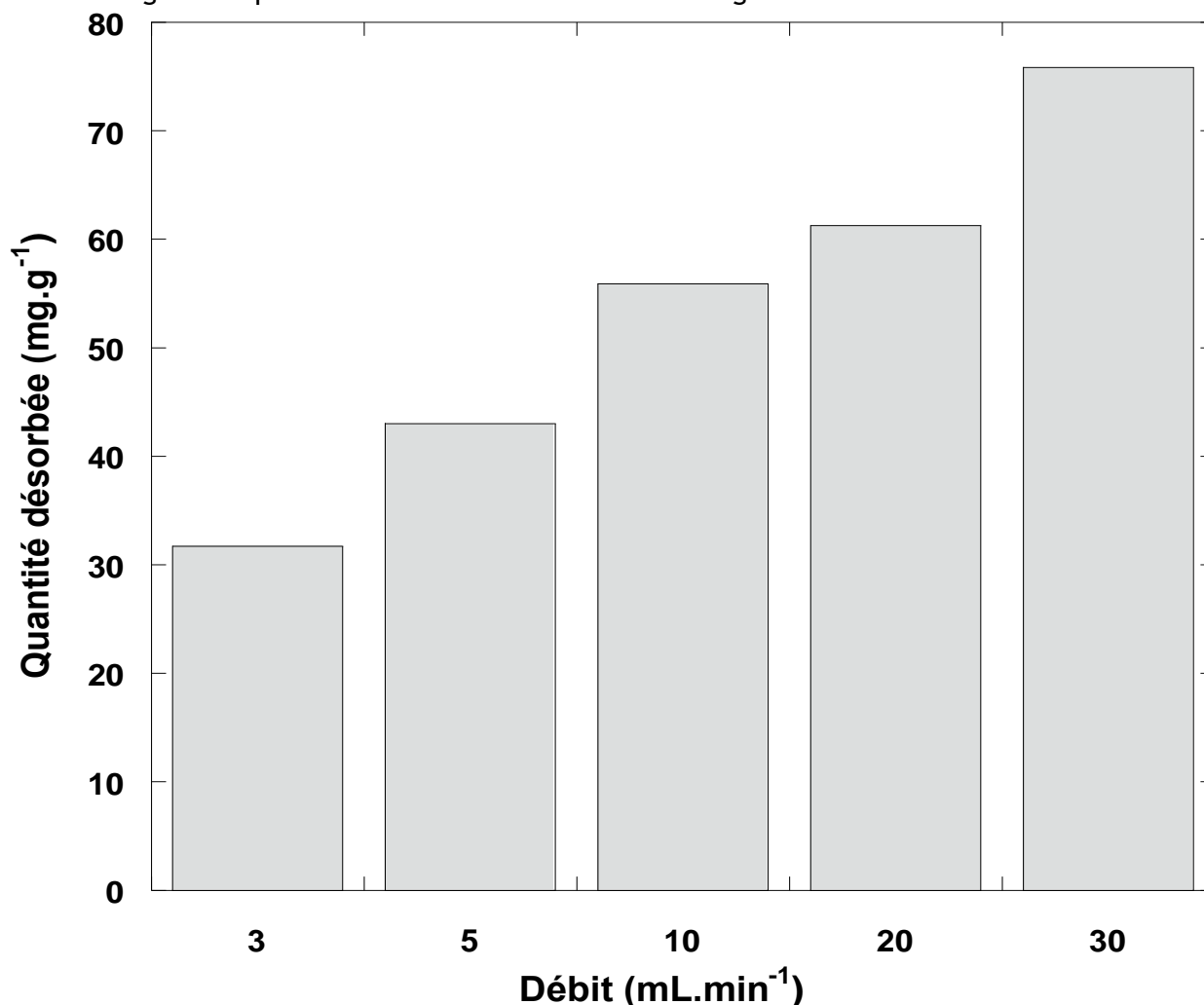


Figure V-5 : Effet du débit sur la désorption de 4-CP dans un réacteur continu après 2 h de traitement. (Fréquence : 20 kHz, puissance : 14 W, volume : 100 mL, température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 3-30 mL/min, temps de sonolyse : 120 min).

V.2.5.EFFET DE L'ADDITION DE NaOH

L'effet de NaOH comme solution de régénération sur la désorption sonochimique de 4-CP de la surface de CAG est examiné en employant des solutions de NaOH à différentes concentrations (0,01, 0.05 et 1 M) et pour divers débits volumiques (Figure V-6). Les résultats expérimentaux, présentés sur la Figure V-6, montrent que l'ajout d'hydroxyde de sodium entraîne un accroissement de la quantité de 4-chlorophénol désorbée en présence d'ultrasons. Aussi, la quantité de 4-chlorophénol désorbée augmente avec l'augmentation de

la concentration de NaOH. Ceci peut être attribué à la charge négative de la surface du charbon et à l'ionisation de 4-CP aux valeurs élevées de pH.

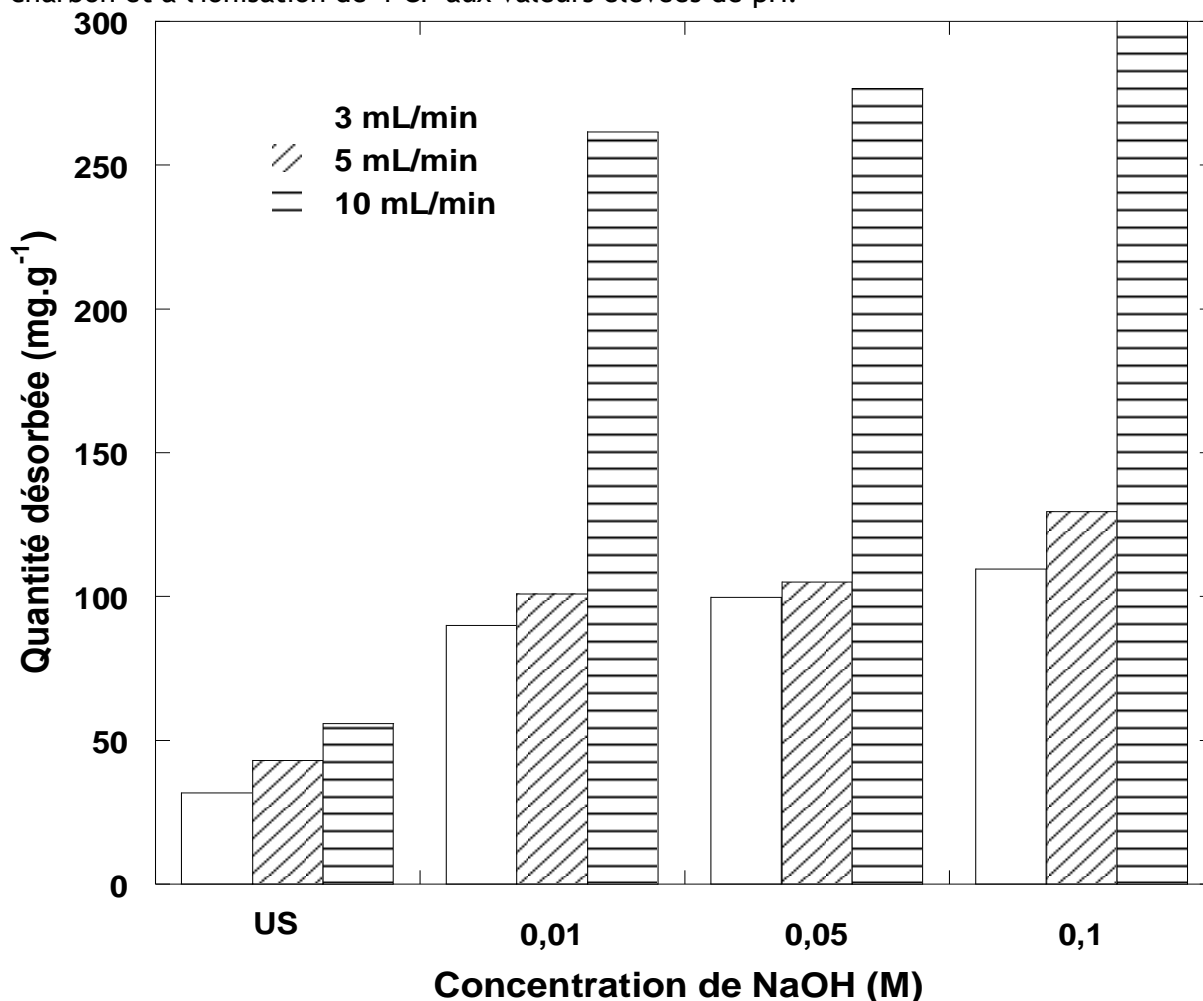


Figure V-6 : Effet de la concentration de NaOH sur la désorption de 4-CP. (Fréquence : 20 kHz, puissance : 14 W, volume : 100 mL, température : 25°C, masse d'adsorbant : 0.2 g, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 3-30 mL/min, temps de sonolyse : 120 min).

L'addition de NaOH au système de désorption augmente la valeur de pH et par conséquent augmente la fraction des ions chlorophénolates. En effet, l'accroissement de la désorption du 4-chlorophénol, qui est un acide faible ($pK_a = 9,2$), est dû aux forces de répulsion régnant aux valeurs élevées de pH. Aux pH supérieurs au point isoélectrique, la surface du charbon actif est chargée négativement. Une répulsion électrostatique est produite entre cette surface négative et les molécules d'adsorbant dissociées sous forme d'anions chlorophénolates [4, 7]. L'examen de la Figure V-6 montre également que l'augmentation du débit d'alimentation entraîne un accroissement de la quantité de 4-CP désorbée. L'effet de l'addition d'hydroxyde de sodium est plus prononcé à des débits élevés. Pour un débit de 10 mL/min et un temps de sonolyse de 2 heures, une solution composée de 0,1 M de NaOH permet de restaurer la capacité totale de CAG.

V.2.6.EFFET DE L'ADDITION DE L'ALCOOL ETHYLIQUE

La régénération de CAG dans un réacteur ultrasonore continu par des solutions à différentes concentrations d'éthanol allant de 10 à 60 % (v/v) et pour divers débits d'alimentation (3-10 mL/min) est examinée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-7.

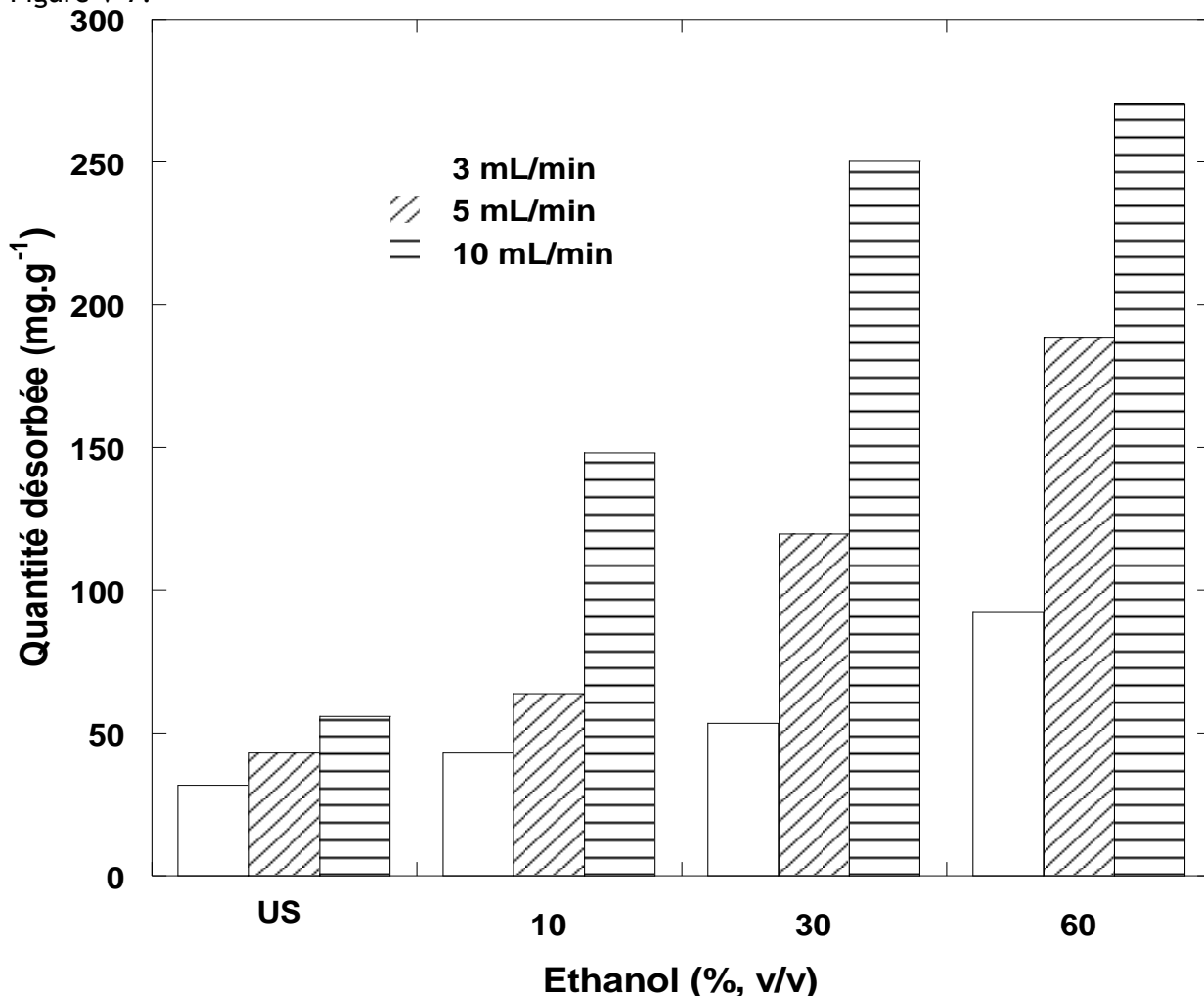


Figure V-7 : Effet de la concentration d'éthanol sur la désorption de 4-CP. (Concentration d'éthanol : 10–60 % (v/v), volume : 100 mL, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, température : 25 °C, charge de CAG : 300 mg/g, temps de sonolyse : 120 min)

Les résultats illustrés sur la Figure V-7 montrent que, pour les trois débits étudiés, l'addition d'éthanol au système de régénération augmente considérablement la désorption du 4-chlorophénol. La quantité de 4-CP désorbée augmente avec l'augmentation du pourcentage volumique d'éthanol utilisé dans la solution de régénération. l'éthanol, qui est un tensioactif, peut réduire la tension superficielle du liquide et, par conséquent, réduit le seuil de cavitation et facilite la génération des bulles. Aussi, la présence d'éthanol engendre la capture des radicaux primaires (HO^\bullet et H^\bullet) et la formation des radicaux secondaires ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^\bullet$)

qui favorisent la désorption [3-7]. A partir de la Figure V-7 il est également noté que la quantité de 4-CP désorbée augmente graduellement avec le débit volumique.

V.2.7. EFFET DE L'ADDITION D'UN MELANGE DE NaOH ET D'ETHANOL

Étant donné que l'addition d'hydroxyde de sodium et d'alcool éthylique entraîne une augmentation des quantités de 4-chlorophénol désorbées dans le réacteur continu, il est intéressant d'étudier l'effet d'un mélange des deux composés sur la désorption dans ce type de réacteur ultrasonore. Dans ce but, des expérimentations de désorption sont conduites dans un réacteur ultrasonore continu opérant à différents débits (3-10 mL/min) et pour une solution de régénération composée de 0,05 M de NaOH et 30 % (v/v) d'éthanol. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V-8.

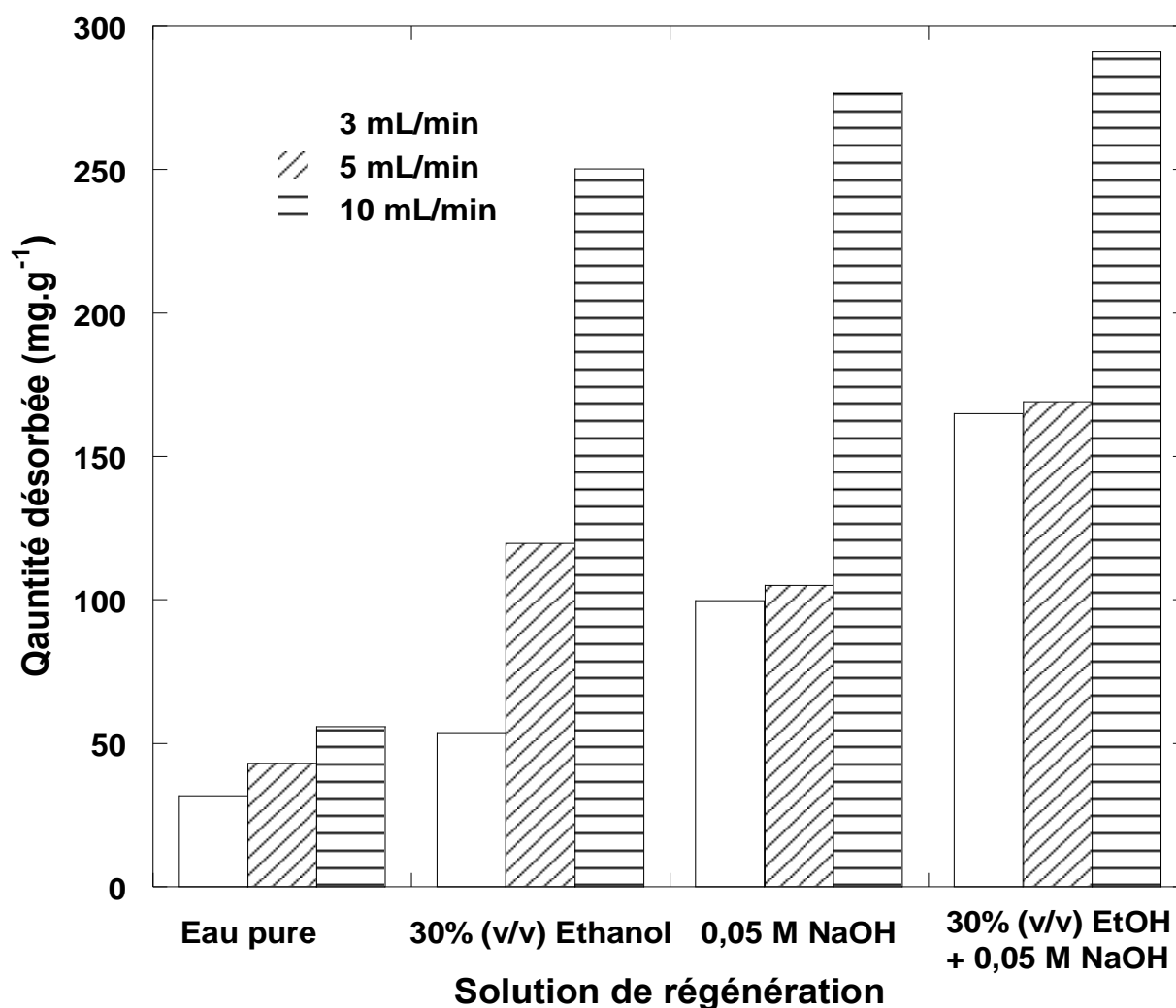


Figure IV-8 : Effet de l'addition d'un mélange de NaOH et d'éthanol sur la désorption de 4-CP en présence d'ultrasons. (C_{EtOH} : 30 % (v/v), C_{NaOH} : 0,05 M, volume : 100 mL, fréquence : 20 kHz, masse d'adsorbant : 0,2 g, température : 25°C, charge de CAG : 300 mg/g, temps de sonolyse : 120 min).

Les résultats présentés la Figure V-8 montrent que l'ajout d'un mélange d'éthanol et de NaOH augmente considérablement les cinétiques de désorption. Ceci peut être expliqué par l'abaissement du seuil de cavitation et par la création de forces de répulsion entre la surface du charbon actif et les anions chlorophénolates. L'effet positif du mélange est plus prononcé aux débits élevés.

V.2.8. ADSORPTION SUR CAG RÉGÉNÉRÉ

Les cinétiques d'adsorption du 4-chlorophénol sur charbons actifs en grain vierge et régénéré après trois cycles d'adsorption-régénération dans de l'eau pure dans un réacteur continu sont illustrées sur la Figure V-9

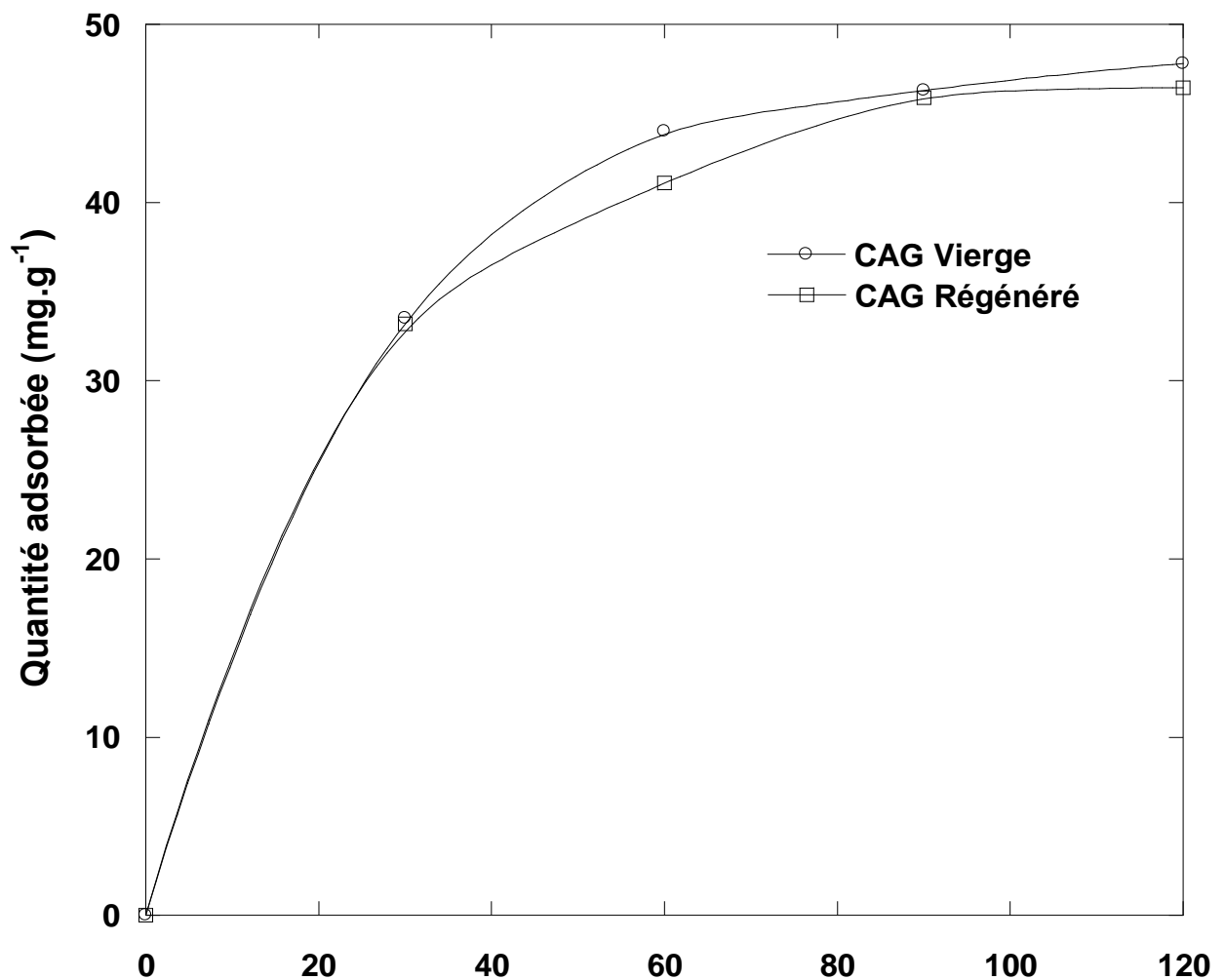


Figure V-9 : Cinétique d'adsorption de 4-CP sur CAG vierge et CAG régénéré.

(Concentration initiale de 4-CP : 100 mg/L, Volume : 100 mL, vitesse d'agitation : 300 tr/min, masse : 0,2 g, température : 25 °C).

Les résultats présentés sur la Figure V-9 montrent que les capacités d'adsorption du charbon actif en grain régénéré par ultrasons et celles du charbon actif en grain vierge sont

les mêmes. Ceci indique que le CAG a récupéré sa capacité initiale d'adsorption, et il est donc complètement régénéré.

CONCLUSION

Afin d'étudier la régénération du charbon actif en grain Sigma-Aldrich saturé par un polluant organique (4-chlorophénol), une série d'expérience a été effectuée dans un réacteur ultrasonore continu.

Les résultats obtenus montrent que :

- La quantité de 4-chlorophénol désorbée augmente avec le débit. La régénération en réacteur continu favorise la désorption du fait que le gradient de concentration entre la solution régénérante et la surface de l'adsorbant reste important pour toute la durée du traitement.
- La désorption diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite dans le réacteur et la puissance des ultrasons et augmente avec l'élévation de la température de la solution de régénération.
- L'addition d'hydroxyde de sodium au système de désorption entraîne un accroissement de la quantité de 4-chlorophénol désorbée. L'effet positif de l'addition de NaOH est plus prononcé aux débits élevés. Pour un débit de 10 mL/min et un temps de sonolyse de 2 heures, une solution composée de 0,1 M de NaOH a permis de restaurer la capacité totale de CAG.
- La présence d'alcool éthylique augmente considérablement les vitesses de désorption.
- L'ajout d'un mélange composé d'hydroxyde de sodium et d'éthanol améliore significativement les cinétiques de désorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hamdaoui O. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [2] US. Environmental Protection Agency. Code of federal regulations. Title 40: protection of the environment. Part 423. Appendix a. Environmental Protection Agency, U. S. Gov. Print. Office, Washington, D. C.
- [3] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Suptilb J., Fachinger C. Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 106, 153-161, 2005.
- [4] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Tifouti L., Pétrier C., Effects of ultrasound on adsorption-desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 109-114, 2003.
- [5] Hamdaoui O., Djeribi R., Naffrechoux E., Desorption of Metal Ions from Activated Carbon in the Presence of Ultrasound, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 4737-4744, 2005.
- [6] Hamdaoui O., Saoudi F. Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 69-76, 2011.
- [7] Hamdaoui O., Naffrechoux E. An Investigation of the Mechanisms of Ultrasonically Enhanced Desorption, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 53, 363-373, 2007.
- [8] Hamdaoui O., Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound, *Desalination* 271, 279-286, 2011.
- [9] Nouri L., Hamdaoui O., Ultrasonication-assisted sorption of cadmium from aqueous phase by wheat bran, *The Journal of Physical Chemistry A* 111, 8456-8463, 2007.
- [10] Hamdaoui O., Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent, *Chemical Engineering and Processing* 48, 1157-1166, 2009.
- [11] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 15-22, 2009.

[12] Hamdaoui O., Chiha M., Naffrechoux E., Ultrasound-assisted removal of malachite green from aqueous solution by dead pine needles, *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 799-807, 2008.

[13] Adewuyi Y.G., *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 4681-4715, 2001.

CHAPITRE VI

RÉGÉNÉRATION DE CAG DANS UN RÉACTEUR CONTINU ET DÉGRADATION DU 4-CHLOROPHÉNOL DÉSORBÉ

INTRODUCTION

Avec le développement des sociétés ces derniers siècles, la consommation et les besoins en eau douce augmentent rapidement. Le manque d'eau se fait déjà ressentir dans plusieurs pays : environ 2 milliards de personnes sont touchées par le manque d'eau et 1,1 milliards n'ont pas suffisamment d'eau potable [1]. Les raisons à cela sont : la croissance de la population mondiale, la quantité limitée en eau douce dans la nature, la répartition non régulière de l'eau douce sur la terre et surtout la pollution et la dégradation progressives des ressources en eau douce ces derniers temps. Le rejet volontaire ou accidentel de composés chimiques dans l'environnement est une cause importante de pollution des eaux naturelles. L'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement (USEPA) a publié une liste de 129 produits considérés comme polluants toxiques et difficilement biodégradables [2]. Sur cette liste figurent les chlorophénols. Compte tenu de la toxicité de ces substances et de celle de leurs sous-produits, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux. La mise au point de procédés efficaces de traitement de ces effluents a fait et fait encore l'objet d'un nombre considérable de recherches. Actuellement, les progrès les plus récents dans le traitement des eaux ont été faits dans les procédés d'oxydation avancés (POA) qui apparaissent comme des techniques plus performantes pour la destruction des polluants organiques bioréfractaires [3]. Plusieurs auteurs ont utilisé les ultrasons pour l'amélioration des traitements et plus particulièrement les traitements d'oxydation avancés. Les principaux travaux dans la littérature font référence aux couplages ultrasons/UV et ultrasons/TiO₂/UV.

Les procédés photochimiques de traitement de l'eau sont basés sur l'activation de molécules réactives comme l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène ou la décomposition des molécules d'eau pour générer les radicaux hydroxyles [4].

Plusieurs auteurs ont étudié l'oxydation des composés phénoliques en solution aqueuse par les irradiations ultrasonores et ultraviolettes [5-46]. Hamdaoui et al [47] ont constaté que

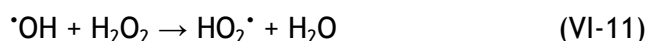
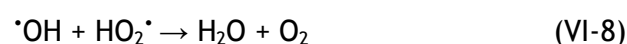
la dégradation du 4-chlorophénol est plus rapide par le procédé US/UV que par les procédés tels que l'irradiation UV seule et les ultrasons à 516 kHz.

Une réaction photochimique ne peut se réaliser que si la molécule absorbe dans le domaine des longueurs d'onde concerné par le spectre auquel elle est soumise, ce qui rend les réactions photochimiques très sélectives [4].

L'état excité d'une molécule M ayant absorbée des rayons lumineux est directement mis en jeu dans les réactions photochimiques. Les photoproduits sont formés directement via l'état excité ou par réaction entre cet état excité et d'autres molécules M' (solvant, molécule initiale, ...).



La photolyse directe de l'eau permet la génération de radicaux hydroxyles. En présence d'oxygène moléculaire, Zimina et al. [48] suggèrent les réactions suivantes :



Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, la dégradation sonochimique, photochimique et photosonochimique du 4-chlorophénol dans l'eau est examinée. Dans la seconde partie, un système combinant simultanément la désorption et la dégradation est mis au point dans le but de régénérer le CAG et de dégrader le 4-CP désorbé.

VI.1.DEGRADATION DU 4-CHLOROPHENOL

VI.1.1.MATÉRIEL ET MÉTHODES

Toutes les expérimentations de dégradation sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Le traitement d'un volume de 200 mL d'une solution aqueuse de 4-chlorophénol à 50 mg/L est réalisé à 25°C. La concentration de 4-chlorophénol est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Lightwave II) à 280 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optiques sont utilisées.

VI.1.1.1. DÉGRADATION SONOCHIMIQUE

L'appareillage utilisé est un réacteur à double enveloppe en verre. Les irradiations ultrasonores sont introduites au fond de la solution par une céramique piézo-électrique opérant à une fréquence de 600 kHz. La température dans le réacteur est maintenue constante par circulation d'eau dans la double enveloppe. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur est déterminée par la méthode calorimétrique.

La Figure VI-1 présente un schéma simplifié du réacteur employé. Les prises d'échantillons pour l'analyse des produits en solutions sont réalisées par pipetage d'une aliquote de solution pendant des intervalles de temps bien définis.

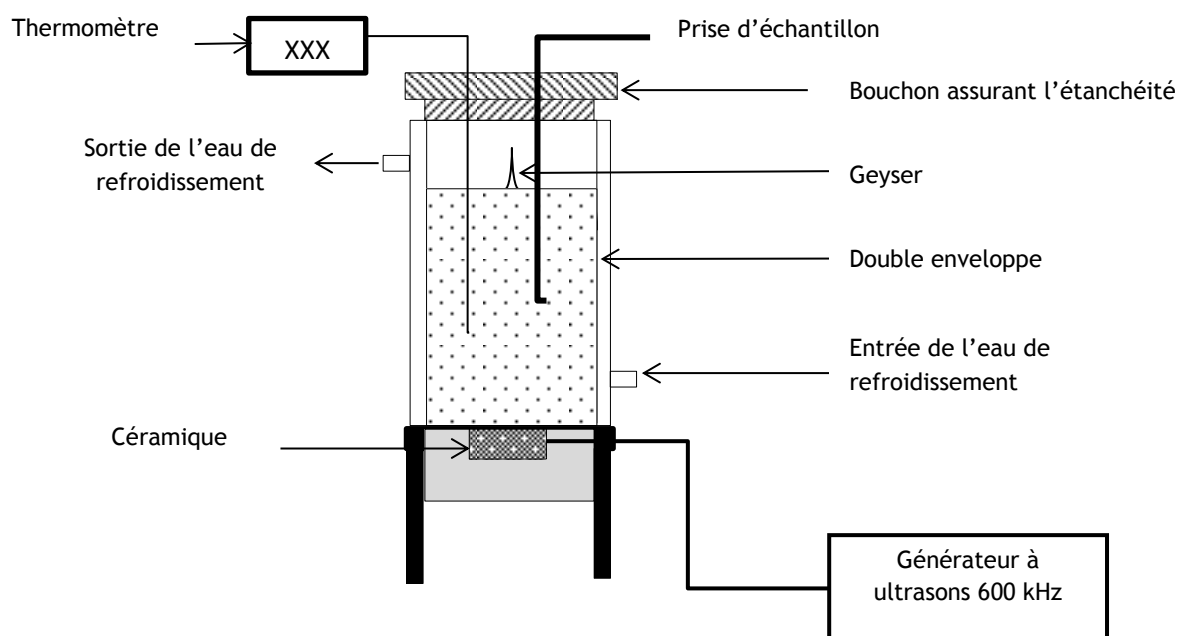


Figure VI-1 : Schéma du réacteur sonochimique.

VI.1.1.2. DÉGRADATION PHOTOCHEMIQUE

La dégradation photochimique de 4-CP est réalisée dans un réacteur cylindrique muni d'une double enveloppe pour assurer la circulation de l'eau de refroidissement. Les irradiations ultraviolettes sont émises par une lampe à vapeur de mercure de basse pression (254 nm) (Figure VI-2).

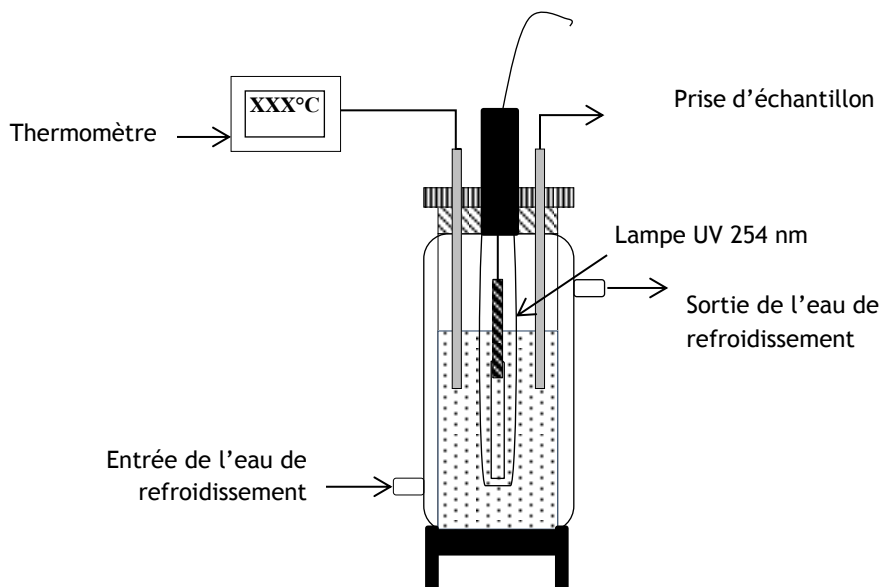


Figure VI-2 : Schéma du réacteur photochimique.

IV.1.1.3. DEGRADATION PHOTOSONOCHIMIQUE

Le réacteur ultrasonore opérant à 600 kHz est équipé d'une lampe UV pour former le réacteur US-UV (Figure IV-3) combinant les irradiations ultrasonore et ultraviolette. Les irradiations ultraviolettes sont fournies par une lampe à vapeur de mercure de basse pression émettant à 254 nm (Figure VI-3).

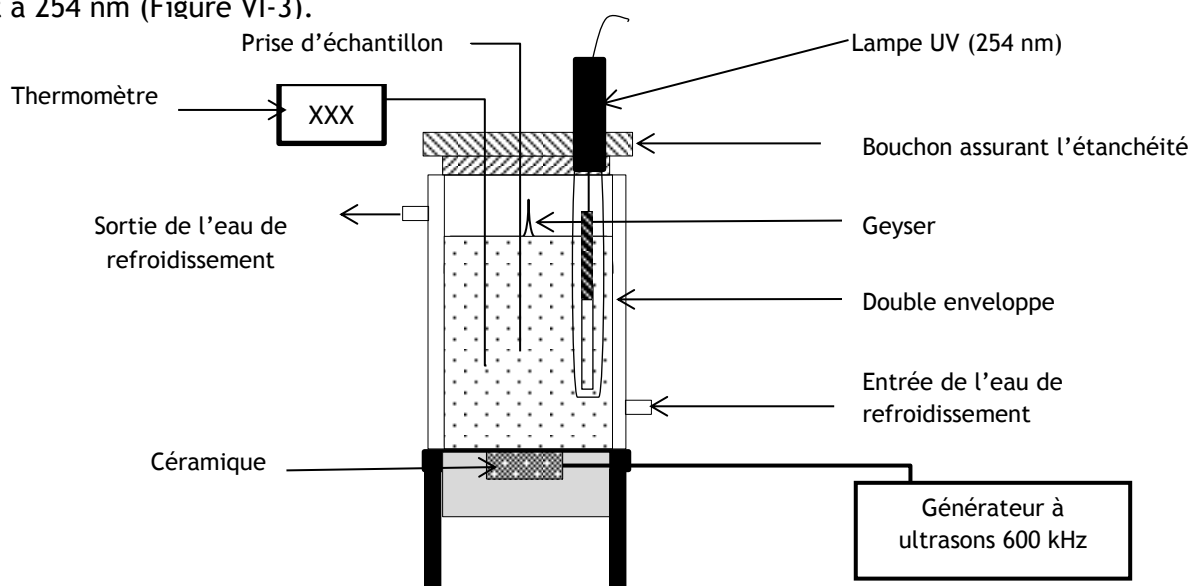


Figure VI-3 : Schéma du réacteur photosonochimique.

VI.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

VI.2.1. SONOLYSE

La spectrophotométrie UV est employée pour suivre l'évolution de la dégradation ultrasonore d'une solution aqueuse de 4-chlorophénol. La Figure VI-4 montre l'évolution de la forme du spectre de dégradation en fonction du temps de sonication à une fréquence de 600 kHz et une puissance acoustique de 26,3 W.

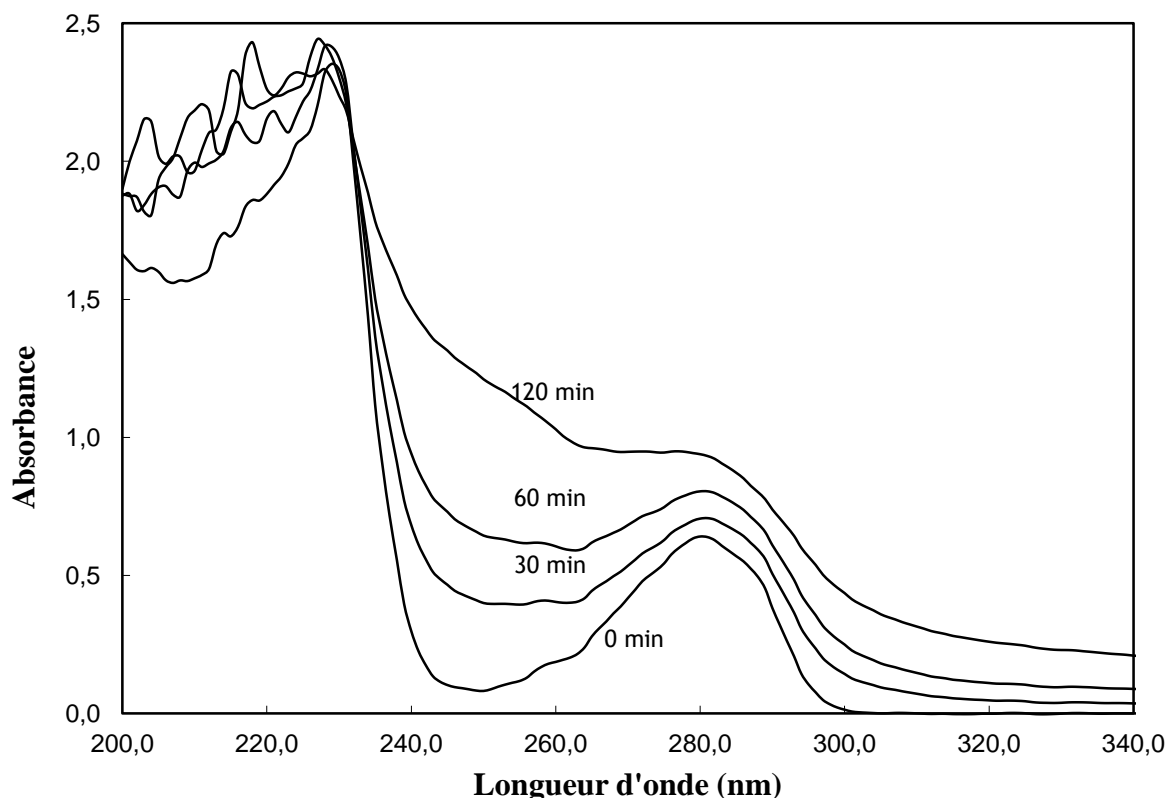


Figure V-4 : Changements dans le spectre UV du 4-chlorophénol durant la sonication à 600 kHz.

(Conditions : Volume = 200 mL ; C_0 = 50 mg/L ; Température = 25 °C).

D'après la Figure V-4, l'absorption à 280 nm augmente durant la phase initiale de sonication montrant la formation d'intermédiaires aromatiques, alors que la concentration en 4-chlorophénol diminue (diminution de l'absorbance nette à 280 nm). Ces intermédiaires sont à leur tour dégradés par l'ouverture du noyau aromatique caractérisée par la diminution de l'absorbance. Enfin, la bande d'absorption à 280 nm, transition $\pi-\pi^*$ du 4-chlorophénol en solution aqueuse, est absente dans le spectre UV de la solution oxydée. Cette dernière est caractérisée par une forte absorbance au-dessous de 235 nm (transition $n-\pi^*$) correspondant à

la formation d'ions nitrates et d'acides organiques (formique et/ou oxalique) comme produits finaux de dégradation [4].

VI.2.2.PHOTOLYSE

L'évolution du spectre UV-Visible d'une solution de 4-CP (50 mg/L) irradiée à 254 nm en fonction du temps d'irradiation est présentée sur la Figure VI-5.

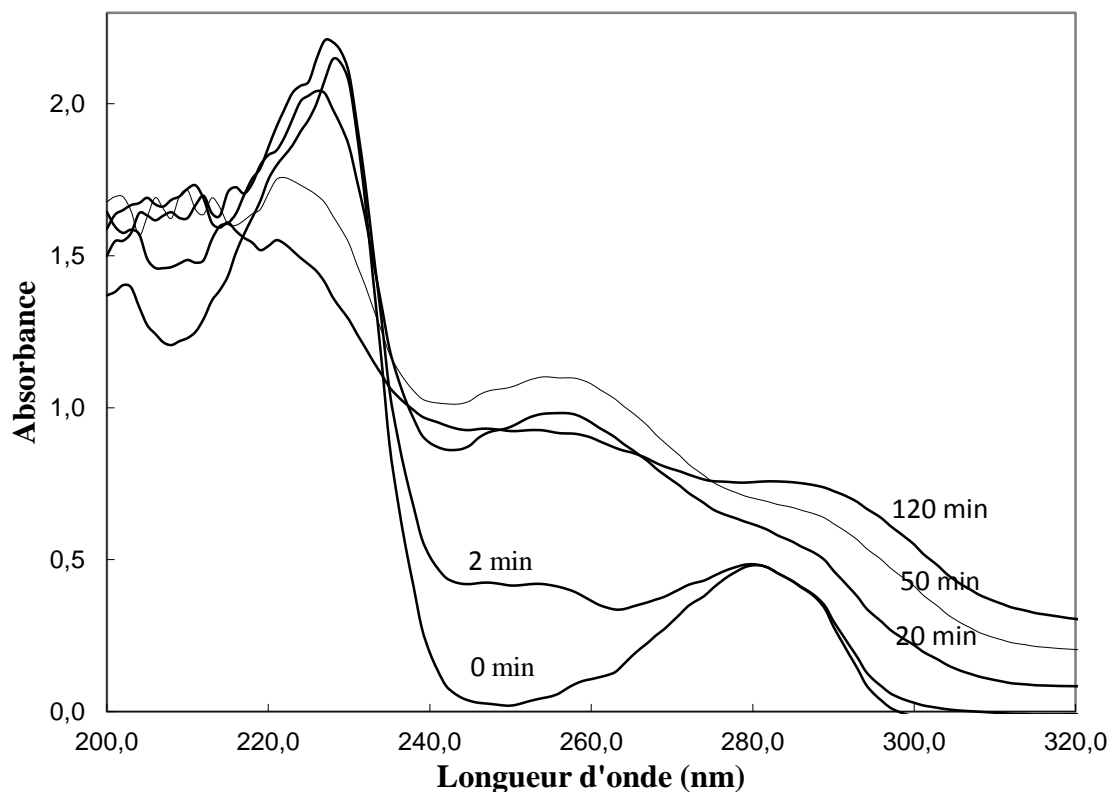


Figure VI-5 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de 4-CP au cours de la photolyse directe

(Conditions: Volume = 200 mL ; C_0 = 50 mg/L ; Température = 25 °C).

L'examen de la Figure VI-5 montre une augmentation de l'absorbance de la bande principale située à 280 nm, alors que la concentration de 4-CP diminue. Ceci signifie que le polluant organique est en train de se dégrader et qu'il se forme d'autres produits qui absorbent à des longueurs d'onde très voisines de celle de 4-CP.

La disparition progressive de 4-CP s'accompagne de la formation de photoproduits aromatiques dès la deuxième minute d'irradiation UV. Les concentrations de ces derniers augmentent jusqu'à atteindre un état stationnaire avant de subir une dégradation à leur tour.

Ces intermédiaires existent encore dans le milieu réactionnel après la disparition totale de 4-CP.

Après 2 minutes d'irradiation, une nouvelle bande apparaît à 259 nm. Cette bande peut être attribuée à la formation de *p*-quinone ($\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$) [49].

Après 50 minutes d'irradiation, une nouvelle bande est formée à 290 nm. Cette bande est due à la formation d'hydroquinone [50].

Svetlichnyi et al. [51] ont étudié la dégradation de 4-CP par excitation laser. Ils affirment que l'augmentation de la vitesse de dégradation de 4-CP résulte de la présence d'un atome de chlore dans la position para du cycle aromatique, ce qui prouve que la première étape de la photoréaction de 4-CP est la rupture de la liaison C-Cl.

VI.2.3. PHOTOSONOLYSE

La dégradation photosonochimique d'une solution de 50 mg/L de 4-chlorophénol est étudiée à une fréquence de 600 kHz et 26,3 W et en utilisant une lampe UV émettant à 254 nm. La Figure VI-6 montre l'évolution de la forme du spectre en fonction du temps de traitement.

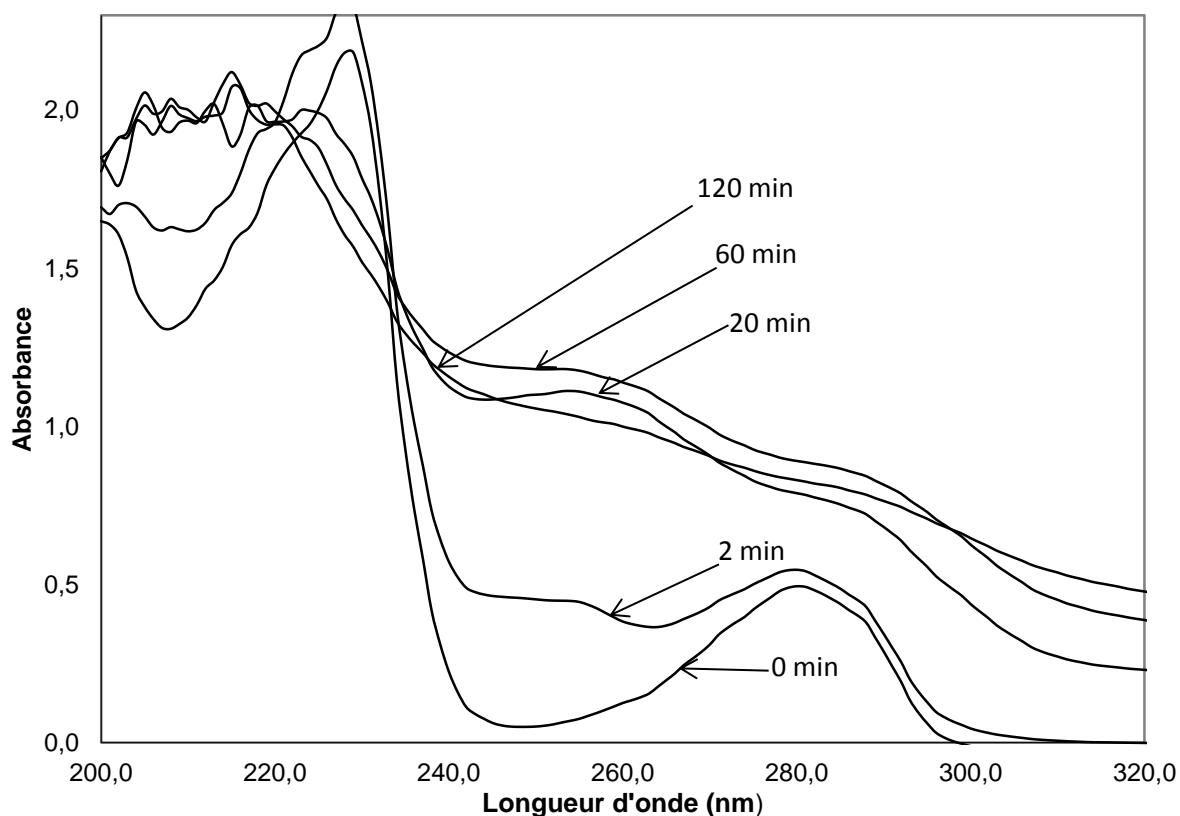


Figure VI-6 : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution de 4-CP durant la photosonolyse. (Conditions : Volume = 200 mL ; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; Température = 25 °C).

Les résultats illustrés sur la Figure VI-6 montrent une augmentation de l'absorbance de la bande principale située à 280 nm, alors que la concentration du 4-chlorophénol diminue. Ceci indique que le polluant organique est en train de se dégrader et qu'il se forme d'autres produits qui absorbent à des longueurs d'onde très voisines de celle de 4-CP.

Après 2 minutes d'irradiation, une nouvelle bande apparaît au voisinage de 259 nm. Cette bande peut être attribuée à la formation de *p*-quinone ($\lambda_{\text{max}} = 259 \text{ nm}$) [49].

Après 20 min d'irradiation, une nouvelle bande est formée à 290 nm. Cette bande est due à la formation d'hydroquinone [50].

La concentration des sous-produits de dégradation augmentent jusqu'à atteindre un état stationnaire avant de subir une dégradation à leurs tour. Ce qui est traduit par la disparition de leurs bandes caractéristiques après 120 min de traitement photosonochimique.

VI.3. RÉGÉNÉRATION DE CAG DANS UN RÉACTEUR CONTINU ET DÉGRADATION DE 4-CP DÉSORBÉ

Après avoir étudié la dégradation du 4-chlorophénol par les trois procédés US, UV et US-UV, la régénération du charbon actif en grain saturée par les molécules de ce polluant organique dans un système combinant simultanément la désorption et la dégradation est examinée. Le montage expérimental utilisé pour la réalisation de ces expérimentations est présenté sur la Figure IV-7.

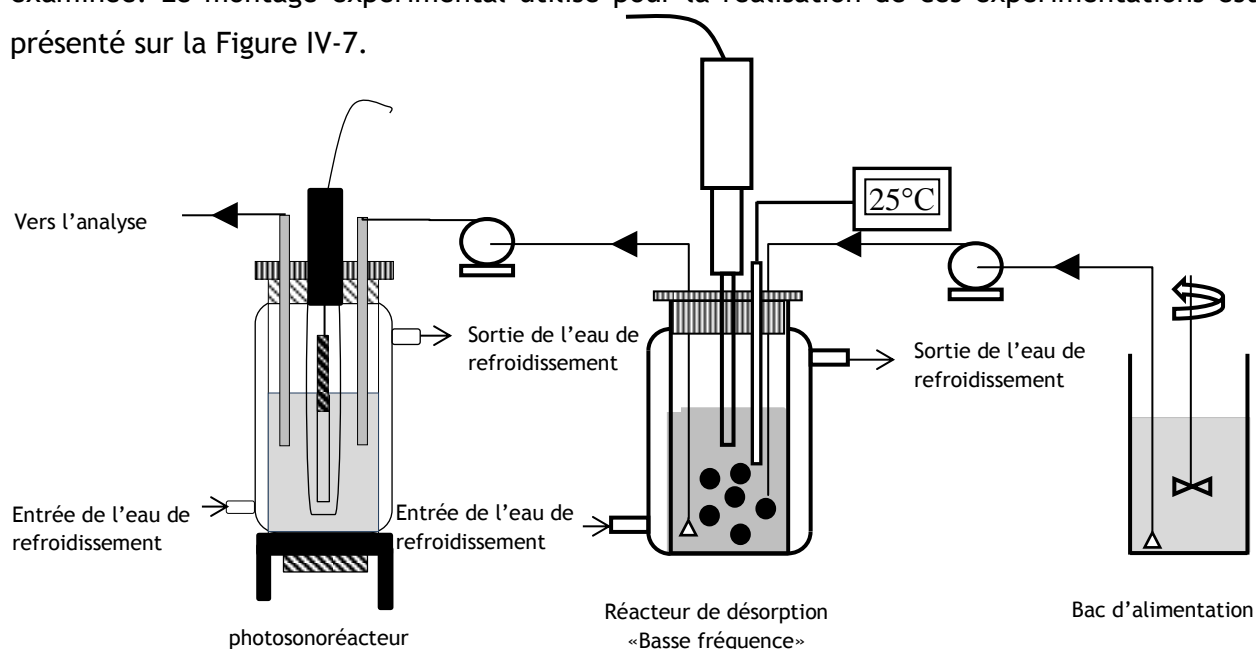


Figure VI-7 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la réalisation des expériences de désorption-dégradation.

La circulation de la solution de régénération entre le réacteur de désorption opérant à 20 kHz et le réacteur de dégradation combinant les irradiations ultrasonore (600 kHz et 26,3 W) et ultraviolette (254 nm) est assurée par une pompe péristaltique commercialisé par Kerlabo. La température est maintenue constante pendant toute la durée de traitement par la circulation d'eau dans la double enveloppe. Le volume de la solution régénérante dans le réacteur est maintenu toujours constant (100 mL) à l'aide d'une pompe péristaltique qui assure l'écoulement de la solution de régénération du réacteur de désorption vers le réacteur de dégradation. Les molécules de 4-CP désorbée de la surface de CAG dans le réacteur de basse fréquence (20 kHz) vont subir une dégradation par trois procédés : sonolyse, photolyse et photosonolyse.

Les expérimentations de désorption-dégradation sont réalisées en utilisant une masse de CAG de 0,2 g. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps à la sortie du réacteur de dégradation. La mesure de la concentration en polluant en solution au cours de l'expérience est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

La régénération de CAG dans le système continu de désorption-dégradation est examinée pour trois débits volumiques : 3, 5 et 10 mL/min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure VI-8.

L'examen de la Figure IV-8 montre que, pour les trois débits étudiés, un pourcentage de dégradation de 100 % est atteint après 120 min de traitement photosonochimique. Les pourcentages de dégradation obtenus après 120 min de sonolyse sont de 84,5, 50 et 42,8 % pour des débits de 5, 10 et 20 mL/min respectivement. Les pourcentages de dégradation obtenus par photolyse après 120 min de traitement sont de 98,6, 88,8 et 79,5 % pour, respectivement, des débits de 5, 10 et 20 mL/min. Pour la sonolyse et la photolyse, La destruction des molécules du polluant désorbées diminue avec l'augmentation du débit. Ceci est dû aux quantités importantes de 4-CP désorbé à des débits élevés.

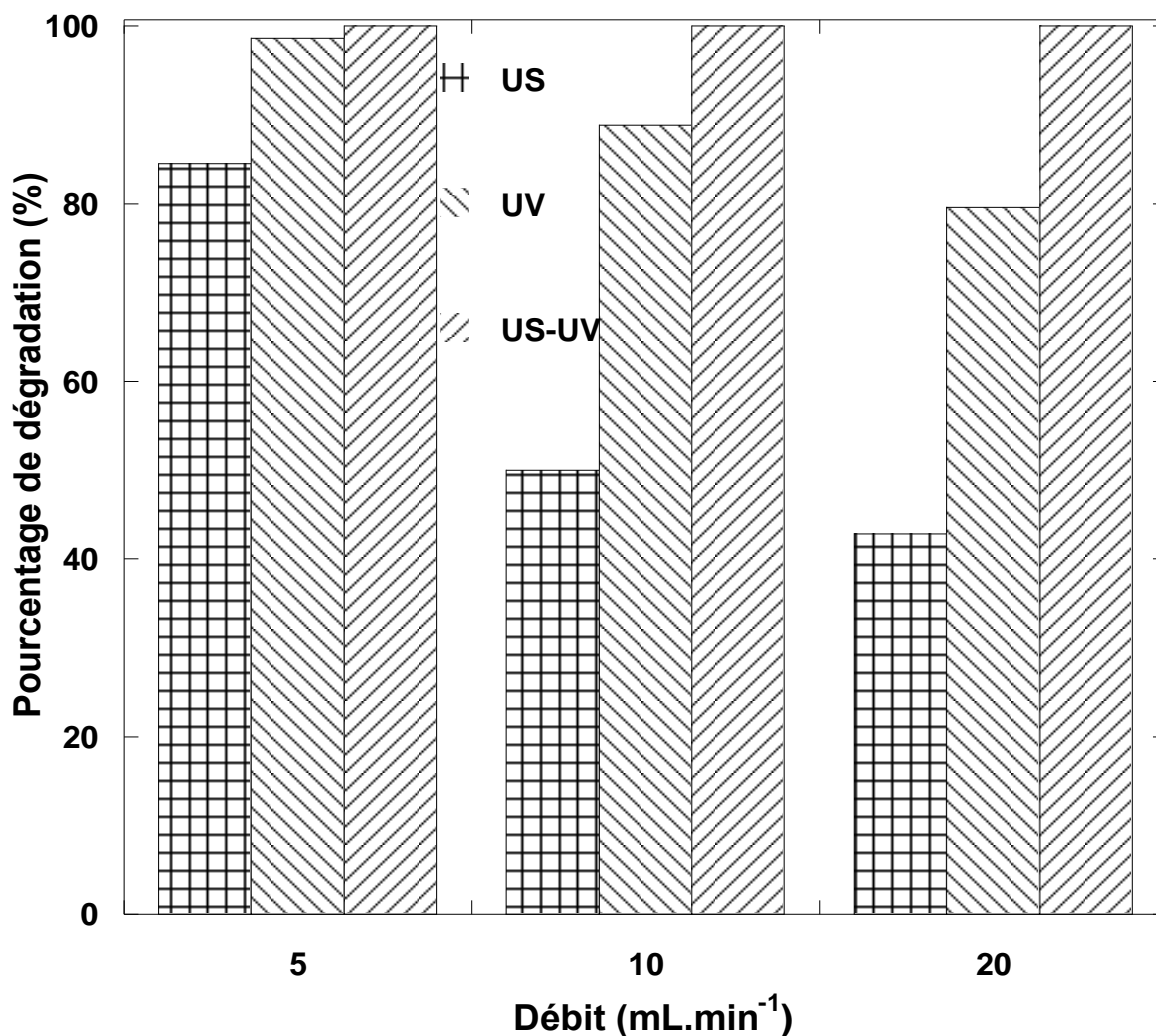


Figure IV-8 : Effet du débit sur la dégradation de 4-CP désorbé par sonolyse, photolyse et photosonolyse.

[Conditions : Température : 25 °C, masse d'adsorbant : 0,2 g, charge de CAG : 300 mg/g, débit : 5-20 mL/min, temps de sonolyse : 120 min ; sonoréacteur de désorption : (v : 100 mL, f : 20 kHz, p : 14 W) ; sonoréacteur de dégradation : (v : 200 mL, f : 600 kHz, p : 26,3 W)].

Conclusion

Dans ce chapitre, la dégradation de 4-CP par trois procédés innovants d'oxydation a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que les solutions aqueuses de 4-CP peuvent être dégradées par les procédés d'oxydation appliqués dans cette étude. Le procédé combinant les ultrasons et les irradiations ultraviolettes est le plus efficace. Ce procédé a permis de dégrader complètement cette molécule organique. La régénération de CAG dans un système de désorption-dégradation continu est une technique très prometteuse et assure simultanément la régénération totale de CAG et l'élimination complète du polluant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Roques H., Chemical Water treatment, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [2] Greenpeace Report, The Effects of Organochlorines on Aquatic Ecosystems, Greenpeace International (Publ.), September 1992.
- [3] Francony A., Pétrier C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequency: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 577-582, 1997.
- [4] Hamdaoui O. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons, Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [5] Pétrier C., Lamy M. F., Francony A., Benhacene A., David B., Renaudin V., Gondrexon N. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparaison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *The Journal of Physical Chemistry*. 98, 10514-10520, 1994.
- [6] Hoffman M. R., Hua I., Höchemer R. Applications of ultrasound irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 3, 163, 1996.
- [7] Nagata Y., Nakagawa M., Okuno H., Mizukoshi Y., Yim B., Maeda Y. Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 115-120, 2000.
- [8] Lin J.G., Ma Y.S. Magnitude of effect of reaction parameters on 2-chlorophenol decomposition by ultrasonic process. *Journal of Hazardous Materials B66*, 291-305, 1999.
- [9] Shirgaonkar I.Z., Pandit A.B. Sonophotochemical Destruction of Aqueous Solution of 2,4,6 Trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 53-61, 1998.
- [10] Goskonda S., Catallo W.J., Junk T. Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants. *Waste Management* 22, 351-356, 2002.
- [11] Pandit A.B., Gogate P.R., Mujumdar S. Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in the presence of TiO₂ catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 227-231, 2001.
- [12] Hao H., Chen Y., Wu M., Wang H., Yin Y., Lu Z. Sonochemistry of degrading pchlorophenol in water by high frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 43-46, 2004.
- [13] Teo K.C., Xu Y., Yang C. Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 241-246, 2001.

- [14] Berlan J., Trabelsi F., Delmas H., Wilhelm A.M., Pettrignani J.F. Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 1, S97-S102, 1992.
- [15] Pétrier C., Micolie M., Merlin G., Luche J.M., Reverdy G. Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound. *Environmental Science & Technology* 26, 1639-1642, 1992.
- [16] Ku Y., Chen K.Y., Lee K.C. Ultrasonic destruction of 2-chlorophenol in aqueous solution. *Water Research* 31, 929-935, 1997.
- [17] Jiang Y. Caractérisation de la dégradation sonochimique de polluants aromatiques. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1998.
- [18] Commenges-Bernole N. Pré et post-oxydation d'effluent industriels par des ultrasons à haute fréquence. Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2001.
- [19] Gonze E. Contribution au développement industriel de réacteurs à ultrasons de haute fréquence. Application à l'oxydation de polluants organiques. Association de systèmes émetteurs. Conception et modélisation. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1996.
- [20] Trabelsi F. Les ultrasons de haute fréquence : étude d'un réacteur, application à la dégradation de composés organiques par sonochimie et sonoélectrochimie. Thèse de doctorat, INP Toulouse, 1995.
- [21] Gondrexon N. Étude d'un nouveau concept de réacteur ultrasonore continu : application à la décomposition de polluants organiques en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1994.
- [22] Papadaki M., Emery R.J., Abu-Hassan M.O., Diaz-Bustos A., Metcalfe I.S., Mantzavinos D. Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents. *Separation and Purification Technology* 34, 35-42, 2004.
- [23] Gonze E., Commenges N., Gonthier Y., Bernis A. High frequency ultrasound as a pre- or a post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. *Chemical Engineering Journal* 92, 215-225, 2003.
- [24] Visscher A., Van Langenhove H. Sonochemistry of organic compounds in homogeneous aqueous oxidising systems. *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 87-92, 1998.
- [25] Mrowetz M., Pirola C., Selli E. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 247-254, 2003.

- [26] Pétrier C., David B., Laguian S. Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: preliminary results. *Chemosphere* 32, 1709-1718, 1996.
- [27] Gondrexon N., Renaudin V., Petrier C., Boldo P., Bernis A., Gonthier Y. Degradation of pentachlorophenol aqueous solutions using a continuous flow ultrasonic reactor: experimental performance and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 125-131, 1999.
- [28] Roig B., Gonzalez C., Thomas O. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 59, 303-307, 2003.
- [29] Durand A.P., Brown R.G., Worrall D., Wilkinson F. A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 96, 35-43, 1996.
- [30] Al Momani F., Sans C., Esplugas S. A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Hazardous Materials* 2004
- [31] Matos J., Laine J., Herrmann J.-M. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by uv-irradiated titania. *Journal of Catalysis* 200, 10-20, 2001.
- [32] Benitez J.F., Acero J.L., Real F.J., Garcia J. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol. *Chemosphere* 51, 651-662, 2003.
- [33] Benitez J.F., Beltran-Heredia J., Acero J.L., Rubio F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 41, 1271-1277, 2000.
- [34] Chun H., Yizhong W., Hongxiao T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* 41, 1205-1209, 2000.
- [35] Kuo W.S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. *Chemosphere*. 39, 1853-1860, 1999.
- [36] Baum G., Oppenlander T. Vacuum - uv - oxidation of chloroorganic compounds in an excimer flow through photoreactor. *Chemosphere* 30, 1781-1790, 1995.
- [37] Ilisz I., Dombi A., Mogyorosi K., Farkas A., Déknay I. Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 247-256, 2002.

- [38] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034-1042, 2002.
- [39] Ghaly M.Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management* 21, 41-47, 2001.
- [40] Pera-Titus M., García-Molina V., Banos M.A., Giménez J., Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004.
- [41] Gogate P.R., Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I' oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551, 2004.
- [42] Alnaizy R., Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research* 4, 233-244, 2000.
- [43] Shirgaonkar I.Z., Pandit A.B. Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* 5, 53-61, 1998.
- [44] Davydov L., Reddy E.P., France P., Smirniotis P.G. Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders. *Applied Catalysis B: Environmental* 32, 95-105, 2001.
- [45] Wu C., Liu X., Wei D., Fan J., Wang L. Photosonochemical degradation of phenol in water. *Water Research* 35, 3927-3933, 2001.
- [46] Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 255-259, 2000.
- [47] Hamdaoui O., Naffrechoux E., Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 981-987, 2000.
- [48] imina G.M., Zaitsev N.K., Krasnyi D.V., Karasev A.L., Vannikov A.V. Photochemical degradation of aqueous solution of organic dyes under exposure to vacuum ultraviolet radiation. *High Energy Chemistry* 34, 376-379, 2000.
- [49] Teo K.C., Xu Y., Yang C. Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry* 8, 241-246, 2001.

[50] Jiang Y. Caractérisation de la dégradation sonochimique de polluants aromatiques. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 1998.

[51] Svetlichnyi V.A., Chaikovskaya O.N., Bazyl. O.K., Kuznetsova. R.T, Sokolova. I.V., Kopylova. T.N., Meshalkin. Y.P., Photolysis of phenol and para-chlorophenol by UV laser excitation, High Energy Chemistry 35, 288-294, 2001.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était d'une part d'étudier la désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en grain dans trois types de réacteur : fermé, en circuit fermé et continu, et d'autre part, de développer un système continu de désorption-dégradation dans le but de régénérer le charbon actif et de dégrader le polluant désorbé simultanément.

Les principales caractéristiques du charbon actif en grain Sigma-Aldrich utilisé dans cette étude ont été déterminées. L'observation de la surface du matériau par microscope électronique à balayage ne révèle ni de macroporosité ni de grande mésoporosité. Aussi, la production des espèces oxydantes par les ondes ultrasonores de basse fréquence a été déterminée par la dosimétrie KI et la production de H_2O_2 . Les deux méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes pendant la sonolyse à 20 kHz. L'influence de l'addition de CCl_4 et de particules de sable sur l'efficacité sonochimique a été examinée. De plus, la dégradation d'un colorant azoïque "Acid Orange 10" par ultrasons de basse fréquence a été évaluée. Les résultats obtenus montrent que :

- L'addition de CCl_4 et de particules de sable au mélange réactionnelle améliore la production des ions triiodure.
- Une faible production de peroxyde d'hydrogène a été observée pour les deux puissances acoustiques 14 et 24 W.
- La présence de particule de sable améliore sensiblement la vitesse de dégradation de l'Acid Orange 10. L'ajout de CCl_4 améliore significativement la destruction de ce colorant.

Les effets des ultrasons de basse fréquence sur la désorption du 4-chlorophénol de la surface du charbon actif en grain Sigma-Aldrich dans trois types de réacteurs, fermé, en circuit fermé et continu, sont étudiés.

La désorption de 4-CP de la surface de l'adsorbant par sonication est liée aux effets physiques des ultrasons et à la cavitation, qui donnent lieu à une forte convection dans le milieu à travers divers phénomènes physiques, qui sont des processus dynamiques à l'échelle microscopique (ondes de choc, microjets et microagitation). La quantité de 4-CP désorbée augmente avec la diminution de la masse de CAG introduite. Ceci est expliqué par le gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution de désorption.

L'étude de la régénération menée dans le réacteur fermé a permis de dégager plusieurs résultats concernant les cinétiques de désorption de 4-CP :

- L'utilisation des ultrasons en mode pulsé n'a pas un effet positif sur la désorption.

- Pour les trois puissances acoustiques examinées, la plus basse est la plus efficace.
- La présence de NaCl dans la solution de régénération peut interférer avec l'introduction des ultrasons dans le système de désorption et par conséquent elle peut réduire les effets physiques des ultrasons.
- La quantité de polluant désorbée augmente avec l'élévation de la température, l'injection d'air en continu et l'addition d'hydroxyde de sodium et/ou d'éthanol au système de régénération.

La désorption de 4-CP de la surface de CAG dans le réacteur en circuit fermé s'est avérée une technique prometteuse. Les résultats obtenus montrent que :

- La quantité de 4-CP désorbée augmente avec la diminution de la masse de CAG introduite dans le réacteur. Ceci peut être expliqué par le gradient de concentration du soluté entre la surface de l'adsorbant et la solution de régénération
- L'augmentation du débit assure un gradient de concentration élevé et favorise la désorption.
- L'augmentation du volume total de la solution de régénération entraîne une amélioration de la quantité de polluant désorbée.
- L'addition d'hydroxyde de sodium et/ou d'éthanol améliore significativement la désorption.
- La quantité de 4-CP désorbée en présence de NaOH dans le réacteur en circuit fermé est 5 fois plus importante que celle obtenue par simple sonication.
- La quantité désorbée en utilisant une solution de régénération composée de 30 % et 60 % (v/v) d'éthanol est respectivement 5 fois et 9 fois plus élevée que celle obtenue par la régénération sonolytique seule.

La régénération du charbon actif en grain Sigma-Aldrich saturé par du 4-chlorophénol a également été examinée dans un réacteur ultrasonore continu. Les résultats obtenus montrent que la désorption diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite dans le réacteur et de la puissance des ultrasons. L'augmentation du débit de la solution de régénération entraîne l'amélioration de la désorption. L'augmentation de la température peut évidemment favoriser la rupture des liaisons entre le polluant et le charbon actif et accélère les phénomènes de diffusion, et donc favorise la désorption.

La dégradation sonochimique, photochimique et photosonochimique du polluant organique (4-chlorophénol) a été examinée. Les résultats obtenus montrent que :

- La dégradation du 4-chlorophénol par les trois procédés avancés d'oxydation engendre la formation de sous-produits de dégradation.
- Le procédé combinant les irradiations ultrasonore et ultraviolette est le plus efficace.

Enfin, après avoir accumulé des informations sur la régénération sonochimique de CAG, des études menées dans un système continu de désorption-dégradation sonochimique, photochimique et photosonochimique du 4-chlorophénol désorbé ont été conduites. Les résultats obtenus montrent que :

- Le pourcentage de dégradation du polluant organique diminue avec l'augmentation du débit volumique. Ceci est dû aux quantités importantes de 4-CP désorbées aux débits élevés.
- Cette technique de traitement assure une régénération totale de CAG et une élimination complète du polluant désorbé.

Cette étude a généré dans trois configurations différentes de réacteur sonochimique un certain nombre de données de désorption du 4-chlorophénol de la surface des grains de charbon activé. Elle a également montré que la désorption par ultrasons est une méthode très prometteuse et peut être une technique alternative aux méthodes classiques de régénération. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans certains domaines :

- Optimiser la fréquence et la puissance des ultrasons,
- Étudier les effets des irradiations ultrasonore et ultraviolette sur les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif,
- Évaluer le coût énergétique de la régénération par ultrasons,
- Validation d'un test à l'échelle pilote qui applique la nouvelle technique de désorption-dégradation à un adsorbeur employé pour l'élimination des composés organiques.